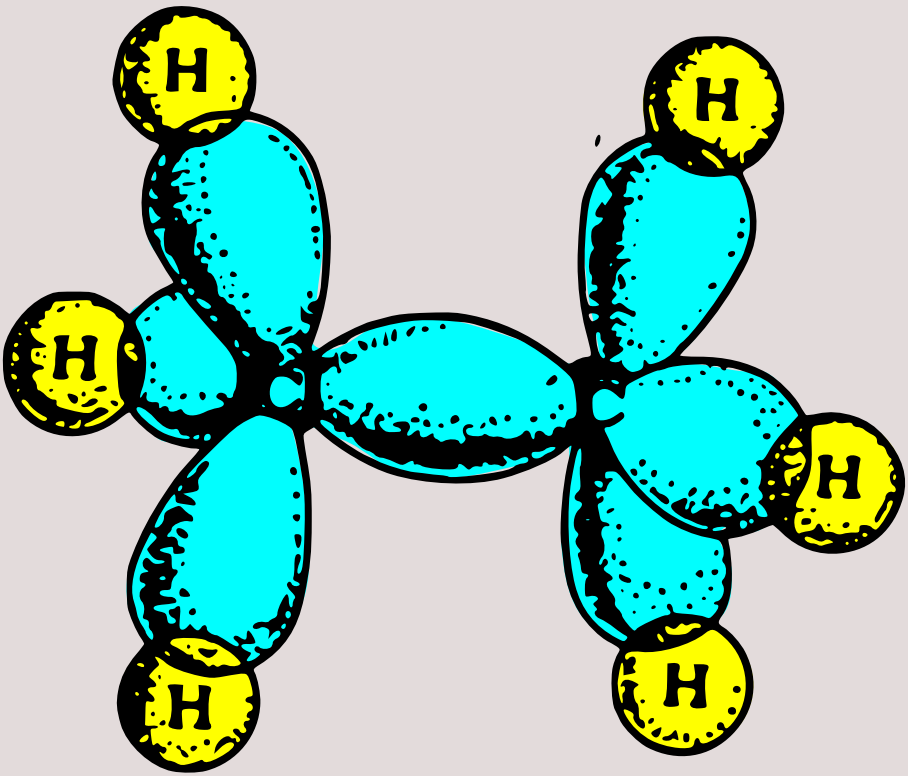
V. Potapov, S. Tatatintchik

CHIMIE ORANIQUE



Éditions Mir Moscou

В. ПОТАПОВ и С. ТАТАРИНЧИК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
МОСКВА

V. POTAPOV ET S. TATARINTCHIK

CHIMIE ORGANIQUE

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe par
E. OUMANSKI

На французском языке

© Издательство «Химия», 1976
© Traduction française Editions Mir 1981

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 13

§ 1. Objet de la chimie organique et sa portée pratique . . . 13
§ 2. Approvisionnement de l'industrie de la synthèse organique en matières premières 14
§ 3. Rôle des chimistes russes dans le développement de la chimie organique 15

Chapitre premier. NOTIONS GÉNÉRALES DE LA CHIMIE ORGANIQUE 18

§ 4. Traits particuliers des composés organiques 18
§ 5. Extraction et analyse des corps organiques 18
§ 6. Isomérie 23
§ 7. Premières idées sur la nature des composés organiques 24
§ 8. Théorie de la structure chimique des composés organiques 26
§ 9. Couche électronique de l'atome 28
§ 10. Etats valents du carbone. Hybridation 32
§ 11. Nature électronique de la liaison chimique 34
§ 12. Caractéristiques des liaisons covalentes et méthodes de leur détermination 37
§ 13. Types des réactions organiques 41
§ 14. Classification des composés organiques 43

PREMIÈRE PARTIE

HYDROCARBURES

Chapitre II. ALCANES 47

§ 15. Série homologue des alcanes. Structure. Isomérie . . . 47
§ 16. Conformations. Modèles moléculaires 51
§ 17. Nomenclature des alcanes 55
§ 18. Les procédés d'obtention des alcanes 57
§ 19. Propriétés physiques et chimiques des alcanes: caractéristiques générales 58
§ 20. Réactions des alcanes 62
§ 21. Etat naturel et applications techniques des alcanes . . 66

Chapitre III. CYCLOALCANES 69

§ 22. Structure des cycloalcanes. Nomenclature. Isomérie. Etat naturel 69
§ 23. Procédés d'obtention 70
§ 24. Stabilité des cycles 70
§ 25. Propriétés physiques et chimiques des cycloalcanes 72

§ 26. Isomérie stérique des dérivés cycliques 75
§ 27. Quelques cycloalcanes 77

Chapitre IV. ALCÈNES 78

§ 28. Structure des alcènes 78
§ 29. Isomérie et nomenclature des alcènes 79
§ 30. Procédés d'obtention des alcènes 81
§ 31. Propriétés physiques et chimiques 84
§ 32. Réactions des alcènes 85
§ 33. Quelques oléfines 94

Chapitre V. ALCYNES 97

§ 34. Structure des alcynes. Isomérie. Nomenclature 97
§ 35. Procédés d'obtention 98
§ 36. Propriétés physiques et chimiques 99
§ 37. Réactions des alcynes 101
§ 38. Acétylène et industrie de la synthèse organique 104

Chapitre VI. HYDROCARBURES DIÉNIQUES 107

§ 39. Isomérie. Nomenclature et classification 107
§ 40. Composés à doubles liaisons conjuguées 108
§ 41. Butadiène, méthylbutadiène (isoprène), cyclopentadiène, propadiène (allène) 112

Chapitre VII. HYDROCARBURES AROMATIQUES 116

Benzène et ses dérivés 116
§ 42. Structure du benzène. Nature de l'état aromatique . . 116
§ 43. Isomérie des dérivés du benzène. Nomenclature des hydrocarbures aromatiques 119
§ 44. Procédés d'obtention des homologues du benzène . . . 122
§ 45. Propriétés physiques du benzène et de ses homologues 124
§ 46. Propriétés chimiques du benzène et de ses homologues 125
§ 47. Substitution électrophile dans le noyau benzénique et effet d'orientation 132
§ 48. Hydrocarbures aromatiques et industrie 134

Composés aromatiques polycycliques 138
§ 49. Hydrocarbures à noyaux enchaînés 138
§ 50. Radicaux libres 139
§ 51. Hydrocarbures à noyaux condensés. Naphtalène 141
§ 52. Anthracène. Phénanthrène 146
§ 53. Hydrocarbures à plusieurs noyaux condensés 149
§ 54. Hydrocarbures comme base de la chimie organique . . 151

Chapitre VIII. PÉTROLE 153

§ 55. Pétrole 153
§ 56. Pétrole comme matière première chimique 155

DEUXIÈME PARTIE

COMPOSÉS À FONCTIONS HOMOGÈNES

Chapitre IX. DÉRIVÉS HALOGÉNÉS 160

§ 57. Isomérie. Nomenclature 160
§ 58. Procédés d'obtention 161
§ 59. Propriétés physiques 162
§ 60. Propriétés chimiques 163
§ 61. Produits organochlorés dans l'industrie 169
§ 62. Dérivés fluorés 172
§ 63. Effet inductif 174

Chapitre X. COMPOSÉS HYDROXYLÉS ET LEURS DÉRIVÉS 176

Alcools monoatomiques 176
§ 64. Isomérie. Nomenclature 176
§ 65. Obtention des alcools 177
§ 66. Propriétés physiques. Associations alcooliques. Liaison hydrogène 178
§ 67. Propriétés chimiques des alcools 181
§ 68. Monoalcools les plus courants 187

Polyalcools ou polyols 191
§ 69. Nomenclature. Propriétés physiques. Quelques représentants 191

Phénols et naphtols 195
§ 70. Phénols. Isomérie. Propriétés physiques 195
§ 71. Procédés d'obtention industrielle des phénols 196
§ 72. Propriétés chimiques des phénols 197
§ 73. Quelques phénols 202
§ 74. Naphtols 204

Ethers. Epoxydes 205
§ 75. Nomenclature. Isomérie. Propriétés physiques des éthers 205
§ 76. Procédés d'obtention des éthers 206
§ 77. Propriétés chimiques des éthers 207
§ 78. Ethers les plus importants 208
§ 79. Epoxydes 210
§ 80. Oxyde d'éthylène dans l'industrie chimique 210

Peroxydes organiques 213
§ 81. Obtention des peroxydes d'alcoyle. Propriétés chimiques 213

Chapitre XI. ALDÉHYDES ET CÉTONES 216

§ 82. Isomérie et nomenclature 216
§ 83. Procédés d'obtention 218
§ 84. Structure du groupe carbonyle. Propriétés physiques des aldéhydes et des cétones 221
§ 85. Propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones . . . 222
§ 86. Termes principaux des aldéhydes et des cétones 236

Composés carbonylés non saturés 241
§ 87. Aldéhydes et cétones conjugués (α, β-insaturés) . . . 241
§ 88. Cétènes 244

Composés dicarbonylés. Chélates 245
§ 89. Propriétés. Quelques représentants 245

Quinones 247
§ 90. Propriétés. Quelques représentants 247

Chapitre XII. ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS 251

Monoacides carboxyliques saturés 251
§ 91. Isomérie. Nomenclature 251
§ 92. Procédés d'obtention 253
§ 93. Propriétés physiques 254
§ 94. Structure du carboxyle. Propriétés chimiques 256
§ 95. Termes principaux des acides saturés 260
§ 96. Savons et détergents 264

Monoacides carboxyliques non saturés 266
§ 97. Isomérie. Procédés d'obtention 266
§ 98. Propriétés physiques et chimiques 267
§ 99. Termes principaux des acides insaturés 269

Diacides carboxyliques 271
§ 100. Nomenclature. Procédés d'obtention. Propriétés physiques 271
§ 101. Propriétés chimiques des diacides 273
§ 102. Termes principaux des diacides 274

Halogénures d'acides carboxyliques 279
§ 103. Nomenclature. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques 279
§ 104. Quelques halogénures d'acide 281

Anhydrides d'acides carboxyliques 282
§ 105. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques 283
§ 106. Quelques anhydrides 283

Peroxydes d'acyle. Peracides 285
§ 107. Procédés d'obtention. Quelques termes 285

Esters d'acides carboxyliques 286
§ 108. Isomérie. Nomenclature. Propriétés physiques des esters 286
§ 109. Procédés d'obtention 287
§ 110. Propriétés chimiques des esters 289
§ 111. Cires 290

Lipides 290
§ 112. Corps gras naturels et leur traitement industriel . . . 290

Amides 295
§ 113. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques 295
§ 114. Quelques amides 297

Nitriles 300
§ 115. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques 300
§ 116. Acrylonitrile dans l'industrie chimique 302

Chapitre XIII. COMPOSÉS SOUFRÉS 305

§ 117. Thiols. Disulfures 305
§ 118. Thioéthers. Sulfoxydes. Sulfones 307
§ 119. Acides sulfoniques. Sulfochlorures 308

Chapitre XIV. COMPOSÉS NITRÉS 312

§ 120. Isomérie. Nomenclature. Structure 312
§ 121. Procédés d'obtention 314
§ 122. Propriétés physiques et chimiques des composés nitrés 316
§ 123. Termes principaux des composés nitrés 321

Chapitre XV. AMINES 323

§ 124. Structure. Isomérie. Nomenclature. Propriétés physiques des amines 323
§ 125. Procédés d'obtention 324
§ 126. Amines comme bases organiques 327
§ 127. Propriétés chimiques des amines 328
§ 128. Principaux termes des amines 332
§ 129. Substitution électrophile dans le noyau aromatique: effets électroniques 338

Chapitre XVI. COMPOSÉS DIAZOÏQUES 342

§ 130. Réaction de diazotation et structure des diazoïques 342
§ 131. Réactions des diazoïques accompagnées d'un dégagement d'azote 344
§ 132. Réactions des diazoïques sans dégagement d'azote . . . 346
§ 133. Termes principaux des diazoïques aliphatiques 349

Chapitre XVII. COMPOSÉS ORGANOÉLÉMENTAIRES 352

§ 134. Caractères généraux des composés organoélémentaires 352
§ 135. Composés organomagnésiens. Composés organiques des métaux alcalins 353
§ 136. Composés organoaluminiques 357
§ 137. Composés organiques des métaux de transition 358
§ 138. Composés organosiliciés 360
§ 139. Composés organophosphorés 362

TROISIÈME PARTIE

COMPOSÉS À FONCTIONS HÉTÉROGÈNES

Chapitre XVIII. ACIDES HALOGÉNÉS. HYDROXYACIDES. ALDÉHYDOACIDES ET CÉTOACIDES 365

Acides halogénés 365
§ 140. Isomérie. Procédés d'obtention. Propriété chimiques 365

Hydroxyacides 369
§ 141. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques des hydroxyacides 369
§ 142. Isomérie optique 371
§ 143. Termes principaux des hydroxyacides 377

Acides polyhydroxybenzoïques. Substances tannantes 379
§ 144. Termes principaux 379

Aldéhydoacides et cétoacides 381
§ 145. Nomenclature. Isomérie. Procédés d'obtention 381
§ 146. Termes principaux des acides cétoniques 381
§ 147. Condensation par estérification 382

§ 148. Tautomérie de l'acétylacétate d'éthyle 384
§ 149. Synthèses à partir de l'acétylacétate d'éthyle 387
§ 150. Tautomérie et double réactivité 388

Chapitre XIX. GLUCIDES 391

§ 151. Classification. Propriétés physiques. Etat des glucides naturel 391
Monosaccharides (oses) 393
§ 152. Structure 393
§ 153. Propriétés chimiques des monosaccharides 400
§ 154. Stéréochimie des monosaccharides 405
Oligosaccharides (oligoholosides) 407
§ 155. Structure et propriétés 407
Polysaccharides (polyholosides) 409
§ 156. Amidon 409
§ 157. Cellulose 411

Chapitre XX. AMINOALCOOLS ET AMINOACIDES 416

Aminoalcools et aminophénols 416
§ 158. Aminoalcools (hydroxyamines) 416
§ 159. Aminophénols 418
Acides aminés 419
§ 160. Propriétés physiques. Préparation 419
§ 161. Propriétés chimiques des aminoacides 422
§ 162. Termes principaux des aminoacides 424

QUATRIÈME PARTIE

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Chapitre XXI. HÉTÉROCYCLES HEXAGONAUX ET PENTAGONAUX. ALCALOÏDES . . . . . .

§ 163. Classification et caractères généraux 426
Hétérocycles hexagonaux à un seul hétéroatome 428
§ 164. Pyridine et ses dérivés 428
§ 165. Quinoléine et ses dérivés 432
Hétérocycles pentagonaux à un seul hétéroatome 434
§ 166. Structure et caractères généraux 434
§ 167. Pyrrole et ses dérivés 435
§ 168. Furanne et ses dérivés 438
§ 169. Thiophène et ses dérivés 441
Hétérocycles à plusieurs hétéroatomes et alcaloïdes 442
§ 170. Hétérocycles à plusieurs hétéroatomes 442
§ 171. Alcaloïdes 442

CINQUIÈME PARTIE

SECTEURS PARTICULIERS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

Chapitre XXII. QUELQUES NOTIONS DE LA CHIMIE BIOORGANIQUE 445

§ 172. Matières protéiques. Acides aminés protéiques 445
§ 173. Structure des matières protéiques 448
§ 174. Utilisation alimentaire et industrielle des matières protéiques 454
§ 175. Acides nucléiques. Structure et propriétés 456
§ 176. Rôle biologique des acides nucléiques 458
§ 177. Enzymes 462
§ 178. Vitamines 463
§ 179. Antibiotiques 465
§ 180. Terpènes 467
§ 181. Stéroïdes 472

Chapitre XXIII. COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES 476

§ 182. Classification. Corrélations entre la structure et les propriétés 476

Composés macromoléculaires polymérisés 477
§ 183. Réactions de polymérisation 477
§ 184. Polyoléfines 479
§ 185. Polymères vinyliques 482
§ 186. Caoutchouc naturel et synthétique 485

Polymères de condensation 491
§ 187. Réactions de polycondensation 491
§ 188. Polyamides 492
§ 189. Polyesters 493
§ 190. Résines phénol-formol (phénoplastes) 494
§ 191. Polymères organosiliciés 496

Chapitre XXIV. MÉTHODES D'ÉTUDE DES CORPS ORGANIQUES 498

§ 192. Détermination de la structure 498
§ 193. Procédés physiques pour la détermination de la structure 500

Conclusion 508

Index 509

INTRODUCTION

§ 1. Objet de la chimie organique et sa portée pratique. On définit généralement la chimie organique comme *chimie des composés carbonés.* Une telle définition soulève immédiatement cette question: que doit-on penser des corps minéraux bien connus, tels que les acides carbonique ou cyanhydrique et leurs sels qui renferment eux aussi du carbone? Il est impossible, en effet, de délimiter nettement la chimie organique et minérale. Néanmoins, la majorité écrasante des composés carbonés est représentée par les corps organiques.

Il existe une autre définition: *la chimie organique est la chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés.* Le sens profond de cette définition sera éclairci par la suite. Ici il suffit de préciser que par *hydrocarbures* on entend les corps organiques les plus simples composés de deux éléments, le carbone et l'hydrogène. Quant à leurs dérivés, il s'agit ordinairement de matières plus complexes qu'on peut obtenir en substituant certains atomes ou groupements d'atomes à l'hydrogène des hydrocarbures.

Le nom de *chimie organique* apparut au début du dernier siècle, lorsqu'on se rendit compte du fait que les matières carbonées constituent la plus grande partie composante des organismes végétaux et animaux.

A ses débuts la chimie organique s'appliqua à étudier les substances se trouvant dans la nature vivante. Mais, petit à petit, on vit croître l'importance des *produits de synthèse organique* — corps obtenus artificiellement et dont beaucoup n'existent pas à l'état naturel. En même temps, dans l'étude des corps naturels on passa des corps simples à des substances de plus en plus complexes en abordant par la suite l'étude des *phénomènes chimiques* servant de base à l'activité vitale. A l'heure actuelle, la chimie organique étudie aussi bien les corps organiques naturels que les produits organiques de synthèse: leurs composition, préparation, propriétés, possibilités applicatives. Pour le faire, on utilise largement, à côté des méthodes purement chimiques — analyse et synthèse — certains procédés physiques.

L'homme préhistorique se servait déjà de corps organiques naturels pour satisfaire ses besoins (denrées alimentaires, bois, peaux). Au fil de millénaires l'humanité apprit à transformer ces

substances organiques naturelles: obtenir des tissus à partir du coton, du poil d'animaux, de la soie ou du lin; tanner les peaux; extraire des plantes certaines substances pharmaceutiques, colorantes ou odorantes; obtenir de la glycérine et des acides gras à partir de la graisse; extraire le sucre de la betterave; vulcaniser le caoutchouc; traîter et transformer le bois, le charbon, le pétrole. La transformation de matières organiques est de nos jours le fait de nombreuses branches de l'industrie légère ou lourde: industrie du pétrole et du gaz, celle de pétrochimie et de coke, industrie textile, alimentaire, pharmaceutique, etc.

Au cours de la dernière décennie, c'est la production des composés macromoléculaires de synthèse (polymères) qui a joué un rôle de premier plan. Les polymères sont utilisés en tant que matériaux de construction et aussi pour fabriquer certains objets usuels. Tout d'abord on les a considérés exclusivement comme substituts des matériaux naturels (caoutchouc, bois, cuir, tissus, résines, etc.). Mais aujourd'hui les produits de synthèse sont devenus de vrais « remplaçants irremplaçables »: de nombreux problèmes techniques ne pourraient être résolus sans ces nouveaux matériaux.

§ 2. Approvisionnement de l'industrie de la synthèse organique en matières premières. Au cours de nombreux siècles l'humanité obtint toutes les substances organiques indispensables par transformation de matières premières d'origine végétale ou animale, la diversité des substances organiques produites étant limitée et le niveau de leur production restant assez médiocre.

Dès la seconde moitié du XIX^{e} siècle, c'est la houille qui acquit de l'importance en tant que matière première. Le goudron de houille, sous-produit de la cokéfaction, ouvrit la voie à l'obtention de benzène, toluène, naphtalène et d'autres hydrocarbures aromatiques à l'échelle industrielle. A leur tour ces produits servirent de base à la synthèse de colorants, médicaments, explosifs. Au cours de notre siècle le rôle de la matière première principale est de plus en plus dévolu au pétrole, dont la partie composante la plus importante est représentée par des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques. Les gaz naturels constitués essentiellement de l'hydrocarbure paraffinique le plus simple, méthane CH_4, sont aussi largement utilisés comme produits de départ. Certains corps organiques sont également extraits des schistes. Par ailleurs, le bois, dont les réserves se renouvèlent sans cesse contrairement aux matières fossiles, garde toujours son importance.

L'industrie moderne repose sur la transformation des produits hydrocarbonés. Les hydrocarbures, produits organiques les plus simples, sont devenus en réalité (et non seulement en théorie) la base de départ pour obtenir une multitude de composés organiques. Leur accessibilité et leurs prix peu élevés ont permis le développement accéléré d'une nouvelle industrie, celle de la *synthèse or-*

ganique qui sert, à son tour, de base à la production de divers polymères (plastiques, caoutchoucs de synthèse, fibres chimiques), colorants, pesticides, détergents, réactifs chimiques, médicaments, produits de la synthèse organique fine.

§ 3. Rôle des chimistes russes dans le développement de la chimie organique. Notre pays a toutes les raisons pour être fier de la contribution de ses chimistes au développement de la chimie organique.

Au XIX^{e} siècle il y eut en Russie un grand nombre de chimistes organiciens remarquables. Dans les années soixante, Alexandre Boutlérov jeta les bases de la chimie organique moderne avec sa théorie de la structure chimique. Un de ses disciples, Vladimir Markovnikov poursuivit les travaux théoriques de Boutlérov et détermina, grâce à ses propres recherches applicatives, la nature chimique du pétrole. Nikolaï Zélinski avec ses élèves étudia d'une façon approfondie la transformation catalytique des hydrocarbures et fonda les principes de la pétrochimie. Nikolaï Zinine, Mikhaïl Koutchérov, Mikhaïl Konovalov, Alexandre Arbouzov découvrirent d'importantes transformations des corps organiques, ce qui a servi plus tard du point de départ à de nouvelles productions chimiques. En énumérant les noms de chimistes, nous ne disons rien pour l'instant sur le fond de leurs découvertes: cela fera l'objet de l'exposition ultérieure.

Fiodor Beilstein entreprit la synthèse de toutes les données disponibles à l'époque avec son *Manuel de la chimie organique* qui fut le premier pas dans l'enregistrement officiel des composés organiques dans le cadre du *Beilstein* universellement connu de nos jours.

Les découvertes des chercheurs russes furent souvent passées sous silence à l'Occident, ce qui d'ailleurs n'empêcha pas les trusts chimiques de l'Europe Occidentale d'en tirer profit dans leurs usines. L'industrie chimique de la Russie tsariste, pays peu évolué sur le plan économique, était bien faiblement développée et les idées des chimistes russes n'y trouvaient à peu près jamais leur application pratique.

Après la victoire de la Révolution d'Octobre le Parti Communiste et le Gouvernement de l'Union Soviétique favorisèrent largement l'épanouissement de la science et de l'industrie chimiques. Un réseau de centres scientifiques fut créé, où les chimistes de l'ancienne école — Zélinski, Favorski. Lébédev et d'autres — purent donner libre cours à leurs recherches, ainsi qu'à la formation de jeunes scientifiques.

Notre pays avait tout d'abord besoin d'une industrie chimique lourde, capable de couvrir les exigences de l'économie et de la défense nationale. Cette industrie fut créée au cours des quinquennats d'avant-guerre. Pendant la Grande Guerre nationale elle fit ses preuves. L'industrie chimique de l'U.R.S.S. connut un développement accéléré

dans la période d'après-guerre, ayant dévancé d'autres branches industrielles. Si en 1958 la production globale de l industrie soviétique fut 4,3 fois celle de 1940, la production de l'industrie chimique fut multipliée par 6,3 au cours de la même période.

Dans le cadre de l'industrie chimique une part importante revient aux productions relatives à la chimie organique. Ce sont:

1° Industrie de la synthèse organique lourde produisant les hydrocarbures divers, les composés organiques oxygénés (alcools, aldéhydes, cétones, acides, éthers ou esters), les composés organiques azotés (amines, composés nitrés, nitriles), les composés organiques halogénés, les produits contenant du phosphore, du silicium. L'industrie pétrochimique en fait également partie.

Les matières chimiques produites par l'industrie de la synthèse organique lourde ou dans les usines pétrochimiques sont partiellement utilisées comme telles (combustibles synthétiques, huiles de graissage, plastifiants, détergents, solvants), mais leur rôle essentiel est celui de produits de départ pour les branches énumérées ci-dessous.

2° Production des pesticides agricoles et des engrais organiques (urée).

3° Industrie des résines synthétiques et des plastiques.

4° Industrie des caoutchoucs synthétiques.

5° Industrie des fibres chimiques.

6° Peintures et vernis.

7° Industrie des colorants.

8° Industrie chimico-pharmaceutique.

9° Production des réactifs chimiques et des substances extra-pures.

Le XXV^{e} Congrès du Parti Communiste de l'U.R.S.S. a fixé d'importants objectifs de développement de l'industrie chimique et pétrochimique au cours du 10^{e} quinquennat. Le volume du pétrole extrait chaque année doit atteindre 620 à 640 millions de tonnes, tandis que l'extraction du gaz égalera 400 à 435 milliards de mètres cubes et celle de la houille, 790 à 810 millions de tonnes. Cela permettra de fournir les matières premières nécessaires au développement ultérieur de l'industrie de la chimie organique.

On doit accroître la production des essences à indice d'octane élevé, des gasoils et des carburants d'avion à faible teneur en soufre, des hydrocarbures aromatiques par un raffinage plus poussé du pétrole et en accordant une plus large place aux procédés secondaires.

Il est prévu d'augmenter la production des résines synthétiques et des plastiques de 1,9 à 2,1 fois tout en améliorant leurs qualité et longévité. La production des fibres chimiques atteindra 1 500 000 t par an, celle du caoutchouc synthétique croîtra de 50 p. 100 en favorisant en premier lieu la fabrication des produits capables de remplacer complètement les caoutchoucs naturels.

Un grand objectif est la satisfaction des besoins de l'économie nationale en produits de la chimie « du menu », y compris adjuvants chimiques pour polymères, colorants synthétiques, produits auxiliaires textiles, produits conservants. On prévoit d'élargir la production des articles de ménage, des pellicules et autres matériaux servant au conditionnement des articles de large consommation.

On verra se développer la production des produits chimiques pour l'agriculture : engrais, pesticides, herbicides, films pour cultures protégées, tuyauteries d'arrosage ; on produira plus de médicaments et de polymères utilisés en médecine.

Une grande attention sera accordée à l'étude des procédés qui permettent de minimiser les déchets et de les utiliser au maximum, transformant les usines chimiques en unités « pures », inoffensives vis-à-vis de l'environnement.

CHAPITRE PREMIER

NOTIONS GÉNÉRALES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

§ 4. Traits particuliers des composés organiques. Tout composé organique contient invariablement du carbone et, très souvent, de l'hydrogène. Dans de nombreux corps organiques on trouve également de l'oxygène et de l'azote et, plus rarement, des halogènes, du soufre et du phosphore. Les éléments énumérés plus haut forment l'ensemble d'*organogènes* qui sont les plus fréquents dans les molécules organiques. A leur côté, dans les *composés organo-élémentaires*, on peut rencontrer à peu près tous les éléments existants, à l'exception des gaz rares.

On connaît actuellement des millions de composés carbonés, tandis que le nombre de ceux qui ne contiennent pas de carbone ne dépasse pas quelques centaines de milliers. Cette diversité des composés organiques trouve sa raison dans le fait que leurs molécules peuvent comporter des dizaines, voire des centaines et des milliers, d'atomes disposés suivant un ordre varié. Il sera précisé plus loin, comment on peut se représenter cet « ordre varié ». Ici nous nous bornerons à évoquer le rôle important de la capacité qu'ont les atomes de carbone de s'associer pour former des chaînes ou des cycles.

Les composés organiques types sont caractérisés par certaines propriétés, autres que celles des corps minéraux. Tandis que les composés inorganiques sont ordinairement des solides à haut point de fusion, la plus grande partie des composés organiques est représentée par des solides à bas point de fusion ou par des liquides. Les réactions des corps organiques sont normalement plus lentes que dans le cas des minéraux, souvent avec des transformations parallèles à directions diverses. Les composés organiques sont détruits par la chaleur et s'oxydent souvent à l'air. D'une manière générale, on peut dire que les corps organiques types sont moins stables que les corps minéraux.

On verra par la suite les raisons profondes de ces particularités et de quelques autres qui sont déterminées par la nature différente des liaisons chimiques.

§ 5. Extraction et analyse des corps organiques. Avant d'étudier un corps, il faut l'isoler à l'état pur (individuel). Pourtant, isoler un corps organique n'est pas chose facile. Souvent il est moins dif-

ficile d'assurer la réaction que de séparer ensuite le produit synthétisé pur.

Pour la purification on utilise les méthodes suivantes.

Recristallisation. Ce procédé est largement employé en chimie minérale et n'a donc pas besoin d'être exposé en détails. Notons seulement que la preuve la plus simple (mais pas tout à fait sûre) de la pureté d'un corps cristallin est le fait de garder un point de fusion constant après plusieurs cristallisations répétées (recristallisation jusqu'au point de fusion constant). Pour prouver qu'un corps synthétisé est identique à l'échantillon de référence, on détermine le point de fusion du mélange de ces deux corps: si le point de fusion du mélange ne présente pas de dépression (c'est-à-dire s'il n'est pas inférieur au point de fusion des constituants du mélange), c'est que les corps mélangés sont identiques.

Distillation. Sous ses diverses formes, c'est le procédé le plus couramment employé pour purifier les corps organiques. On utilise aussi bien la distillation simple que la distillation sous vide, la dernière permettant de baisser le point d'ébullition, par rapport à sa valeur sous pression atmosphérique normale, d'environ 100 °C (vide ordinaire: pression résiduelle de 1 à 10 mm Hg) ou 200 °C (vide poussé: pression résiduelle de 0,1 à 0,01 mm Hg). Un autre bon procédé de purification est la distillation par entraînement à la vapeur d'eau. Les appareils modernes — colonnes de rectification — permettent de séparer les corps dont les points d'ébullition sont pratiquement les mêmes à quelques degrés près.

Sublimation. Procédé de purification qui utilise la faculté de certaines substances de se vaporiser à partir de l'état solide sans passer par l'état liquide. Ce procédé permet une purification particulièrement efficace.

Extraction. Elle permet de séparer des corps par utilisation de solvants non miscibles. Dans le cas le plus simple, la solution aqueuse du corps organique à purifier, mélangée à un solvant organique (éther, benzène, etc.), est agitée dans un entonnoir à séparation, le corps organique passant de la phase aqueuse dans celle du solvant organique. C'est ainsi que l'on arrive à séparer un corps organique et un sel inorganique ou deux corps organiques différents. Il existe des appareils automatiques pour extraction répétée.

Chromatographie. S'appuie sur les propriétés adsorbantes de différents corps. Les principes du procédé furent élaborés par le botaniste russe M. Tswett (1903). Il existe aujourd'hui plusieurs versions de la chromatographie qui est souvent employée comme procédé de purification ou de contrôle.

Le principe de base de tous les procédés chromatographiques est le suivant: on fait passer le mélange à séparer à travers un *adsorbant* — substance à intensité d'interaction variable suivant la nature des constituants du mélange. Les corps adsorbés plus inten-

sément sont freinés dans leur progression par rapport aux corps moins adsorbables et c'est ainsi que la séparation se produit. Ce processus est le plus évident dans le cas d'une colonne chromatographique (fig. 1). Pour identifier ou séparer de petites quantités de produits, on utilise la *chromatographie sur papier* ou dans une fine couche d'autres adsorbants: oxyde d'aluminium, silicagel, etc. (*chromatographie en couche mince*).

Le procédé le plus efficace est la *chromatographie gaz-liquide*, lorsqu'on fait passer les vapeurs de corps organiques à travers l'adsorbant. Ce procédé a souvent permis de constater que certains corps décrits en leur temps comme substances individuelles étaient en fait des mélanges à plusieurs composants. De nos jours, les substances purifiées à l'aide de la chromatographie gaz-liquide sont considérées comme les plus pures, bien que ce degré de pureté ne soit quand même pas absolu: on connaît certains mélanges qu'on ne peut séparer même par ce procédé.

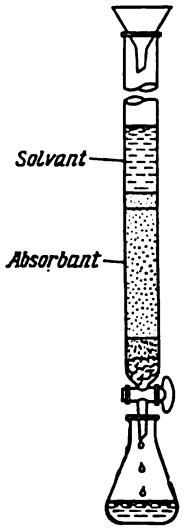


Fig. 1. Colonne chromatographique

Tous ces procédés de purification des produits organiques sont employés non seulement en laboratoire, mais aussi à l échelle industrielle.

Un corps organique pur est ordinairement caractérisé par quelques constantes.

Point de fusion. Plus un corps est pur, plus son intervalle de fusion est étroit. Normalement il ne dépasse pas 0,5 à 0,1 °C.

Point d'ébullition. Pour les substances purifiées à l'aide de colonnes de rectification son intervalle est égal à quelques dizièmes du degré.

Densité relative. Elle s'exprime par le rapport entre la masse du corps considéré à une température donnée (égale d'habitude à 20 °C) et la masse du même volume d'eau à 4 °C.

Indice de réfraction. Dans le cas des corps organiques liquides cet indice est déterminé à l'aide d'un réfractomètre. Il est fonction de la nature du corps et de sa pureté. De plus, l'indice de réfraction est utilisé pour calculer la réfraction moléculaire (pour plus de détails v. le paragraphe 193).

Analyse élémentaire qualitative et quantitative. D'habitude, après avoir isolé un corps organique, on commence par déterminer la nature des éléments constitutifs, c'est-à-dire par l'*analyse élémentaire qualitative.*

La détermination qualitative du carbone et de l'hydrogène repose sur l'oxydation du corps organique analysé. Dans ce cas le carbone

du corps organique forme du dioxyde de carbone (gaz carbonique) et l'hydrogène donne de l'eau. Le corps à analyser est mélangé à de l'oxyde de cuivre et chauffé dans une éprouvette munie d'un petit tube dont le bout est plongé dans de l'eau calcique (fig. 2). Le corps organique étant oxydé par l'oxyde de cuivre, le carbone qu'il contient donne naissance à du gaz carbonique CO_2 décelable grâce à la formation du précipité $CaCO_3$. L'hydrogène forme de l'eau que l'on peut reconnaître par la présence de gouttes dans la partie supérieure de l'éprouvette, ainsi que par le bleuissement du sulfate cuivrique anhydre placé en haut de l'éprouvette.

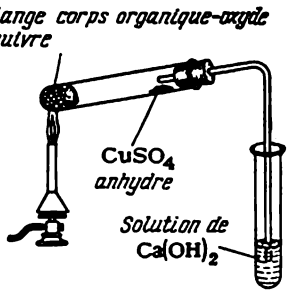


Fig. 2. Détection du carbone et de l'oxygène

Il n'existe pas de réaction qualitative pour prouver la présence de l'*oxygène* qui fait souvent partie des composés organiques, bien qu'il puisse être déterminé quantitativement par plusieurs procédés.

L'*azote* est identifié en fusionnant une faible quantité du corps organique avec du sodium métallique: l'azote passe alors dans le cyanure de sodium NaCN. La présence de ce dernier peut être prouvée à l'aide de la réaction de formation du bleu de Prusse connue dans la chimie minérale: apparition d'une coloration bleue lorsqu'on ajoute des sels de fer di ou trivalent.

On peut représenter les réactions chimiques qui ont lieu lors de la détection de l'azote à l'aide des équations:

$$Na + C + N \rightarrow NaCN$$

$$FeSO_4 + 6NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6] + Na_2SO_4$$

$$4FeCl_3 + 3Na_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

bleu de Prusse

Lors de la fusion en présence de sodium métallique on assiste à la « minéralisation » d'autres éléments contenus éventuellement dans la molécule organique.

Ainsi, le soufre forme le sulfure de sodium Na_2S décelable à l'aide du nitrate de plomb: le précipité noir PbS témoigne de la présence de soufre dans la composition du corps organique:

$$2Na + S \rightarrow Na_2S \rightleftarrows 2Na^+ + S^{2-}$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$$

Les halogènes passent dans les sels correspondants qui forment un précipité dans la solution de nitrate d'argent. On peut également les identifier à l'aide du *test de Beilstein*: un fil de cuivre placé

dans la flamme colore celle-ci en vert en présence d'un corps halogéné.

Outre la fusion avec le sodium métallique, on peut décomposer un corps organique par action d'agents oxydants forts (peroxyde de sodium, acide nitrique, mélange chromique). Ensuite on décèle les éléments qui ont pris une forme ionique par des procédés ordinaires. familiers à la chimie minérale.

L'*analyse élémentaire quantitative* (*dosage*) des corps organiques se fait par leur combustion (dans un courant d'oxygène le plus

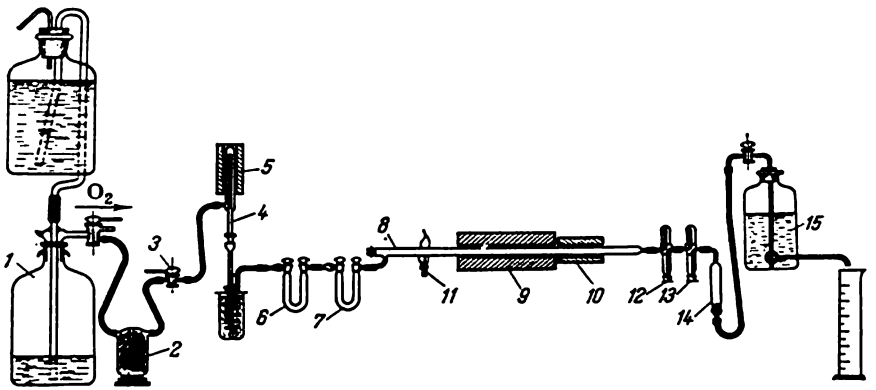


Fig. 3. Appareil pour le dosage du carbone et de l'hydrogène d'après Korchoun:

1 — gazomètre; *2* — flacon à dessécher; *3* — robinet; *4* — épurateur de l'oxygène; *5*, *9*, *10* — fours électriques; *6*, *7* — tubes absorbeurs pour H_2O et CO_2 formés après épuration de l'oxygène; *8* — tube de combustion; *11* — bec à gaz; *12*, *13* — tubes absorbeurs pour H_2O et CO_2 formés après combustion de l'échantillon; *14* — tube isolant; *15* — aspirateur

souvent) à l aide d'appareils spéciaux permettant de capter quantitativement les produits de combustion. Si le corps considéré ne possède que 4 éléments: carbone, hydrogène, oxygène et azote — , on se borne à capter et peser le dioxyde de carbone et l'eau qui résultent de la combustion, l'azote se dégageant librement. Si le corps contient, en outre, du soufre, des halogènes et d'autres éléments, on branche sur l'appareil des tubes absorbeurs supplémentaires pour capter les combinaisons de ces éléments. On a mis au point de nombreux procédés destinés à la combustion quantitative des produits organiques. Ces procédés se distinguent par l'appareillage, les conditions de combustion et de captage des produits sortants. La figure 3 représente l'appareil le plus couramment employé en U.R.S.S. pour l'analyse élémentaire d'après Korchoun. Cette analyse peut également s'effectuer avec des appareils automatiques.

Pour minimiser la consommation des produits et accélérer l'analyse, les laboratoires ne se servent normalement que de *microdosages*:

on emploie des appareils qui ne demandent pour le dosage que 3 à 5 mg de produit.

Admettons que pour un microdosage élémentaire on a pris 4,52 mg d'un corps organique composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et qu'après sa combustion on a obtenu 9,18 mg de CO_2 et 2,88 mg de H_2O. Les produits de combustion renferment maintenant la totalité du carbone et de l'hydrogène de l'échantillon. Partant de ces chiffres, on calcule pour chacun des éléments sa masse (2,50 mg de carbone et 0,32 mg d'hydrogène) et son pourcentage. Dans notre cas on obtient 55,4 % pour le carbone et 7,1 % pour l'hydrogène. Le reste (37,5 %) incombe à l'oxygène. Pour traduire les rapports des masses en unités atomiques, on divise chaque pourcentage par la masse atomique de l'élément correspondant, ce qui donne dans notre cas 4,61 C : 7,09 H : 2,34 O. Après avoir effectué la division par le plus petit de ces nombres, on arrive à une relation plus simple : 1,97 : 3,03 : 1,00 et, en l'arrondissant, 2 : 3 : 1.

Ces nombres expriment les proportions des atomes C, H et O dans la molécule du corps dosé ; sa formule la plus simple s'écrit donc C_2H_3O. Mais ce n'est pas encore la composition réelle de la molécule, car ces nombres peuvent être doublés, triplés, etc., répondant en définitive à la formule $(C_2H_3O)_n$.

Pour établir la formule moléculaire réelle, il est nécessaire de déterminer la *masse moléculaire relative* (ou *masse moléculaire* tout court) du corps concerné. Cela peut se faire par différents procédés en mesurant, par exemple, la pression de vapeur ou l'« abaissement cryoscopique ». Si l'on obtient, dans le cas considéré, une masse moléculaire de l'ordre de 90, on aura le droit de conclure à la formule $C_4H_6O_2$.

§ 6. **Isomérie.** Lorsqu'il s'agit des composés inorganiques, la formule moléculaire leur sert de « carte de visite » tout à fait suffisante dans la plupart des cas. La formule H_2SO_4 ne peut être que celle de l'acide sulfurique, $NaHCO_3$ ne désigne que le bicarbonate de sodium, etc. Mais ce n'est pas toujours le cas en chimie organique : là une seule formule peut s'appliquer à plusieurs corps différents. Ainsi, deux corps peuvent être désignés par la formule C_2H_6O : un gaz dénommé oxyde de diméthyle et un liquide, éthanol. La formule C_4H_8O correspond à 21 corps!

Les corps différents ayant la même formule moléculaire sont appelés *isomères* et le phénomène lui-même porte le nom d'*isomérie*. Quelle est donc la raison des différences existant entre isomères? La composition de leurs molécules étant la même (cela découle de la définition même de l'isomérie), cette raison ne peut être cachée ailleurs que dans l'ordre différent des liaisons interatomiques à l'intérieur de la molécule. Le phénomène d'isomérie fait donc que l'on doit non seulement établir la formule moléculaire, mais aller encore plus loin en précisant la structure intramoléculaire de chaque corps organique. C'est pourquoi le phénomène d'isomérie (découvert déjà au début du dernier siècle) a constamment stimulé les progrès théoriques de la chimie organique.

La formule moléculaire ordinaire, dont on fait usage en chimie minérale, devient insuffisante du fait de l'existence d'isomères.

Il est donc primordial, en étudiant la chimie organique, de se familiariser avec les formules d'un type nouveau : formules structurales qui seront présentées dans un des paragraphes suivants.

§ 7. Premières idées sur la nature des composés organiques. Toute jeune science commence par mettre en ordre les faits recueillis. Il est évident qu'en matière de la chimie il doit s'agir tout d'abord de classer les composés chimiques. Jusqu'au XVIII^{e} siècle les chimistes ne distinguaient guère les corps organiques et minéraux. Ainsi, on appelait « sel » toute substance cristalline incolore pouvant se dissoudre dans l'eau : à côté du sel de cuisine et autres sels minéraux on y rangeait certains corps organiques: acide succinique, acide oxalique ... Tous les liquides épais étaient des « huiles », y compris non seulement les huiles végétales, mais aussi l'« huile de vitriol » (nom appliqué en technique à l'acide sulfurique concentré jusqu'à nos jours), l'« huile de tartre » (potasse caustique déliquescent à l'air) ou encore le chlorure de zinc qui lui aussi absorbe facilement l'humidité de l'air en se transformant en liquide épais. Tous les corps volatiles étaient regroupés dans la catégorie d'alcools ou « esprits »: esprit de vin (alcool éthylique ou éthanol) aussi bien que le chlorure stannique, l'acide chlorhydrique ou la solution aqueuse d'ammoniac.

Vers le milieu du XVIII^{e} siècle on avait déjà isolé à partir d'organismes animaux ou végétaux un nombre considérable de corps qui avaient beaucoup de traits communs quant à leurs propriétés et composition et qui, en même temps, différaient nettement des corps minéraux (inorganiques). Les corps d'origine végétale et animale furent qualifiés d'organiques. Le célèbre chimiste suédois Jacob Berzelius délimita les corps organiques et minéraux dans son manuel de chimie paru en 1806. Il trouvait la différence essentielle entre ces deux catégories dans le fait que les corps organiques ne pouvaient, selon lui, se former qu'à l'intérieur d'un organisme vivant sous l'action d'une mystérieuse « force vitale », impossible à reproduire en laboratoire.

La conception selon laquelle les corps organiques ne pouvaient se former que sous l'action de la « force vitale », fut appelée *vitalisme*. C était en fait une des formes de l'idéalisme, ainsi que, par exemple, la croyance en « âme » qui exista en biologie. La synthèse de plusieurs corps organiques effectuée déjà au cours de la première moitié du XIX^{e} siècle démontra la fausseté des idées vitalistes. Parmi les pas importants dans ce sens il faut noter la synthèse de l'urée réalisée à partir d'un corps inorganique, le cyanate d'ammonium (Wöhler, 1828), la synthèse de graisses (Berthelot, 1854), la synthèse de sucres (Boutlérov, 1861).

Les premières tentatives d'explication de la nature des corps organiques furent entreprises dans les années 1820-30 par Berzelius avec sa *théorie des radicaux*. Pour Berzelius, les corps organiques

étaient constitués de deux parties qu'il appelait radicaux. Ces derniers étaient considérés comme « vrais éléments de la chimie organique » pouvant passer d'un composé dans un autre sans subir aucune modification. Ces idées de Berzelius traduisaient bien une des particularités des molécules organiques: existence de certains groupements atomiques stables qui demeurent inchangés lors des transformations chimiques. Mais Berzelius se trompait en attribuant à cette stabilité le caractère absolu et en insistant sur la possibilité d'isoler les radicaux sous une forme libre. Naïves étaient également ses idées sur le rôle des charges électriques à l'intérieur des molécules organiques. D'ailleurs, sachant aujourd'hui d'une manière certaine que les radicaux organiques ainsi que les ions sont des particules intermédiaires qui apparaissent réellement au cours de transformations des corps organiques, nous ne pouvons plus désapprouver ces idées de Berzelius aussi catégoriquement que ce fut fait à la fin du XIX^{e} et au début du XX^{e} siècle.

Dans les années 1840-50 la théorie des radicaux fit place à la *théorie des types* liée surtout au nom du chimiste français Charles Frédéric Gerhardt. Cette théorie considérait tous les composés organiques comme étant dérivés des corps simples: hydrogène, chlorure d'hydrogène, eau, ammoniac.

Type hydrogène

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}$
hydrogène	méthane	éthane	aldéhyde acétique

Type chlorure d'hydrogène

$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$
chlorure d'hydrogène	chlorure de méthyle	chlorure d'acétyle

Type eau

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
eau	alcool méthylique	éther éthylique	acide acétique	acétate d'éthyle

Cette façon de voir permettait d'établir des formules qui ressemblaient aux formules structurales modernes pour de nombreux composés organiques. Mais les partisans de la théorie des types y mettaient un contenu tout à fait différent: les formules de la théorie des types ne sont que formules de transformation. On écrivait une multitude de formules pour un même corps suivant les réactions chimiques que l'on voulait exprimer à leur aide. La structure intérieure était considérée comme inconnaissable par sa nature, ce qui

revenait à l'agnosticisme — fausse doctrine philosophique mettant des limites à la connaissance humaine.

A côté des théories principales il y avait leurs diverses versions auxquelles leurs auteurs tenaient souvent à tel point qu'ils rejetaient complètement toutes les autres. Ainsi, les chimistes n'arrivaient pas toujours à se comprendre. On trouve une description pittoresque de l'état de cette science vers le milieu du dernier siècle dans l'*Histoire de la chimie organique* de Hjelt: « ... Les années quarante et cinquante virent régner dans ce domaine une vraie anarchie qui exaspérait bien des chimistes tout en freinant l'évolution normale de la science. On employait côte à côte les poids atomiques de Berzelius, de Dumas, de Gerhardt-Laurent, aussi bien que les poids équivalents de Gmelin ... Rien d'étonnant que les formules de composés chimiques présentaient un aspect disparate et peu engageant ... Rencontrant quelque part la formule H_2O_2, comment savoir s'il s'agissait de l'eau ou du peroxyde d'hydrogène? La formule C_2H_4 s'appliquait — selon le camp auquel appartenait l'auteur — au gaz des marais (méthane) ou à l'éthylène. »

Cette « anarchie » s'effaça peu à peu au cours des années 1850. Les travaux d'Edward Frankland et ceux d'August Kekulé contribuèrent à affirmer le concept de *valence*. Kekulé développa notamment l'idée de la tétravalence du carbone. Les travaux de Cannizzaro permirent d'élucider le problème des masses atomiques et moléculaires, celui des équivalents.

En 1860, un Congrès international rassembla à Karlsruhe plus de 140 grands chimistes de nombreux pays européens. Ce Congrès décida d'une interprétation unique des concepts fondamentaux de la chimie (atome, molécule, équivalent), reconnut la loi d'Avogadro, fixa les valeurs correctes des masses atomiques de certains éléments. Tous ces succès de la science ouvrirent la voie à une nouvelle phase de l'évolution de la chimie organique: apparition de la théorie de la structure chimique des composés organiques.

§ 8. **Théorie de la structure chimique des composés organiques.** Cette théorie fut élaborée par le grand chimiste russe Alexandre Boutlérov. Il formula les principes fondamentaux de sa théorie entre 1858 et 1861. Une certaine difficulté réside pour nous dans le fait que l'auteur de la théorie ne l'a jamais exposée point par point: ses principes pénètrent toute son œuvre et celle de ses élèves.

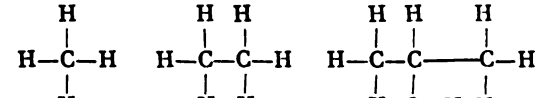
1° Dans une molécule organique les atomes sont liés entre eux par les forces chimiques suivant un certain ordre. Pour Boutlérov, cet ordre était ce qu'il appelait *structure chimique*. Nous savons aujourd'hui que les forces auxquelles on donnait à l'époque de Boutlérov le nom général de « forces de valence », ont une nature électronique (v. § 11).

2° La structure peut être déterminée expérimentalement, à l'aide des méthodes chimiques: analyse et synthèse. A l'heure actuelle,

on recourt souvent aussi à certains procédés physiques: spectroscopie optique dans ses différentes versions, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse, analyse structurale aux rayons X, diffraction électronique, détermination des moments dipolaires.

Les méthodes physiques, surtout la radiographie et la diffraction des électrons, permettent de localiser chaque atome à l intérieur d'une molécule en obtenant une sorte d'épreuve photo. Ces résultats physiques s'accordent parfaitement avec les déterminations purement chimiques. Voilà pourquoi nous parlons le plus souvent de la *structure moléculaire* tout court, omettant l'adjectif « chimique » que Boutlérov n'oubliait jamais d'ajouter.

3° Les formules structurales traduisent l'ordre des liaisons chimiques entre les atomes. Pour montrer les liaisons chimiques, on se sert de traits reliant les symboles des éléments:



méthane CH_4 — éthane C_2H_6 — alcool isopropylique C_3H_8O

Les formules structurales développées (montrant chaque atome et chaque liaison) deviennent difficilement déchiffrables lorsque la molécule se complique tant soit peu. C'est pourquoi il faut se familiariser dès le début avec des formules structurales abrégées, telles que:

$CH_3—CH_3$ (éthane) $\quad CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ (alcool isopropylique) ou $CH_3—CH(OH)—CH_3$

Il découle de ces exemples qu'en notation abrégée on place à côté du carbone les atomes et leurs groupements qui y sont directement liés; on met ensuite un trait et on passe au carbone suivant avec les substituants qui l'entourent. Parfois on pousse l'abréviation encore plus loin en supprimant les traits: $CH_3CH\,(OH)\,CH_3$.

En établissant des formules structurales de composés organiques, il faut tenir compte de la valence des éléments organogènes déterminée par voie expérimentale. Ainsi, les valences du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et des halogènes sont respectivement égales à 4, 1, 2 et 1. L'azote, le soufre et le phosphore peuvent présenter des états valents variés.

4° A chaque corps correspond une seule formule structurale qui traduit l ordre des liaisons chimiques entre les atomes d'une molécule réelle. Ce principe est profondément matérialiste et philosophiquement juste: on part d'un objet qui existe réellement — la molécule — et la formule structurale doit en être l'expression

la plus fidèle dans la mesure du possible. Tous les « perfectionnements » modernes en matière de la notation : représentation des paires d'électrons, flèches, pointillés, indications de charge, etc., sont subordonnés à cette exigence. Tout cela doit contribuer à rendre la formule encore plus proche de la molécule réelle, en suivant ainsi les principes de la théorie de la structure.

5° Les atomes liés entre eux à l'intérieur d'une molécule exercent une influence réciproque : les propriétés de chacun des atomes composant une molécule dépendent non seulement de la nature de l'atome mais aussi de son entourage. Tout le long du cours de chimie organique on aura constamment affaire à cette interdépendance des atomes. On peut évoquer ici un exemple élémentaire : l'hydrogène est présent aussi bien dans la molécule d'eau que dans celle de chlorure d'hydrogène ; mais combien ses propriétés sont-elles différentes dans les deux cas !

6° Les propriétés physiques et chimiques des composés organiques sont déterminées par la composition et la structure de leurs molécules. A l'époque de Boutlérov on ne pouvait juger que de la *structure chimique* : ordre des liaisons chimiques entre les atomes. Aujourd'hui, il est devenu possible de connaître également la *structure spatiale*, ainsi que la distribution des charges électriques — *structure électronique*. Tous les trois aspects structuraux sont essentiels pour les composés organiques du point de vue de leurs propriétés.

La théorie de la structure chimique a permis d'expliquer la nature de l'isomérie : *les molécules des isomères structuraux ont la même composition mais se distinguent par l ordre des liaisons interatomiques* (par leur structure chimique). Ainsi, la formule C_2H_6O mentionnée plus haut (v. § 7) correspond à deux composés différents :

$CH_3—O—CH_3$	$CH_3—CH_2OH$
oxyde de diméthyle	alcool éthylique
(éther diméthylique)	(éthanol)

Boutlérov ne s'est pas borné à expliquer la nature de l'isomérie à partir de sa théorie. Il a effectué une série de travaux expérimentaux et confirmé la théorie de la structure par obtention de l'isobutane, du butanol tertiaire, etc.

§ 9. **Couche électronique de l'atome.** Grâce aux progrès de la chimie et de la physique, on sait aujourd'hui que les phénomènes chimiques sont liés aux processus qui ont lieu dans la couche électronique des atomes. La structure électronique de l'atome est étudiée par la physique et par la chimie minérale ; ici nous n'en rappellerons que quelques éléments essentiels. L'atome est constitué d'un noyau à charge positive entouré d'une couche électronique à charge négative. Autrefois, on se représentait l'atome sous forme d'un système solaire en miniature, le noyau entouré d'électrons étant l'image du Soleil avec ses planètes. Mais l'on s'est vite rendu compte du fait que les

lois de la mécanique quantique qui régissent le monde des particules élémentaires (protons, neutrons, électrons, etc.) présentent des différences fondamentales par rapport aux lois physiques « habituelles ».

D'après la mécanique quantique, l'électron possède les propriétés d'une particule mais aussi et en même temps celles d'une onde. On le considère non plus comme un point matériel, mais comme un *nuage électronique* dont la nature est déterminée par quatre *nombres quantiques.*

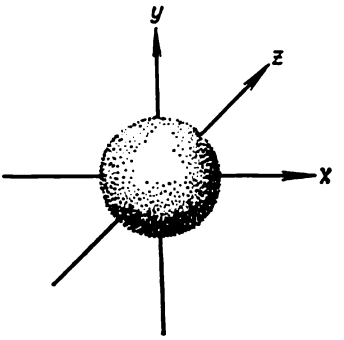


Fig. 4. Nuage sphérique *s*

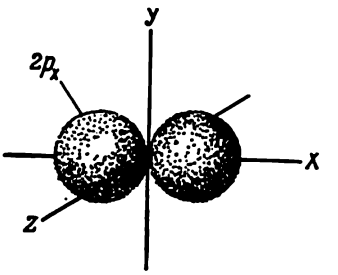


Fig. 5. Nuage électronique *p*

Les dimensions du nuage électronique sont fonction du *nombre quantique principal* (*n*), les valeurs de ce nombre étant entières: 1, 2, 3, etc. Parallèlement, le nombre quantique principal détermine l'énergie de l'électron, son *niveau d'énergie* et correspond au numéro de la période. Plus la valeur de *n* est élevée, plus l'énergie électronique est grande.

La forme du nuage électronique dépend du *nombre quantique secondaire* ou *azimutal* (*l*) dont les valeurs sont comprises entre 0 et $n - 1$. Lorsque l est égal à 0, le nuage électronique est sphérique, le noyau atomique occupant son centre (fig. 4); de tels électrons sont appelés *électrons s.* Si $l = 1$, le nuage électronique a la forme de deux ellipsoïdes (représentés souvent sous l'aspect d'haltères) entre lesquels est placé le noyau atomique (fig. 5); ce sont des *électrons p.* Ces deux états électroniques qui correspondent à un même niveau énergétique, ne sont quand même pas énergétiquement identiques (ils se trouvent à deux sous-niveaux énergétiques différents), l'énergie des électrons *p* étant un peu supérieure à celle des électrons *s* (fig. 6).

La forme des nuages électroniques se complique lorsque la valeur du nombre quantique principal atteint 3. Dans le cas des éléments

organogènes l'importance de tels nuages est minime et nous n'en parlerons pas ici.

Le *nombre quantique magnétique m* caractérise l'orientation spatiale des nuages éllipsoïdaux ; les nombres magnétiques sont désignés, dans le cas des éléments de la seconde période, à l'aide d'indices accompagnant le symbole p (p_x, p_y, p_z), ce qui met ces nombres en rapport avec l'orientation des nuages ellipsoïdaux p d'après les trois axes de coordonnées.

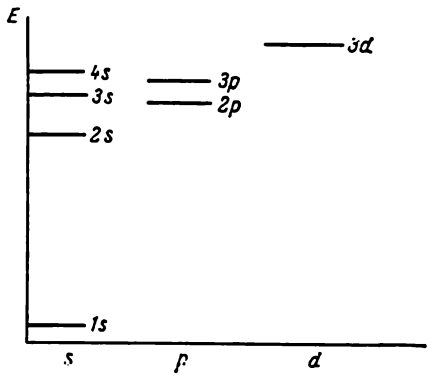


Fig. 6. Energie des états électroniques

Ainsi, les nombres quantiques n, l et m déterminent les zones spatiales où la présence d'électrons est « permise ». De telles zones entourant le noyau sont appelées « orbitales électroniques ». Les orbitales peuvent être *remplies* d'électrons ou *vides*.

Le quatrième nombre quantique — *nombre de spin s* — traduit la rotation de l'électron sur lui-même. L'électron peut tourner, tout comme une toupie, dans le sens des aiguilles d'une montre ou inversement. Les électrons qui possèdent les mêmes nombres quantiques n, l et m (qui occupent la même orbitale électronique) mais dont les spins sont opposés, forment une *paire* (ou un *doublet*) *électronique*. On verra plus loin que c'est justement les doublets électroniques qui sont responsables de la formation des liaisons dans une molécule organique.

D'après le *principe de Pauli*, la couche électronique d'un atome ne peut contenir deux électrons dont tous les quatre nombres quantiques seraient identiques.

Le *Tableau 1* montre les états électroniques pour les éléments de deux premières périodes de la classification périodique. Chaque électron est représenté par une flèche ; deux spins opposés sont désignés par les directions opposées des flèches. Chaque orbitale électronique est reproduite par un rectangle : la disposition des rectangles aux différents niveaux permet de tenir compte de la variation des niveaux énergétiques suivant les orbitales.

Ce tableau fait apparaître que pour un élément chimique donné le nombre d'électrons impairs correspond à sa valence : 1 pour l'hydrogène, le lithium, le fluor ; 2 pour l'oxygène ; 3 pour l'azote. Mais il y a aussi des exceptions : ainsi, le bore ne possède qu'un seul électron de valence, tandis qu'il est normalement trivalent ; le

Tableau 1

Etats électroniques de quelques atomes

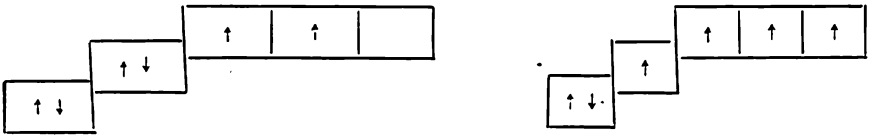
Elément	Nombre atomique	Distribution électronique					Distribution électronique en notation conventionnelle
		Couche K $n=1$, $m=0$ $l=0$	Couche L ($n=2$)				
			$l=0$ $m=0$	$l=1$ $m=-1$	$l=1$ $m=0$	$l=1$ $m=+1$	
Hydrogène	1	↑					$1s$
Hélium	2	↑↓					$1s^2$
Lithium	3	↑↓	↑				$1s^2 2s$
Béryllium	4	↑↓	↑↓				$1s^2 2s^2$
Bore	5	↑↓	↑↓	↑			$1s^2 2s^2 2p$
Carbone	6	↑↓	↑↓	↑	↑		$1s^2 2s^2 2p^2$
Azote	7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^3$
Oxygène	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2 2s^2 2p^4$

Tableau 1 (Suite)

Elément	Nombre atomique	Distribution électronique					Distribution électronique en notation conventionnelle
		Couche K $n=1$, $m=0$ $l=0$	Couche L ($n=2$)				
			$l=0$ $m=0$	$l=1$ $m=-1$	$l=1$ $m=0$	$l=1$ $m=+1$	
Fluor	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$1s^2 2s^2 2p^5$
Néon	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	$1s^2 2s^2 2p^6$

béryllium, dépourvu d'électrons impairs, est divalent. De même pour le carbone (fig. 7) : sa tétravalence habituelle est en contradiction avec le fait de n'avoir que deux électrons impairs.

§ 10. Etats valents du carbone. Hybridation. Pour surmonter la contradiction entre la structure électronique du carbone et sa valence, on a la notion d'*excitation du carbone* :



$C \rightarrow C_{exc}$

Le carbone excité possède quatre électrons impairs et peut donc être tétravalent. Mais là une nouvelle contradiction apparaît : les quatre électrons de valence ne sont pas identiques quant à leurs états : il y a un électron $2s$ et trois électrons $2p$ (fig. 8), tandis que, d'après les résultats expérimentaux, toutes les quatre valences du carbone doivent être identiques et orientées de sorte à former entre elles des angles tétraédriques de 109°28′. Pour faire concorder la théorie et les résultats expérimentaux, Linus Pauling a introduit la notion d'*hybridation des orbitales atomiques* : il s'agit d'un recouvrement d'une orbitale sphérique s et d'orbitales ellipsoïdales p. Le

carbone peut présenter trois états valents auxquels correspondent trois types d'hybridation.

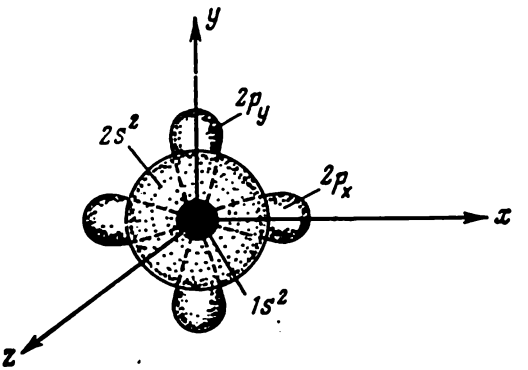


Fig. 7. Orbitales électroniques du carbone non excité

Hybridation sp^3 : participation d'une orbitale *s* et de trois orbitales *p*. Il en résulte la formation de 4 orbitales électroniques identiques, chacune formant avec les voisines des angles tétraédriques (fig. 9).

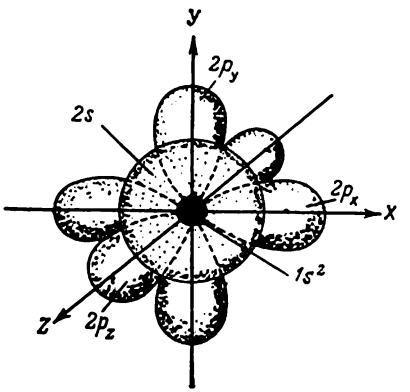


Fig. 8. Orbitales électroniques du carbone excité

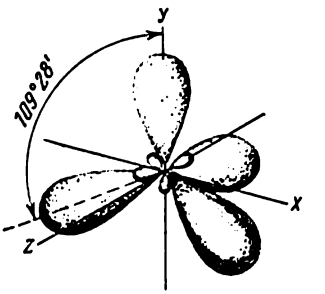


Fig. 9. Orbitales électroniques du carbone en hybridation sp^3

Hybridation sp^2 : une orbitale *s* et deux orbitales *p* qui donnent naissance à trois orbitales hybrides dont les axes sont situés dans un même plan et dirigés du centre d'un triangle équilatéral vers ses sommets sous des angles de 120°. L'orbitale *p* non hybride est perpendiculaire au plan des orbitales hybrides (fig. 10).

Hybridation sp: une orbitale *s* et une orbitale *p* forment deux orbitales hybrides disposées d'une manière linéaire et dirigées vers deux côtés opposés du noyau atomique du carbone. Les deux orbitales *p* non hybrides forment deux plans perpendiculaires l'un à l'autre (fig. 11).

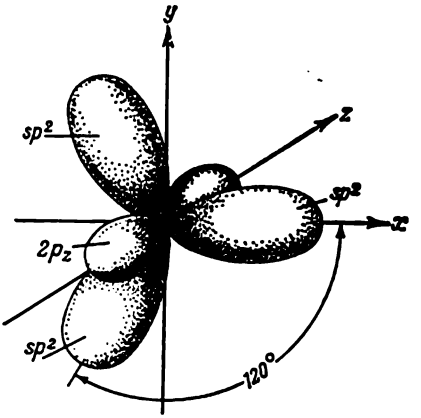


Fig. 10. Orbitales électroniques du carbone en hybridation sp^2

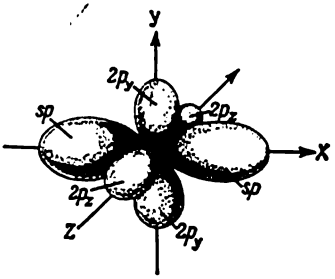


Fig. 11. Orbitales électroniques du carbone en hybridation *sp*

§ 11. Nature électronique de la liaison chimique. De nombreux composés inorganiques sont caractérisés par l'existence d'une *liaison ionique* (*électrovalente*) entre leurs atomes. On sait bien que cette liaison apparaît lorsqu'un atome cède à un autre atome un certain nombre d'électrons: cela conduit à la formation d'un ion positif (cation: métaux, hydrogène) et d'un ion négatif (anion: hydroxyle, groupes acides) liés entre eux par les *forces d'attraction électrostatique*. Les couches électroniques stables qui en résultent répondent à la configuration électronique d'un gaz rare: l'hélium (2 électrons dans la couche *K*), le néon (8 électrons dans la couche *L*, *octet*), etc.

L'absence de la dissociation ionique dans le cas de la plupart des composés organiques ainsi que certaines de leurs propriétés ont fait admettre depuis longtemps l'existence d'un autre type de liaison, propre aux molécules organiques: *liaison* dite *covalente* qui s'effectue non par transition d'électrons, mais par *mise en commun* de certains électrons. Un exemple type d'une telle liaison est donné par la formation de la molécule d'hydrogène à partir de ses atomes. Chaque atome d'hydrogène possède un seul électron. Si deux hydrogènes à spins opposés se rapprochent, leurs densités électroniques s'associent: en réunissant leurs électrons, les deux

atomes acquièrent chacun une couche électronique qui est identique à celle du gaz rare le plus proche, l'hélium :

$$H \cdot + \cdot H \rightarrow H : H$$

Pour mettre en relief le fait que les électrons qui forment la paire électronique de liaison ont les spins opposés, on peut présenter ce processus d'une autre manière :

$$H\uparrow + \downarrow H \rightarrow H\,\uparrow\downarrow\,H$$

Passant du modèle « ponctuel » de l'électron à sa représentation sous forme d'un nuage électronique, on est en face d'un ellipsoïde où la densité électronique est plus élevée dans l'espace contenu entre les deux noyaux que partout ailleurs ; cela fait que les noyaux à charge positive se lient entre eux (fig. 12).

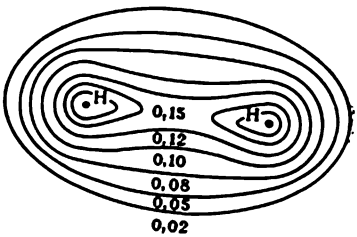


Fig. 12. Distribution de la densité électronique dans la molécule d'hydrogène

Les liaisons covalentes se forment de la même manière dans les molécules organiques, par exemple dans celles de méthane CH_4 ou d'éthane C_2H_6 :

méthane *éthane*

Les électrons de valence ayant appartenu au carbone sont désignés par des croix et ceux qui ont appartenu à l'hydrogène, par des points (cela n'est fait que pour mieux illustrer la façon dont la liaison est formée ; en réalité les électrons sont, naturellement, identiques). La mise en commun d'électrons fait que l'orbitale périphérique du carbone possède maintenant 8 électrons, tout comme celle du néon, tandis que chacun des hydrogènes dispose de 2 électrons, comme dans le cas de l'hélium. Ainsi, tous les atomes ont atteint un état électronique stable, correspondant à celui d'un gaz rare.

Dans le méthane, aussi bien que dans l'éthane, le carbone est en hybridation sp^3, ayant une configuration tétraédrique (fig. 13).

A côté des *liaisons simples*, formées à partir d'une seule paire d'électrons, les molécules organiques peuvent présenter des *doubles*

ou *triples liaisons* assurées, respectivement, par deux ou trois doublets électroniques :

éthylène *acétylène*

Le carbone y est dans un autre état valent (respectivement, en hybridation sp^2 et sp). Au fur et à mesure de notre exposé nous verrons d'une manière plus détaillée les différents types de liaisons covalentes qui existent dans les composés organiques.

On pourrait se demander pourquoi le carbone forme-t-il des liaisons covalentes par mise en commun d'électrons et non des liaisons ioniques en cédant ou en gagnant des électrons? Possédant

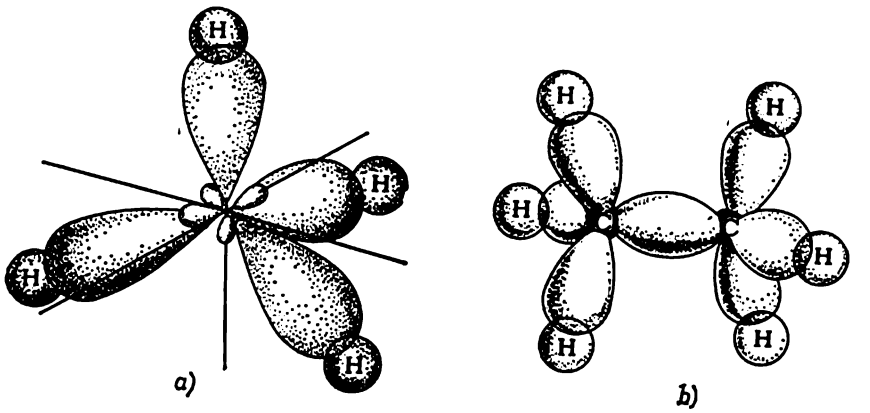


Fig. 13. Modèles des liaisons σ du méthane (*a*) et de l'éthane (*b*)

4 électrons de valence, le carbone devrait en acquérir encore quatre pour pouvoir former un octet stable. Cependant, après l'addition du premier électron le carbone aurait une charge négative. L'approche de chaque électron suivant, si l'on tient compte des petites dimensions de l'atome de carbone, exigerait des dépenses énergétiques toujours plus grandes, d'où le faible intérêt de la formation d'un ion C^{4-}. Il serait aussi difficile au carbone de céder 4 électrons pour former l'ion C^{4+}, car chaque électron suivant aurait à surmonter l'attraction toujours grandissante du cation restant. Il est beaucoup plus facile d'établir la liaison par la mise en commun d'électrons (qui ne s'accompagne pas d'apparition de charges).

A l'heure actuelle, on se sert de plus en plus largement d'une autre conception théorique de la structure des composés organiques: la théorie des orbitales moléculaires. Pratiquement, au lieu de doublets électroniques localisés, on prend en considération l'interaction de tous les électrons et de tous les noyaux. Cette conception permet souvent de mieux comprendre les propriétés des composés organiques, mais elle est trop compliquée pour un cours élémentaire de chimie organique, car la notion nette de liaison chimique tend à disparaître dans ce cas.

§ 12. Caractéristiques des liaisons covalentes et méthodes de leur détermination. Une grande acquisition de la science moderne est la possibilité de déterminer, pour chaque liaison concrète, ses caractéristiques numériques précises. A côté des paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de valence, énergie de liaison), ces caractéristiques comprennent aussi les paramètres électroniques: polarité et polarisabilité (*Tableau 2*).

Tableau 2

Longueurs, énergies, polarités et polarisabilités de quelques liaisons covalentes

Type de liaison	Longueur, en nm	Energie, en kJ/mole	Polarité, en D	Polarisabilité, en cm^3
C—C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C—N	0,147	290	0,5	1,6
C=N	0,127	615	1,4	3,8
C≡N	0,115	880	3,1	4,8
C—O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
C—F	0,140	485	1,4	1,4
C—Cl	0,176	330	1,5	6,5
C—Br	0,191	280	1,4	9,4
C—I	0,212	240	1,3	14,6
H—C	0,109	415	0,4	1,7
H—O	0,096	465	1,5	1,7
H—S	0,134	340		4,8
H—N	0,101	390	1,3	1,8
N—N	0,148	160	0	2,0
N=N	0,124	420	0	4,1
N≡N	0,109	950	0	
N—O	0,137	200	1,0	2,4
N=O	0,122	400	3,0	4,0

La *longueur de liaison* est la distance séparant les centres des atomes liés. Elle est fonction de la nature des atomes et des liaisons qui les réunissent (simple, double ou triple). Plus une liaison est multiple, plus elle est courte. Normalement, les longueurs de liaison sont comprises entre 0,1 et 0,2 nm (nanomètre).

L'*angle de valence* (ou *valenciel*) est l'angle formé par les directions des liaisons d'un atome polyvalent. Ainsi, les deux liaisons O—H de la molécule d'eau font entre elles un angle de 100°. Pour l'atome d'oxygène ceci est son angle de valence. L'atome d'azote

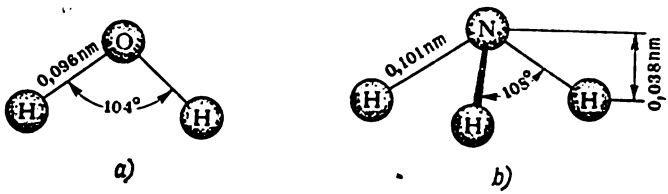


Fig. 14. Longueurs de liaison et angles de valence des molécules d'eau (*a*) et d'ammoniac (*b*)

en état trivalent possède 3 liaisons dirigées vers les angles de base d'une pyramide triédrique dont le sommet est constitué par l'azote. La figure 14 illustre les longueurs de liaison et les angles valenciels des molécules d'eau et d'ammoniac.

L'angle de valence du carbone dépend de son état valent, c'est-à-dire du type d'hybridation.

Pour déterminer les paramètres géométriques, on utilise l'analyse structurale aux rayons X et diffraction des électrons: passant à travers la substance étudiée, les rayons X ou le flux d'électrons donnent une figure de diffraction qui permet de mesurer les distances interatomiques ainsi que les angles de valence. Les deux méthodes se complètent: l'analyse structurale aux rayons X possède une grande précision (les distances interatomiques sont mesurées à $\pm$ 0,0001 nm près), mais elle ne sert à rien si l'on veut déterminer la position des atomes d'hydrogène. Par contre, la diffraction des électrons, moins précise (à 0,001 nm près), permet cependant de localiser les hydrogènes. La première est surtout employée dans le cas des corps cristallins; la seconde, dans le cas des gaz.

Les distances interatomiques et les angles de valence peuvent également être mesurés par *diffraction des neutrons* ou calculés à partir de résultats spectrométriques. Tous ces procédés ont permis d'obtenir des données fiables sur la structure géométrique des molécules organiques qui ont confirmé et précisé ce qui avait été déduit depuis longtemps par les chimistes à l'aide de leurs propres mé-

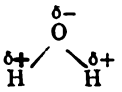
thodes, partant de la théorie de la structure chimique de Boutlérov et de l'hypothèse stéréochimique de Van't Hoff.

L'*énergie de liaison* est une grandeur qui caractérise la résistance d'une liaison. Quand il se forme une liaison chimique, il y a toujours un dégagement d'énergie; cette énergie dégagée, dite *énergie de liaison*, est exprimée en kilojoules par mole (kJ/mole). Il faut une certaine énergie pour rompre une liaison. Evidemment, plus l'énergie de liaison est élevée, plus cette liaison est stable et difficile à rompre.

La voie la plus directe pour se renseigner sur les énergies de liaison est l'exploitation des données thermochimiques, c'est-à-dire des renseignements sur les effets thermiques des réactions. En pratique, ces résultats sont d'habitude obtenus sous forme de *chaleurs de combustion*: effets thermiques qui accompagnent la combustion complète d'un composé organique avec formation d'oxydes de certains éléments composants (CO_2, H_2O, SO_2), l'azote, le brome et l'iode se dégageant comme tels, le chlore formant HCl. Pour la combustion on emploie des *calorimètres*, appareils constitués d'un récipient en métal résistant et qui permettent la combustion d'un corps sous pression d'oxygène; la quantité de chaleur dégagée est mesurable par élévation de température dans l'enveloppe d'eau du récipient. Avec les résultats obtenus on calcule les *chaleurs de formation* nécessaires pour former les composés correspondants à partir d'atomes des éléments constitutifs, passant ensuite aux énergies de liaison. Ainsi, la chaleur de formation du méthane est égale à 1660 kJ/mole. Comme il se forme dans ce cas quatre liaisons C—H, la part de chacune de ces liaisons s'élève à 1660 : 4 = 415 kJ/mole. La différence entre les chaleurs de formation de deux termes voisins de la série des paraffines est d'environ 1180 kJ/mole; cette valeur est égale à la chaleur de formation du groupe CH_2 (formation d'une liaison supplémentaire C—C et de deux liaisons C—H). Si l'on soustrait l'énergie de deux liaisons C—H de la valeur mentionnée plus haut, on obtient l'énergie de la liaison C—C ($\sim$ 350 kJ/mole). L'énergie des autres liaisons est calculée d'une manière analogue.

La *polarité d'une liaison* traduit la répartition des électrons entre deux atomes liés, aussi bien que celle de la charge sur ces atomes. L'*affinité électronique* des atomes peut varier selon les éléments: les uns, comme le lithium ou le sodium, cèdent facilement leurs électrons; d'autres, tels le fluor ou le chlore, en acceptent volontiers. On sait que la tendance au gain d'électrons (*électronégativité de l'atome*) croît, dans le cadre de la classification périodique, de gauche à droite et de bas en haut. C'est l'électronégativité qui détermine également le comportement de deux atomes vis-à-vis de la paire électronique mise en commun: un des partenaires peut être relativement « indifférent » à l'égard des électrons, laissant à l'autre la possibilité de s'emparer de cette paire d'électrons « plus qu'à moitié ». Une partie de la molécule acquiert ainsi une charge

positive, alors que l'autre est chargée négativement. Généralement, ces charges ne sont pas égales à la charge entière d'un électron. De telles charges partielles sont communément désignées par $\delta+$ et $\delta-$. La molécule d'eau en est un exemple élémentaire:



Pour une liaison, la polarité est un paramètre important, car c'est la nature de la charge qui détermine la réactivité d'un atome donné et qui exerce aussi son influence sur les propriétés physiques. La polarité se traduit le mieux par l'existence de systèmes dipolaires

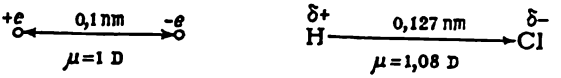


Fig. 15. Exemples de systèmes dipolaires

dont la polarité peut être déterminée par voie expérimentale et exprimée au moyen du *moment dipolaire* μ: produit de l'intensité de la charge e par la distance entre charges (fig. 15). L'intensité de la charge étant exprimée en unités électrostatiques ($4{,}8 \cdot 10^{-10}$ u.é.s.) et la distance entre charges étant égale à 0,1 nm, le moment dipolaire est de l'ordre de 10^{-18} dans le système C.G.S. Cette valeur a été choisie comme unité de moment dipolaire, le Debye (D).

La détermination expérimentale de la polarité repose tout d'abord sur la mesure des moments dipolaires. En voilà une illustration simple. Le moment dipolaire du chlorure d'hydrogène gazeux, trouvé par voie expérimentale, est égal à 1,08 D et la distance H—Cl est de 0,127 nm. En se servant de la relation entre le moment dipolaire, les charges et la distance qui les sépare ($\mu = e \cdot r$), on peut calculer la valeur des charges sur les atomes d'hydrogène et de chlore:

$$e = \frac{\mu}{r} = \frac{1{,}08 \cdot 10^{-18}}{0{,}127 \cdot 10^{-7}} = 0{,}85 \cdot 10^{-10} \text{ u.é.s.}$$

Cela veut dire que dans le chlorure d'hydrogène gazeux les atomes ne possèdent que moins de $^1/_5$ de la charge d'un électron (0,85 : 4,8). La liaison H—Cl est donc très sensiblement covalente, ne devenant ionique que lorsque cette molécule se trouve dans un milieu à grande constante diélectrique (eau).

En dehors de la polarité qui est propre aux liaisons dites statiques, chaque liaison possède une certaine *polarisabilité*: faculté de modifier (accroître) sa polarité sous l'action d'un champ électromagnétique extérieur. Comme un tel champ peut bien être créé par une particule

s'approchant lors d'une réaction chimique, la polarisabilité détermine dans une large mesure les propriétés chimiques.

La comparaison des propriétés physiques et chimiques de diverses liaisons covalentes est donnée dans le *Tableau 2*. Ces valeurs peuvent varier sensiblement sous l'influence des atomes voisins (liaisons voisines): c'est là notamment qu'on voit entrer en action l'interdépendance des atomes. Dans ce tableau, l'atome qui est à l'extrémité positive du dipôle est toujours placé en premier.

§ 13. Types des réactions organiques. Les réactions organiques, tout comme les réactions inorganiques, peuvent être classées suivant leur résultat en

réactions de substitution

$$CH_4 + Br_2 \rightarrow CH_3Br + HBr$$

réactions d'addition

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2{-}CH_2Br$$

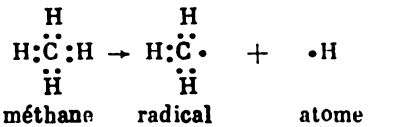
réactions d'élimination

$$BrCH_2{-}CH_2Br + Zn \rightarrow CH_2{=}CH_2 + ZnBr_2$$

Il existe un type de réactions d'addition présentant un grand intérêt: c'est l'interaction de deux ou plusieurs molécules organiques qui conduit à la complication du squelette carboné. Les transformations de ce genre sont dites *réactions de polymérisation*, *de condensation* ou *de polycondensation* (v. §§ 84, 183, 187).

Les progrès actuels de la chimie organique permettent en outre de classer les réactions organiques d'après leur mécanisme. En étudiant le mécanisme des réactions, on essaie de savoir comment, dans quel ordre et par quelle voie s'effectuent la rupture d'anciennes et la formation de nouvelles liaisons chimiques au cours de la réaction. Lorsque les réactions sont classées d'après leur mécanisme, on prend tout d'abord en considération le mode de rupture des liaisons covalentes dans la molécule en réaction. Ces modes de rupture sont en nombre de deux: rupture homolytique et rupture hétérolytique.

La *rupture homolytique* (*radicalaire*) d'une liaison covalente consiste en ce que la paire électronique qui lie deux radicaux se défait et chacun des radicaux libres qui en résultent garde un électron célibataire, restant une particule électroneutre:



La rupture radicalaire est surtout caractéristique des liaisons non polaires ou peu polaires (C—C, N—N, C—H) à température élevée, sous l'action de la lumière ultraviolette ou du rayonnement radioactif.

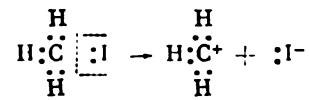
Les radicaux et les atomes libres qui résultent d'une rupture homolytique sont instables et ne peuvent exister qu'un temps très court. Ces particules intermédiaires sont réactives et subissent des transformations ultérieures en formant des produits stables. Ainsi, le radical méthyle et l'atome d'hydrogène peuvent se stabiliser par *dimérisation*:

$$\cdot CH_3 + \cdot CH_3 \rightarrow \underset{\text{éthane}}{H_3C{:}CH_3}$$

$$\cdot H + \cdot H \rightarrow H{:}H$$

Si le mélange réactionnel comporte d'autres corps (impuretés ou réactifs ajoutés volontairement), les radicaux peuvent se stabiliser par d'autres moyens qui seront décrits par la suite.

La *rupture hétérolytique* (*ionique*) d'une liaison covalente conduit à la formation de fragments à charge: cations et anions. La paire électronique commune ne se défait pas, mais se fixe complètement sur l'atome le plus électronégatif qui acquiert ainsi une charge négative en devenant un anion. L'autre particule, privée de son électron, acquiert une charge positive, se transformant en cation. La particule à charge positive sur le carbone est appelée *carbocation*:



iodure de méthyle — cation méthyle (carbocation) — anion iode

La rupture hétérolytique est propre aux liaisons fortement polaires ou facilement polarisables. Elle est favorisée par les solvants à haute constante diélectrique et à forte polarité.

Tout comme les radicaux libres, les carbocations sont instables. Ils réagissent facilement avec des particules à grande densité électronique excédentaire égale à une charge négative entière ou partielle, ainsi qu'avec des doublets électroniques libres. Les particules de ce type sont dénommées *nucléophiles*:

$$\underset{\text{cation méthyle}}{CH_3^+} + \underset{\text{anion hydroxyle}}{{:}\bar{O}H} \rightarrow \underset{\text{alcool méthylique}}{CH_3{:}OH}$$

Parmi les *réactifs nucléophiles* on peut citer l'eau, les alcalis, l'ammoniac, les restes acides (^-CN, $^-SO_3H$, etc.).

Parfois la rupture hétérolytique d'une liaison covalente conduit à la formation d'anions organiques (*carbanions*):

$$CH_3{:}Li \rightarrow :\bar{C}H_3 + Li^+$$

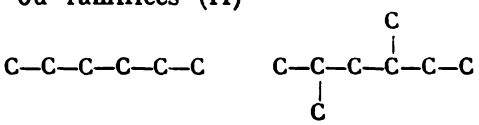
La stabilisation des carbanions est le résultat de leurs réactions avec des *réactifs électrophiles*, dont le proton, les cations métalliques, les carbocations, les résidus organiques à charge positive partielle. Comme exemple on peut indiquer la réaction entre le lithium-méthyle et l'eau:

$$CH_3{-}Li + \overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{OH} \rightarrow CH_4 + Li^+ + HO^-$$

Les radicaux libres, les carbocations et les carbanions jouent le rôle de particules intermédiaires réactives dans beaucoup de réactions organiques.

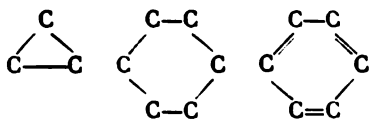
§ 14. Classification des composés organiques. La base de tout composé organique est son *squelette carboné*: une suite de carbones liés chimiquement. On distingue les types de squelette carboné suivants:

a) squelette acyclique: chaînes carbonées non ramifiées, linéaires ou droites, (I) ou ramifiées (II)



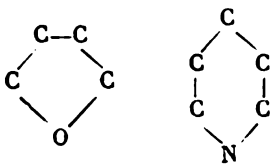
I II

b) squelette cyclique (III à V)



III IV V

c) squelette hétérocyclique (VI et VII)



VI VII

Tous ces schémas traduisent l'ordre des liaisons chimiques des atomes sans tenir compte de leur configuration spatiale. Ainsi, une chaîne carbonée non ramifiée a en réalité une forme en zigzag, pouvant être recourbée dans l'espace de la façon la plus fantasque.

Les composés aux chaînes carbonées I ou II sont appelés *com-*

posés acycliques ou *aliphatiques*. Les composés aux cycles carbonés III et IV sont *alicycliques*. Le schéma V présente le squelette carboné du benzène, principal représentant des *composés aromatiques*. Les formules VI et VII montrent que le noyau des *composés hétérocycliques* contient, en plus du carbone, d'autres atomes (appelés *hétéroatomes*). Dans le dernier cas le nom de squelette carboné devient conventionnel, car celui-là comprend aussi autres atomes que ceux de carbone.

Les composés, dont le squelette carboné ne fixe, par les valences du carbone restées libres, que des atomes d'hydrogène, sont appelés *hydrocarbures*.

Les composés qui ne possèdent que des liaisons C—C simples sont dits *saturés*; ceux à liaisons carbone—carbone multiples sont *insaturés* (*non saturés*).

Citons quelques hydrocarbures et hétérocycles de différentes classes avec leurs formules structurales:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ — Hydrocarbure aliphatique saturé à chaîne linéaire

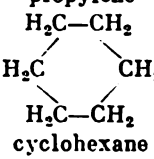
butane

$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$ — Hydrocarbure aliphatique saturé à chaîne ramifiée

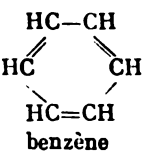
isopentane

$CH_3—CH=CH_2$ — Hydrocarbure aliphatique non saturé

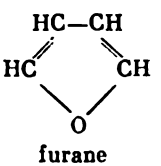
propylène

 — Hydrocarbure alicyclique saturé

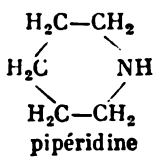
cyclohexane

 — Hydrocarbure aromatique élémentaire

benzène

 — Hétérocycle oxygéné

furane

 — Hétérocycle azoté

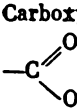
pipéridine

La plupart des molécules organiques contiennent, en plus du carbone et de l'hydrogène, d'autres atomes. Ce sont ces derniers qui déterminent en premier les propriétés chimiques des corps organiques. Ces atomes (oxygène, azote, soufre, etc.) forment des groupements dénommés *groupes fonctionnels*. L'appartenance d'un composé organique à une classe donnée est due à la présence d'un de ces groupes. Les groupes fonctionnels principaux et les classes correspondantes des composés organiques sont reproduits dans le *Tableau 3*.

« La chimie organique est la chimie des hydrocarbures et de leurs dérivés » — telle fut la définition de Carl Schorlemmer formulée au dernier siècle. Par « dérivés » il entendait les composés

Tableau 3

Groupes fonctionnels et classes des composés organiques

Groupes fonctionnels	Classes	Composés types	
		nom	formule
Halogènes F, Cl, Br, I	Dérivés halogénés	Iodure de méthyle	$CH_3—I$
Hydroxyle —OH	Alcools	Alcool méthylique (méthanol)	$CH_3—OH$
	Phénols	Phénol	C_6H_5-OH
Carbonyle	Aldéhydes	Aldéhyde acétique (acétaldéhyde)	$CH_3—C(=O)—H$
	Cétones	Acétone	$CH_3—C(=O)—CH_3$
Carboxyle 	Acides carboxyliques	Acide acétique	$CH_3—C(=O)—OH$
Nitryle $—NO_2$	Composés nitrés	Nitrobenzène	$C_6H_5—NO_2$
Aminogéne $—NH_2$	Amines	Ethylamine	$C_2H_5—NH_2$
Groupe diazoïque $—N_2X$	Composés diazoïques	Chlorure de benzènediazonium	$C_6H_5—N_2Cl$
Groupe mercapto —SH	Thiols (mercaptans, thio-alcools)	Méthanethiol (méthylmercaptan)	$CH_3—SH$
Groupe sulfonique $—SO_3H$	Sulfacides	Acide benzènesulfonique	$C_6H_5—SO_3H$

résultant de l introduction de divers groupes fonctionnels dans les molécules d'hydrocarbures.

Suivant les hétéroatomes entrant dans les groupes fonctionnels, ces derniers sont répartis en *fonctions oxygénées*: OH, CO, COOH,.. ..., *fonctions azotées*: NO, NO_2, NH_2, ..., *fonctions soufre*: SH, SO, SO_2, SO_3H, ..., *fonctions phosphore*: PH_2, $PO(OH)_2$, et ainsi de suite.

Dans plusieurs groupes fonctionnels on peut reconnaître les fragments de molécules inorganiques: OH — de l'eau, NO_2 — de l'acide nitrique, NH_2 — de l'ammoniac, SO_3H — de l'acide sulfurique. En effet, les composés organiques correspondants gardent dans une mesure considérable les propriétés chimiques de leurs prototypes inorganiques.

Le nombre total de groupes fonctionnels connus à l'heure actuelle est très élevé: même les grands cours de chimie organique n'en mentionnent qu'une partie.

Une molécule organique peut comporter également deux ou plusieurs groupes fonctionnels. S'ils sont identiques (deux halogènes, deux ou trois hydroxyles, etc.), un tel composé est dit *à fonctions multiples* (*multifonctionnel*). Les composés organiques dont la molécule possède deux ou plusieurs groupes fonctionnels différents, sont appelés *hétérofonctionnels*.

Voilà quelques exemples de composés mono, multi et hétérofonctionnels:

$CH_3—CH_2—OH$ alcool éthylique	Composé hydroxylé monofonctionnel
$HOCH_2—CH(OH)—CH_2OH$ glycérol	Composé hydroxylé multifonctionnel
$H_2N—CH_2—COOH$ glycine	Composé hétérofonctionnel (acide aminé)
$CH_3—CO—CH_2—COOH$ acide acétylacétique (acide acéto-acétique)	Composé hétérofonctionnel (céto-acide)

Dans le présent cours nous nous basons sur le principe de classification des composés organiques d'après leurs groupes fonctionnels. En examinant les propriétés de ces groupes, on attirera constamment l'attention du lecteur sur la nature des atomes qui les composent et celle des liaisons interatomiques.

PREMIÈRE PARTIE

HYDROCARBURES

Les *hydrocarbures* sont des composés organiques dont la molécule n'est constituée que de deux éléments: carbone et hydrogène. La structure de leur squelette carboné peut être variée. Comme les atomes de carbone ont la faculté de former des chaînes et des cycles de tailles et formes différentes et peuvent présenter en outre plusieurs types de liaison, le nombre d'hydrocarbures existants est élevé. Une autre distinction entre différents types d'hydrocarbures est leur saturation en hydrogène plus ou moins grande. Toute molécule d'hydrocarbure ne peut posséder qu'un nombre pair d'hydrogènes.

CHAPITRE II

ALCANES

De tous les hydrocarbures les alcanes sont les plus riches en hydrogène, en étant complètement saturés, d'où leur nom d'*hydrocarbures saturés*. On les appelle aussi *paraffines*. Il existe encore une autre dénomination, d'après le premier terme de la série: *hydrocarbures de la série méthanique*.

§ 15. Série homologue des alcanes. Structure. Isomérie. Le *méthane* CH_4 est l'alcane le plus simple.

Il existe une série d'hydrocarbures semblables au méthane:

CH_4	méthane	C_9H_{20}	nonane
C_2H_6	éthane	$C_{10}H_{22}$	décane
C_3H_8	propane	$C_{11}H_{24}$	undécane
C_4H_{10}	butane	$C_{12}H_{26}$	dodécane
C_5H_{12}	pentane	$C_{13}H_{28}$	tridécane
C_6H_{14}	hexane	$C_{14}H_{30}$	tétradécane
C_7H_{16}	heptane	$C_{15}H_{32}$	pentadécane, etc.
C_8H_{18}	octane		

En considérant la série ci-dessus, on se rend facilement compte du fait que chacun de ses termes diffère du précédent d'un groupe CH_2. On peut en tirer une formule générale: C_nH_{2n+2}. On verra par la suite que les propriétés chimiques de tous les paraffines sont proches.

Une série des composés à structure chimique semblable, à propriétés voisines et qui ne diffèrent entre eux que d'un groupe CH_2 est appelée *série homologue*. Les termes de cette série sont dits *homologues*, le groupe CH_2 dont diffèrent deux termes voisins de la série, est la *différence homologique* de composition.

L'*homologie* est un phénomène caractéristique de toute la chimie organique. Elle est un exemple frappant d'une des lois fondamentales de la nature: loi de passage de la quantité à la qualité. Engels écrivait: « ... En rajoutant à chaque fois un groupe CH_2 supplémentaire, nous obtenons un corps qui diffère qualitativement du corps précédent ... On peut dire que la chimie est une science qui étudie les changements qualitatifs résultant des changements de la composition quantitative des corps. »

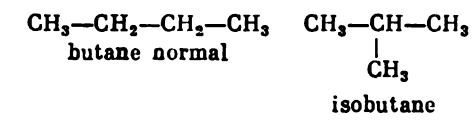
La découverte de l'homologie a facilité l'étude des composés organiques: il suffit de connaître les propriétés d'un terme typique de la série pour se rendre compte des propriétés essentielles de tous les autres. (Le premier terme de la série n'est presque jamais caractéristique de la série entière.)

Le trait distinctif de tous les composés saturés est le fait d'avoir une liaison simple entre les atomes de carbone. Cette liaison est formée par *une seule paire d'électrons*. Dans ce cas les orbitales électroniques se recouvrent au maximum sur la droite reliant les noyaux de deux atomes. Une telle liaison est dite *liaison* σ (sigma) et les électrons qui la forment sont appelés *électrons* σ. La distribution de la densité électronique d'une liaison σ est symétrique par rapport à l'axe reliant les centres des atomes qui y participent (v. § 11).

Les carbones des molécules d'hydrocarbures saturés sont en hybridation sp^3; chaque carbone est lié à d'autres carbones ou à des hydrogènes par 4 liaisons σ. L'atome de carbone en hybridation sp^3 a une configuration tétraédrique (v. fig. 9). Les valeurs caractérisant les longueurs et les énergies des liaisons C—C et C—H figurent dans le *Tableau 2* (v. § 12).

Comme on l'a déjà dit, l'*isomérie* se traduit par l'existence de corps différents qui ont la même composition de la molécule. L'isomérie est due le plus souvent à des différences de structure chimique. L'ordre varié des liaisons interatomiques détermine une certaine variation des propriétés atomiques, car les atomes liés directement exercent la plus grande influence réciproque. La variation des propriétés de chaque atome et de chaque liaison se répercute sur les propriétés du composé entier.

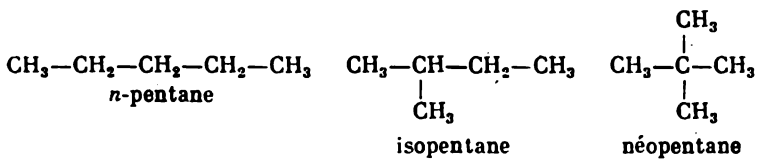
Ainsi, on connaît deux isomères de la composition C_4H_{10} : le butane normal à chaîne carbonée linéaire et l'isobutane à chaîne carbonée ramifiée :



Les deux sont des gaz, mais le point d'ébullition est de —0,5 °C pour le *n*-butane et de — 11,7 °C pour l'isobutane. C'est Boutlérov qui synthétisa l'isobutane en 1867, prouvant par là l'existence d'isomérie dans le cas des hydrocarbures.

Lorsque les isomères diffèrent par l'ordre des liaisons interatomiques dans la molécule, c'est de l'*isomérie structurale*. Les hydrocarbures présentent la plus simple isomérie structurale — celle de squelette carboné. Les composés à chaîne carbonée linéaire (droite ou normale) sont appelés *normaux* (leur nom est précédé de la lettre *n*, abréviation de normal).

Les premiers termes de la série homologue des paraffines — le méthane, l'éthane, le propane — n'existent que sous une seule forme, n'ayant pas d'isomères. Le butane, comme on l'a déjà signalé, en a deux. On connaît trois isomères de la composition C_5H_{12} (pentane) :

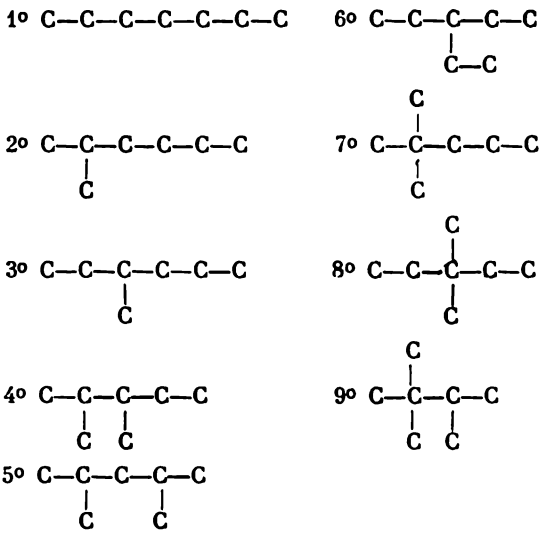


La quantité d'isomères théoriquement possibles croît avec le nombre de carbones dans la molécule. Ainsi, leur quantité s'élève à 5 pour l'hexane, à 9 pour l'heptane, à 18 pour l'octane, à 35 pour le nonane, à 4 347 pour le pentadécane ($C_{15}H_{32}$) et à 4 111 846 763 (plus de 4 milliards) pour le triacontane ($C_{30}H_{62}$).

Cela ne veut pas dire que tous les isomères possibles en théorie sont réellement connus. Ils ont été obtenus pour les hydrocarbures de C_1 à C_9, mais on n'en connaît que quelques-uns pour les homologues supérieurs.

En déduisant les formules d'isomères, il vaut mieux construire tout d'abord le schèma du squelette carboné, en raccourcissant progressivement ensuite la chaîne principale et en plaçant les carbones qui en ont été retirés de sorte à obtenir toutes les ramifications (chaînes latérales ou secondaires) possibles. Voilà, par exemple,

les schémas du squelette carboné des heptanes isomères (C_7) :



Pour avoir la formule définitive d'un hydrocarbure, il faut compléter le schéma du squelette carboné par les hydrogènes en nombre indispensable.

Ces exemples font comprendre que les carbones d'un hydrocarbure saturé ne sont pas équivalents : ils peuvent être liés à un nombre varié d'autres carbones ou d'hydrogènes.

L'atome de carbone est *primaire*, *secondaire*, *tertiaire* ou *quaternaire* selon le nombre de ses valences consacrées à la liaison C—C (1, 2, 3 ou 4 respectivement). Dans les molécules d'alcanes normaux il n'y a que des carbones primaires (aux extrémités de la chaîne) et secondaires (à l'intérieur de la chaîne).

Un alcane dépourvu d'un de ses hydrogènes devient résidu monovalent appelé *alcoyle* ou *alkyle*. Les noms des radicaux sont largement utilisés en nomenclature des composés organiques, c'est-à-dire pour nommer les corps organiques. On verra plus loin que les alcoyles peuvent exister un certain temps comme produits intermédiaires de réactions (cf. § 50).

Les noms des alcoyles sont dérivés des noms des hydrocarbures en remplaçant le suffixe *ane* par *yle* : CH_3, méthyle ; C_2H_5, éthyle ; C_3H_7, propyle ; C_4H_9, butyle ; C_5H_{11}, pentyle (amyle) ; C_6H_{13}, hexyle.

La formule générale des alcoyles est C_nH_{2n+1} ; dans les formules de composés organiques ils sont souvent désignés par Alk ou R. Les molécules de méthane et d'éthane forment chacune un seul radical monovalent (méthyle, éthyle). Dans le cas du propane $CH_3—CH_2—CH_3$ l'hydrogène peut être détaché en deux endroits différents :

du carbone primaire en formant le propyle $CH_3—CH_2—CH_2—$, ou du carbone secondaire en formant le propyle secondaire ou isopropyle $CH_3—\underset{|}{CH}—CH_3$. De même, les molécules de butane et d'isobutane peuvent former chacune deux radicaux monovalents:

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$ butyle

$CH_3—CH_2—\underset{|}{CH}—CH_3$ butyle secondaire (*sec*-butyle)

$CH_3—\underset{|}{CH}—CH_2—$ ($\underset{|}{CH_3}$) isobutyle

$CH_3—\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}—$ ($\underset{|}{CH_3}$) butyle tertiaire (*tert*-butyle)

On voit donc que les alcoyles peuvent être *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires* suivant le carbone à libre valence (primaire, secondaire ou tertiaire).

§ 16. Conformations. Modèles moléculaires. Les formules structurales montrent l'ordre des liaisons interatomiques d'une molécule sans reproduire toutefois leur disposition spatiale.

Examinons de plus près le modèle de la molécule d'éthane. Sans perturber l'ordre des liaisons chimique (la structure chimique)

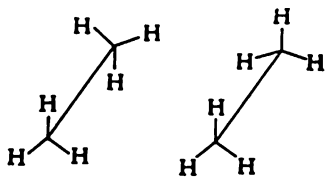


Fig. 16. Deux conformations de l'éthane: formules en perspective

ni les angles de valence ou les longueurs de liaison, modifions la disposition spatiale d'un des méthyles par rapport à l'autre en le faisant pivoter autour de l'axe C—C. La molécule d'éthane prend alors des formes géométriques variées qui se distinguent par la disposition réciproque des méthyles autour de l'axe. La figure 16 montre deux de ces formes en perspective.

Pour représenter ces formes d'une manière plus évidente, on a recours aux projections que l'on obtient en admettant que le regard de l'observateur glisse le long des liaisons C—C (fig. 17). Ces projections sont appelées *projections* (ou *formules de conformation*) *de Newman*. Le carbone le plus rapproché de l'observateur est supposé être au centre de la formule; on voit ses trois liaisons allant

vers les hydrogènes; les liaisons du second carbone, éloigné de l'observateur, « dépassent » le cercle.

Comme le montre la figure 17, la disposition réciproque des méthyles de ce modèle est caractérisée par l'angle φ. Si l'on admettait qu'à chaque valeur de cet angle correspond un isomère stérique distinct, on serait en face d'une contradiction due à ce fait incontestable qu'il n'existe en réalité qu'un seul éthane, sans isomères. C'est pourquoi Van't Hoff eut l'idée de la libre rotation des groupes autour des liaisons simples, ce qui revenait à affirmer l'inexistence de formes moléculaires particulières rattachées aux valeurs de l'angle

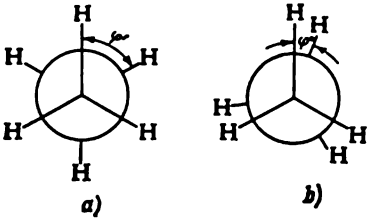


Fig. 17. Deux conformations de l'éthane: projections de Newman:
a — décalée; *b* — éclipsée

φ. Cette idée de Van't Hoff fut précisée par la suite. On sut que la disposition caractérisée par l'angle φ° (v. fig. 17, *b*), dite *éclipsée*, est moins avantageuse énergétiquement que la disposition sous l'angle φ′ (v. fig. 17, *a*), dite *décalée*. Ainsi, l'hypothèse de Van't Hoff de la libre rotation des groupes autour des liaisons simples fut remplacée par l'idée que la molécule tend à avoir la forme géométrique la plus avantageuse qui possède la moindre énergie et qui s'obtient par rotation autour des liaisons simples.

Les différentes formes géométriques que la molécule prend grâce à la rotation autour des liaisons simples sont appelées *conformations* ou *isomères de rotation* (*conformères* ou *rotamères*).

La rotation autour de la liaison σ modifie les distances séparant les atomes non liés entre eux, la diminution de la distance faisant croître leur répulsion réciproque ainsi que l'énergie potentielle.

Dans le cas de la conformation éclipsée les hydrogènes de la molécule d'éthane sont rapprochés au maximum, alors qu'ils sont le plus éloignés s'il s'agit de la conformation décalée. Cela fait que la conformation éclipsée correspond à une énergie potentielle de répulsion plus élevée. Mais, la différence d'énergie n'atteignant que 12 kJ/mole, le passage d'une conformation à l'autre s'effectue très aisément et la séparation de ces isomères sous une forme stable est impossible.

Les molécules plus multiples peuvent avoir un grand nombre de conformations; celles qui se réalisent en premier sont les plus

avantageuses du point de vue énergétique. Une chaîne carbonée suffisamment longue peut prendre, en se recourbant, des formes géométriques très variées. Quelques conformations d'une chaîne de 5 carbones sont illustrées par la figure 18.

Les formes planes qui y sont représentées (*a*, en zigzag; *b*, en pince; *c*, irrégulière) ne constituent qu'une partie des conformations possibles: rien n'oblige les atomes de carbone à se trouver dans un même plan. Quelle que soit la conformation d'une chaîne carbonée à liaisons simples, ses trois atomes voisins ne s'alignent jamais sur une même droite.

Un corps organique est constitué ordinairement d'un mélange de plusieurs conformères en équilibre. Les plus fréquents parmi

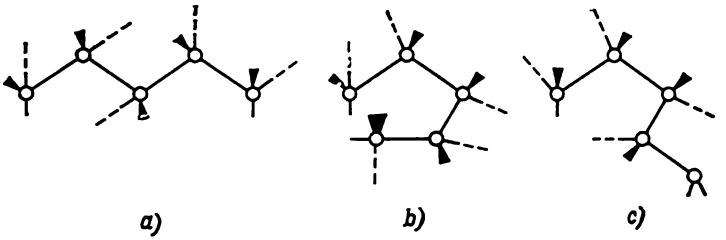


Fig. 18. Conformations d'une chaîne de 5 carbones:
a — en zigzag; *b* — en pince; *c* — irrégulière

ces derniers sont ceux á énergie interne minimale, les plus avantageux. De nombreuses propriétés physiques et chimiques d'un corps sont déterminées par sa conformation prépondérante.

Comme en témoignent les résultats radiographiques, les alcanes non ramifiés possèdent, à l'état solide, une conformation régulière en zigzag.

Les modèles élémentaires, comme ceux de la figure 14, montrent l'ordre des liaisons interatomiques d'une molécule et la valeur de l'angle de valence, mais ils ne peuvent donner aucune indication sur les vraies dimensions des atomes, non plus que sur le remplissage de l'espace intramoléculaire. Il n'y a en réalité aucun espace libre à l'intérieur d'une molécule. Il existe des *modèles hémisphériques*, appelés aussi modèles de Stuart-Briegleb, qui permettent d'avoir une idée plus juste de la structure moléculaire et du remplissage de l'espace intramoléculaire. En construisant ces modèles, on tient compte du fait que chaque atome est caractérisé par deux « rayons »: rayon intermoléculaire (de Van der Waals) *a* et rayon atomique (covalent) *r*.

Le *rayon de Van der Waals* sert à caractériser l'encombrement de l'atome non lié (libre); il est fonction de la nature de l'élément, de son état valent et de la multiplicité de la liaison. Le *rayon de*

covalence est égal à la mi-distance entre deux atomes identiques unis par une liaison covalente.

Si deux atomes s'unissent par une liaison chimique, leurs centres sont plus proches l'un de l'autre que ne le permettent les rayons de Van der Waals. Dans ce cas la distance entre les centres des atomes liés est égale à la somme de leurs rayons covalents. Pour que le modèle en tienne compte, on trace depuis le centre de la sphère représentant l'atome un segment de droite égal au rayon covalent

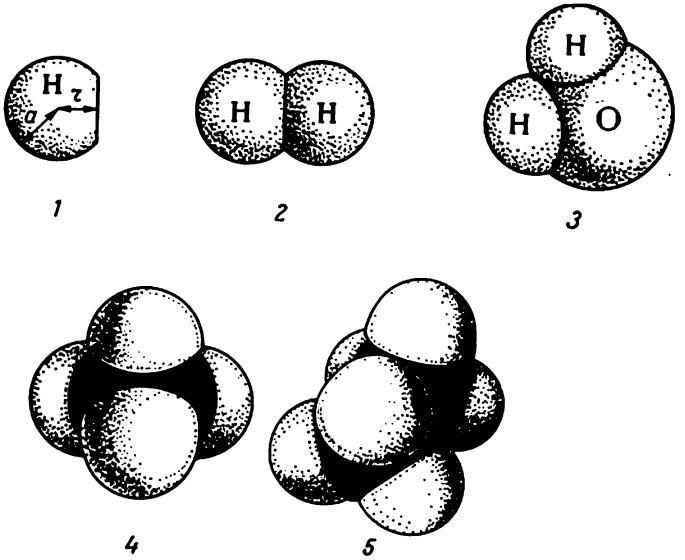


Fig. 19. Modèles moléculaires hémisphériques:

1 — atome d'hydrogène (*a* — rayon de Van der Waals; *r* — rayon de covalence); *2* — molécule d'hydrogène; *3* — eau; *4* — méthane; *5* — éthane

à l'échelle choisie et on découpe une calotte sphérique à son extrémité. La sphère à une seule tranche correspond à l'atome d'un élément monovalent (par exemple hydrogène, fig. 19, *1*). En joignant deux modèles par les endroits coupés, on obtient le modèle de la molécule d'hydrogène (fig. 19, *2*). Ce modèle traduit correctement la distance interatomique et délimite la zone à l'intérieur de laquelle aucun autre atome ne peut pénétrer. Le modèle de l'oxygène divalent est une sphère à deux tranches formant entre elles un angle de 105° environ. Le modèle de la molécule d'eau est construit à partir d'un modèle de l'oxygène et de deux modèles de l'hydrogène (fig. 19, *3*). Le carbone en hybridation sp^3 est une sphère à quatre tranches qui font entre elles des angles tétraédriques. En appliquant dessus les modèles de l'hydrogène, on obtient le modèle de la molécule de méthane (fig. 19, *4*), etc.

§ 17. **Nomenclature des alcanes.** La nomenclature fixe les règles de dénomination des corps. Le nom d'un composé organique doit être l expression non seulement de sa composition, mais aussi de sa structure. Autrement dit, il doit permettre d'écrire sa formule structurale avec précision et sans difficultés.

Une *nomenclature rationnelle* fit son apparition dès le milieu du XIX^{e} siècle. Cette nomenclature considérait les corps organiques comme des produits de complication du plus simple homologue correspondant. Elle est toujours utilisée pour des composés peu complexes.

En 1892, le Congrès international de chimie qui se tint à Genève approuva les règles d'une nouvelle nomenclature scientifique qui reçut le nom de *nomenclature de Genève.* Cette nomenclature concernait surtout le domaine des composés à chaîne ouverte. Pour dénommer un corps d'après les Règles de Genève, on prend pour point de départ le nom de l'hydrocarbure à partir duquel ce corps peut être obtenu par substitution. Cette nomenclature est appelée *substitutive.*

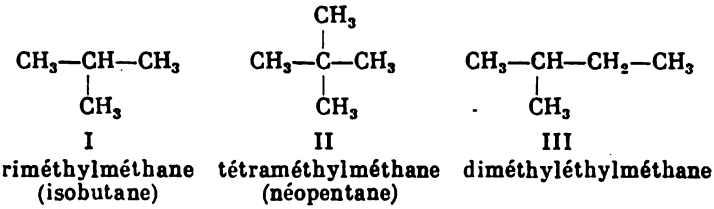
Un nouveau règlement relatif à la nomenclature des composés organiques fut adopté à la Conférence de Liège en 1930 (*Règles de Liège*). Les travaux de nomenclature se sont poursuivis. A ce jour les règles les plus complètes sont celles élaborées par l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée (I.U.P.A.C. d'après les initiales de sa dénomination anglo-saxonne).

La nomenclature I.U.P.A.C. résulte des efforts déployés depuis un siècle et constitue une Nomenclature Internationale moderne pour les composés organiques à plusieurs centaines de paragraphes. Pour de différents types de composés elle prévoit des *dénominations rationnelles* aussi bien que des *dénominations substitutives.* Nous ferons connaître la nomenclature moderne au fur et à mesure de notre exposé. On va commencer par les noms des paraffines.

Les quatre premiers homologues de la série des alcanes ont des noms arbitraires (dits *triviaux*) : méthane, éthane, propane, butane. Les noms des homologues qui succèdent sont dérivés des mots grecs désignant le nombre de carbones de la molécule ; on y rajoute le suffixe *ane* (commun à tous les alcanes). Les isomères à chaîne ramifiée portent les mêmes noms que ceux à chaîne droite ; dans le cas de ces premiers la dénomination n'est plus univoque : de tels noms ne peuvent traduire la structure de l'isomère.

Si l'on se réfère à la *nomenclature rationnelle*, tous les noms d'alcanes y sont formés à partir de l'appellation du plus simple homologue de la série, le méthane, à laquelle sont rajoutés les noms des radicaux hydrocarbures qui y remplacent des atomes d'hydrogène. Les noms se terminent par le mot « méthane », les radicaux étant énumérés dans l'ordre de croissance de leur multiplicité. S'il y a plusieurs radicaux identiques, leur nombre est indiqué

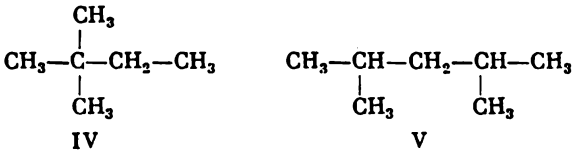
à l'aide des préfixes: di, tri, tétra. Citons quelques exemples où à côté des dénominations rationnelles sont données, entre parenthèses, certains noms triviaux:



I triméthylméthane (isobutane)

II tétraméthylméthane (néopentane)

III diméthyléthylméthane



IV triméthyléthylméthane (néohexane)

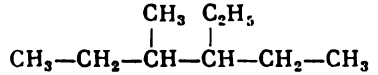
V diméthylisobutylméthane

La *nomenclature substitutive* actuelle considère les hydrocarbures à chaîne ramifiée comme des dérivés des alcanes normaux dans lesquels certains hydrogènes seraient remplacés par des radicaux hydrocarbures. La chaîne la plus longue est choisie comme principale. Ses carbones sont numérotés en commençant par le carbone terminal le plus proche de la ramification. On indique par un chiffre le carbone qui porte le radical substituant, ce chiffre accompagnant le nom du radical suivi de celui de la chaîne principale. Si les mêmes radicaux se répètent, on énumère les chiffres indiquant leur position, le nombre de radicaux identiques étant désigné par un préfixe: di, tri ou tétra. Un alcane est donc dénommé comme suit:

alcoyles-chiffres-chaîne principale-désinence *ane*

Les structures de I à V (v. ci-dessus) deviennent donc: I — méthyl-2 propane; II — diméthyl-2,2 propane; III — méthyl-2 butane; IV — diméthyl-2,2 butane; V — diméthyl-2,4 pentane.

Pour le composé VI la numérotation débute par le radical plus simple, méthyle:

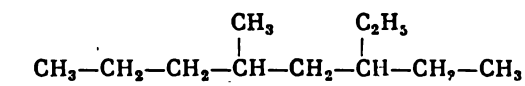


VI

méthyl-3 éthyl-4 hexane

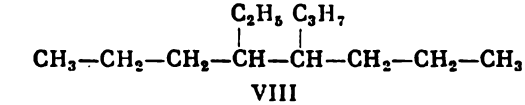
Pour les composés VII et VIII la numérotation commence par le radical éthyle: dans le cas du composé VII, en qualité du plus proche de l'extrémité de la chaîne; dans celui du composé VIII, en qualité du plus simple de deux radicaux se trouvant à la même

distance des extrémités de la chaîne principale :



VII

méthyl-5 éthyl-3 octane



VIII

éthyl-4 propyl-5 octane

§ 18. **Les procédés d'obtention des alcanes.** A l'échelle industrielle des alcanes sont obtenus principalement à partir du pétrole et du gaz naturel. On en isole les alcanes de C_1 à C_5 sous leur forme individuelle. On peut indiquer trois catégories de procédés d'obtention des alcanes.

Réactions où le nombre de carbones de la molécule demeure inchangé. Le procédé industriel le plus courant est l'hydrogénation d'hydrocarbures insaturés en présence d'une faible quantité de catalyseur (platine, palladium, nickel) :

$$R{-}CH{=}CH{-}R' \xrightarrow{H_2,\ \text{catalyseur}} R{-}CH_2{-}CH_2{-}R'$$

(pour plus de détails v. § 33).

Réactions où le nombre de carbones de la molécule diminue. Ce sont :

a) Craquage (cracking). Lorsque les paraffines sont chauffées à plus de 400 °C, les liaisons C—C rompent et l'on obtient un mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés plus simples :

$$\underset{\text{pentane}}{C_5H_{12}} \longrightarrow \underset{\text{propane}}{C_3H_8} + \underset{\text{éthylène}}{C_2H_4}$$

(v. §§ 20, 30).

b) Fusion de sels de mono-acides carboxyliques avec des alcalis :

$$CH_3{-}COONa + NaOH \rightarrow CH_4 + Na_2CO_3$$

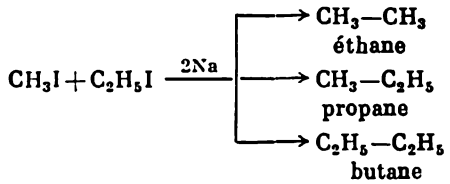
Réactions où le squellette carboné se complique.

a) Réaction de Wurtz (1855) : se fait par action du sodium métallique sur des halogénures d'alcoyle :

$$2CH_3I + 2Na \rightarrow CH_3{-}CH_3 + 2NaI$$

Cette réaction est surtout valable pour obtenir les hydrocarbures dont les molécules sont constituées de deux parties identiques. Pour obtenir des hydrocarbures à structure asymétrique, on est obligé à prendre un mélange de deux halogénures, tandis que les produits

de réaction sont dans ce cas en nombre de trois au lieu d'un :



b) Synthèse directe à partir des éléments. Le méthane se forme dans un arc électrique entre les électrodes de charbon, en présence d'hydrogène :

$$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$$

Les réactions de ce type, mais réalisées dans d'autres conditions, ont trouvé une application pratique dans le procédé d'hydrogénation de la houille (Bergius, 1920). La houille en suspension dans des huiles lourdes est chauffée (vers 400 °C) en présence d'hydrogène, sur des catalyseurs à base de fer ou de manganèse, sous une pression de l'ordre de 300 kgf/cm^2. On obtient ainsi un mélange d'hydrocarbures : essence synthétique.

c) L'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sur le fer, le cobalt et le nickel entre 200 et 400 °C conduit à la formation d'hydrocarbures liquides utilisés en qualité d'essence synthétique :

$$nCO + 2(n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$$

On sait que les réserves houillères sont beaucoup plus abondantes que celles de pétrole ; il est donc fort possible que les procédés de transformation de la houille en carburant liquide auront une grande valeur pratique dans les années à venir.

§ 19. Propriétés physiques et chimiques des alcanes : caractéristiques générales. Comme cela ressort du *Tableau 4*, dans les conditions normales les quatre premiers homologues de la série des alcanes sont gazeux, tandis que ceux de C_5 à C_{15} sont des liquides et à partir de C_{16}, des solides. Le long de cette série homologue on voit augmenter les points d'ébullition et de fusion, ainsi que la densité relative. Compte tenu de cette tendance, il est possible de prévoir les propriétés d'un terme inconnu de la série en fonction des caractéristiques des composés voisins. Ainsi, pour l'hexane, le point d'ébullition est de 68,8 °C ; pour l'heptane, 98,4 °C. Un groupe CH_2 supplémentaire correspond donc à un écart de la température d'ébullition égal à 29,6 °C (différence homologique de température d'ébullition). Cela nous permet d'obtenir le point d'ébullition pour l'octane : 98,4 + + 29,6 = 128 °C. La détermination expérimentale de cette valeur donne le même résultat à 2° près. En effectuant ce calcul, il ne faut pas oublier que cette différence homologique de température d'ébullition (comme, d'ailleurs, l'incidence homologique sur toutes les

Tableau 4

Propriétés physiques de quelques alcanes normaux

Nom	Formule	F, °C	Eb, °C	Densité relative, d_4^{20}
Méthane	CH_4	—182,5	—161,5	0,424 [a]
Ethane	C_2H_6	—183,7	—88,6	0,546 [a]
Propane	C_3H_8	—187,6	—42,2	0,585 [a]
Butane	C_4H_{10}	—138,3	—0,5	0,579 [b]
Pentane	C_5H_{12}	—129,7	+36,1	0,626
Hexane	C_6H_{14}	—95,3	68,8	0,659
Heptane	C_7H_{16}	—90,6	98,4	0,684
Décane	$C_{10}H_{22}$	—30,0	173,0	0,730
Tétradécane	$C_{14}H_{30}$	+5,5	253,0	0,764
Pentadécane	$C_{15}H_{32}$	10,0	270,5	0,769
Hexadécane	$C_{16}H_{34}$	18,1	287,5	0,775 [c]
Eicosane	$C_{20}H_{42}$	36,5	344,0	0,778 [c]
Pentacontane	$C_{50}H_{102}$	93,0	421,0 (sous 15 mm Hg)	0,942 [c]
Hectane	$C_{100}H_{202}$	115,4	—	—

Note: *a*—au point d'ébullition; *b*—sous pression; *c*—au point de fusion

autres constantes physiques) peut présenter des variations: les propiétés des molécules d'alcanes supérieurs sont relativement moins influencées par le fait d'avoir un groupe CH_2 de plus ou de moins. Les alcanes ramifiés possèdent un point d'ébullition inférieur à celui de leurs isomères à chaîne normale.

Citons à titre d'exemple les points d'ébullition pour les pentanes isomères:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (36,1 °C)

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ (27,8 °C)

$CH_3-C(CH_3)_2-CH_3$ (9,4 °C)

Les liquides apolaires sont caractérisés par la présence de forces de Van der Waals agissant entre les surfaces moléculaires. Cette interaction moléculaire s'amplifie avec la taille et la surface des molécules. Plus la masse moléculaire relative est grande, plus le point d'ébullition est élevé. Or, la forme d'une molécule ramifiée tend à la sphéricité, sa surface diminue, ce qui affaiblit les forces intermolé-

culaires qui deviennent plus facilement surmontables à températures plus basses.

Le point de fusion augmente, au contraire, en fonction de la ramification de la chaîne carbonée. La densité des alcanes est toujours inférieure à 1.

Ces composés, pratiquement insolubles dans l'eau, se dissolvent dans l'éther et dans d'autres solvants organiques. Le méthane et l'éthane n'ont presque pas d'odeur, les hydrocarbures de C_3 à C_{15} possèdent l'odeur bien reconnaissable de l'essence ou du lampant, tandis que les alcanes supérieurs sont inodores du fait de leur faible volatilité.

Les alcanes sont peu réactionnels, d'où leur autre nom de paraffines (de *parum affinis*, qui a peu d'affinité). Konovalov appelait même les paraffines « cadavres chimiques » à cause de leur passivité.

Le comportement chimique des hydrocarbures saturés est déterminé par la nature et la résistance de leurs liaisons intramoléculaires. La solidité de la liaison C—C s'explique par la petite taille de l'atome de carbone et par sa configuration tétraédrique en hybridation sp^3: cela permet à la charge électronique existant entre les noyaux d'atteindre sa concentration maximale. La stabilité de la liaison C—H est due au fait que lors de la formation de cette liaison l'orbitale sp^3 du carbone se retrouve tout près du noyau, car l'hydrogène se distingue par l'absence d'électrons internes qui pourraient repousser la charge électronique du carbone. La liaison σ est peu polarisée dans les molécules d'alcanes, le carbone et l'hydrogène ayant les valeurs de l'électronégativité très voisines (respectivement 2,5 et 2,1). C'est pour cette raison que les hydrocarbures saturés sont peu polaires et difficiles à polariser. Ils n'ont aucune tendance à la rupture hétérolytique. L'action de réactifs nucléophiles ou électrophiles étant entravée, les paraffines résistent aux réactifs ioniques. En outre, à températures ordinaires elles sont insensibles aux acides concentrés (nitrique, sulfurique, etc.), aux alcalis fondus ou concentrés, aux oxydants courants (permanganate de potassium, mélange chromique, etc.). Les métaux, même alcalins, sont incapables de déplacer leur hydrogène. Ces propriétés trouvent des applications pratiques: on emploie le kérosène pour conserver des métaux alcalins, on enduit certaines pièces métalliques d'huile de graissage pour éviter la corrosion, on se sert de l'acide sulfurique ou d'alcalis concentrés en raffinage des produits pétroliers, etc.

Les hydrocarbures saturés ne peuvent présenter de rupture autre que la rupture homolytique des liaisons. On assiste alors à la substitution des atomes d'hydrogène, à la dégradation du squelette carboné (crackage), à l'oxydation complète ou partielle (combustion). Tous cela délimite le domaine des réactions dont les paraffines sont capables. Ce sont tout d'abord les *réactions de substitution radicalai-*

res qui ne peuvent d'ailleurs avoir lieu que sous certaines conditions assez rigoureuses (sous l'effet de la lumière, à températures élevées). *Les réactions d'addition sont interdites aux alcanes*: c'est là leur distinction essentielle en regard des hydrocarbures non saturés.

Bien que la liaison C—H soit plus résistante que la liaison C—C (cf. énergies et longueurs de liaison, *Tableau* 2), les réactions entraînant le détachement de l'hydrogène sont plus fréquentes: étant disposées en surface de la molécule organique, les liaisons C—H sont de ce fait plus accessibles à l'action de divers réactifs.

Le mécanisme de la substitution de l'hydrogène des alcanes par le chlore ou le brome est le mieux connu. Ces réactions suivent un mécanisme en chaîne radicalaire: reconstitution constante de particules actives, la transformation s'étendant à un nombre toujours croissant de molécules du corps réagissant.

Le chlore et le brome moléculaires n'entrent guère en réaction avec les hydrocarbures saturés dans les conditions normales. Ce n'est qu'en état atomique qu'ils sont capables d'arracher un hydrogène de la molécule d'un alcane. Il faut donc que la molécule d'halogène se dissocie au préalable en donnant des atomes libres qui amorcent une réaction en chaîne. Cela peut se faire sous l'effet de la lumière ou de la chaleur. Ainsi, la chloration du méthane se présente comme suit:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière ou chaleur}} 2Cl\cdot \qquad (1)$$

Ensuite l'atome de chlore attaque un atome d'hydrogène (et non celui de carbone) de la molécule de méthane. L'hydrogène est arraché donnant naissance à un radical libre (méthyle):

$$H_3C : H + \cdot Cl \rightarrow H : Cl + H_3C\cdot \qquad (2)$$

Le méthyle attaque ensuite la molécule de chlore; il en résulte une molécule de chlorure de méthyle et un atome de chlore:

$$H_3C\cdot + Cl : Cl \rightarrow H_3C : Cl + Cl\cdot \qquad (3)$$

L'atome de chlore attaque une autre molécule de méthane, et ainsi de suite.

Les réactions (2) et (3) sont caractéristiques de la *croissance de la chaîne*. Elles se reproduisent jusqu'à ce qu'advienne la *rupture de la chaîne*: disparition du radical libre qui assure le processus. Dans le cas considéré cette rupture peut se faire par une des réactions ci-dessous:

$$2Cl\cdot \rightarrow Cl_2 \qquad (4)$$

$$2H_3C\cdot \rightarrow CH_3—CH_3 \qquad (5)$$

$$H_3C\cdot + Cl\cdot \rightarrow CH_3—Cl \qquad (6)$$

ou par la rencontre des radicaux avec les parois du récipient réactionnel.

Les stades de l'*initiation de la chaîne*, de sa *propagation* et de sa *rupture* sont propres à toutes les réactions en chaîne. Ces réactions ont une particularité : elles ne se déclenchent pas sans un « choc extérieur » représenté par l'introduction d'un radical libre qui initie la réaction en chaîne. Il suffit d'un nombre très réduit de radicaux initiateurs pour faire transformer de grandes quantités de matière par une réaction en chaîne. Des concentrations plus élevées en radicaux libres peuvent même nuire, car les ruptures de chaîne par les réactions mentionnées plus haut sont plus fréquentes dans ce cas.

Certains corps qui entrent facilement en réaction avec les radicaux libres peuvent inhiber les réactions radicalaires. Les travaux du chimiste soviétique Nicolaï Séménov (récompensés par un prix Nobel 1956) sont pour beaucoup dans nos connaissances actuelles sur les réactions en chaîne.

§ 20. Réactions des alcanes. *Halogénation.* L'halogénation radicalaire, dont nous venons de décrire le mécanisme, est une réaction importante pour les alcanes. En sa qualité d'agent d'halogénation le chlore peut y être remplacé par le brome. Par contre, l'iode est incapable de se substituer directement à l'hydrogène, tandis que l'action du fluor est trop violente et peut détruire complètement les molécules organiques si des précautions ne sont pas prises. L'industrie utilise la chloration thermique des alcanes vers 300 °C.

Lors de la substitution radicalaire le chlore peut remplacer l'un après l'autre tous les hydrogènes du méthane. L'accumulation du premier produit de substitution — le chlorure de méthyle CH_3Cl — permet aux atomes de chlore de l'attaquer en formant un radical libre, $\cdot CH_2Cl$ qui, réagissant à son tour avec le chlore $Cl\cdot$, donne un produit de double substitution, le chlorure de méthylène CH_2Cl_2. Si le chlore est en excès, la substitution se poursuit en donnant les composés $CHCl_3$ et CCl_4. Il en résulte un mélange de dérivés halogénés du méthane. L'ordre de ces réactions est montré par le schéma ci-dessous :

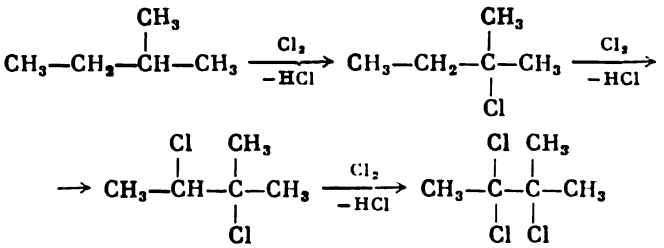
$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{chlorure de méthyle}}{CH_3Cl} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\text{chlorure de méthylène}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \longrightarrow \underset{\text{chloroforme}}{CHCl_3} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \underset{\substack{\text{tétrachlorure} \\ \text{de carbone}}}{CCl_4}$$

Si c'est le méthane qui est en excès, on obtient principalement le produit monochloré.

Contrairement aux équations, les schémas de réactions organiques permettent de se passer de facteurs. Les conditions de la réac-

tion et les réactifs sont souvent indiqués au-dessus de la flèche, les produits secondaires étant omis ou placés sous la flèche précédés du signe —. Comparés aux équations, les schémas sont souvent beaucoup plus pratiques, car là l'attention est attirée sur l'essentiel. Par contre, si l'on se sert de signes + et = (entre le premier membre et le deuxième membre de l'équation), on est obligé par là à respecter toutes les règles prévues pour les équations, à calculer les facteurs.

La chloration, pareille à celle du méthane, est possible aussi pour les autres alcanes. La substitution des hydrogènes par les halogènes est soumise à un ordre de priorité découvert par Markovnikov : elle est surtout aisée sur le carbone tertiaire, suivi du carbone secondaire, le carbone primaire étant le moins favorable à cette réaction ; lors de la formation de composés polyhalogénés les hydrogènes sont remplacés de préférence sur un même carbone ou sur les carbones voisins :



Ces régularités s'expliquent par le fait que les liaisons entre l'hydrogène et les carbones primaire, secondaire et tertiaire n'ont pas la même énergie : elle est respectivement de 415, 390 et 376 kJ/mole.

La sélectivité de la substitution est déterminée par la nature de l'halogène, ainsi que par les conditions du procédé. A basse température, c'est la plus faible liaison C—H (sur le carbone tertiaire) qui se rompt. Avec l'augmentation de la température la sélectivité diminue. L'hydrogène est arraché plus ou moins vite suivant les groupes (CH_3, CH_2 ou CH). Cette vitesse peut être exprimée par des rapports suivants : 1 : 4,3 : 7 pour la chloration en phase gazeuse à 100 °C ; 1 : 3,8 : 5 pour la photochloration à la même température ; 1 : 3,3 : 4,4 à 300 °C ; on voit que la sélectivité va décroissant. Elle est plus accentuée pour le brome : dans le cas des mêmes groupes la vitesse de bromation à 127 °C s'exprime par le rapport de 1 : 82 : 1600. La quantité de produit tertiaire est 20 fois celle de produit secondaire lorsque l'isopentane $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ est bromé en phase gazeuse.

En calculant le rendement en différents isomères, il faut prendre en considération, en plus de l'aptitude réactionnelle relative, le nombre d'atomes (primaires, secondaires et tertiaires) qui participent à la réaction. C'est ainsi que lors de la chloration de l'isopenta-

ne $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ la vitesse relative de substitution de l'hydrogène doit être multipliée par le nombre d'atomes H du type correspondant: $1 \cdot 9 = 9$ pour les primaires; $3{,}8 \cdot 2 = 7{,}6$ pour les secondaires et $5{,}0 \cdot 1 = 5{,}0$ pour les tertiaires. On obtient alors les pourcentages approximatifs suivants: 42% de dérivés chlorés primaires (2 isomères), 35 % de dérivé chloré secondaire (1 isomère) et seulement 23 % de dérivé tertiaire malgré la réactivité plus grande de l'atome H tertiaire.

Nitration. Les paraffines sont résistantes à l'acide nitrique concentré à température normale. Mais en les chauffant avec de l'acide nitrique dilué ou avec des oxydes d'azote, on observe la réaction de nitration: substitution d'un hydrogène par le groupe nitré NO_2.

Cette réaction fut réalisée en 1888 par Konovalov qui portait des paraffines à une température de 140 °C en présence d'acide nitrique à 10 % sous pression (*réaction de Konovalov*):

$$\underset{\text{propane}}{CH_3{-}CH_2{-}CH_3} \xrightarrow{HONO_2} \underset{\text{nitro-2 propane}}{CH_3{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3}$$

Cette réaction sera décrite d'une manière plus détaillée lorsqu'on parlera des composés nitrés (v. § 121).

Sulfochloruration. En soumettant les paraffines à l'action d'un mélange de gaz sulfureux et de chlore, on obtient la réaction radicalaire de sulfochloruration. Ce processus radicalaire est déclenché par la lumière ultraviolette:

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2Cl\cdot$$
$$RH + Cl\cdot \longrightarrow R\cdot + HCl$$
$$R\cdot + SO_2 \longrightarrow RSO_2\cdot$$
$$RSO_2\cdot + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{sulfochlorure}}{RSO_2Cl} + Cl\cdot, \text{ etc.}$$

Les *sulfochlorures* (chlorures de sulfacides) sont aisément hydrolysés en *sulfacides* RSO_2OH dont les sels sodiques RSO_2ONa sont appelés *sulfonates.* Les sulfonates de C_{16} à C_{18} sont utilisés pour fabriquer des détergents et ont ainsi une valeur pratique (v. § 96).

Les sulfacides sont également préparés par *sulfoxydation* en soumettant les alcanes à l'action du gaz sulfureux et de l'oxygène:

$$RH + SO_2 + {}^1/_2O_2 \longrightarrow RSO_2OH$$

Ce procédé est plus intéressant, car il n'utilise pas le chlore.

Oxydation. Comme on l'a déjà vu, les paraffines résistent à l'action de l'oxygène de l'air et à celle des oxydants courants à température normale. Si l'on y met le feu à l'air, les paraffines s'enflam-

ment et brûlent se transformant en dioxyde de carbone et en eau:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

Les paraffines sont un précieux combustible à haut pouvoir calorifique; elles renferment beaucoup d'hydrogène dont le pouvoir calorifique est supérieur à celui du carbone. Le résultat essentiel de la réaction de combustion du méthane est la chaleur qui s'en dégage:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 891 \text{ kJ/mole}$$

1 kg de méthane dégage en brûlant 57 000 kJ. La combustion doit être rangée parmi les principales applications des paraffines: le gaz naturel et le pétrole sont d'importantes sources de chaleur et d'énergie.

L'oxydation des paraffines par l'air dans des conditions plus douces conduit à la formation de corps organiques oxygénés: alcools, aldéhydes, cétones, acides. L'acide acétique est obtenu industriellement par oxydation du butane (v. § 95). Une grande importance industrielle appartient à l'oxydation des alcanes supérieurs en vue d'obtenir des acides gras supérieurs (travaux du chimiste soviétique Sergheï Nametkine).

Craquage. Le chauffage vers 400 à 600 °C communique aux molécules de paraffines une énergie qui permet d'assurer la rupture homolytique des liaisons C—C. Le procédé de décomposition des molécules d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé en molécules de plus simples hydrocarbures bas-bouillants porte le nom de craquage (ou cracking).

A la suite du craquage des hydrocarbures saturés il se forme des hydrocarbures plus simples, saturés ou non, par exemple:

$$\underset{\text{butane}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} \longrightarrow \underset{\text{éthane}}{CH_3—CH_3} + \underset{\text{éthylène}}{CH_2=CH_2}$$

Cette réaction est d'un grand intérêt pratique. Le craquage transforme les fractions pétrolières à point d'ébullition élevé (mazout) en produits liquides à bas point d'ébullition qui présentent une grande valeur: essence, kérosène, et en hydrocarbures élémentaires gazeux, matières premières de la synthèse organique.

Le mécanisme du craquage sera décrit plus bas (v. § 30).

Les conditions du craquage déterminent ses résultats, c'est-à-dire le rapport entre les produits liquides et gazeux, le taux d'hydrocarbures saturés et insaturés, le caractère plus ou moins poussé du procédé (degré de dissociation des molécules complexes). A températures plus élevées (de l'ordre de 650 à 700 °C) la décomposition va encore plus loin; c'est alors la *pyrolyse* où il se forme beaucoup d'hydrogène, de résidu charbonneux (coke), d'hydrocarbures élémentaires saturés et insaturés. Parallèlement au craquage proprement dit

qui est la rupture des molécules complexes avec la formation de molécules plus simples, le traitement thermocatalytique des hydrocarbures saturés et de leurs mélanges (c'est-à-dire des fractions pétrolières) s'accompagne d'autres processus dont:

la *déshydrogénation*: les hydrocarbures saturés perdent leur hydrogène et deviennent insaturés;

l'*aromatisation* des alcanes et des cyclo-alcanes qui se transforment en hydrocarbures aromatiques;

l'*isomérisation*: réarrangement du squellette carboné, lorsque, par exemple, le pentane se transforme en isopentane:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{AlCl_3(100\,^\circ C)} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

Sous l'action de températures encore plus élevées (1 000 °C et plus) les molécules d'alcanes se décomposent en éléments.

§ 21. Etat naturel et applications techniques des alcanes. Les couches profondes de la Terre renferment de grandes quantités de gaz combustibles qui s'y trouvent sous forme de *gaz naturel* ou *gaz de pétrole* accumulé dans l'épaisseur de l'écorce terrestre, ou bien sont dissous dans le pétrole ou les eaux souterraines (gaz associé ou « fatal »). Le gaz naturel contient jusqu'à 98 % de méthane accompagné d'éthane, de propane, etc. Le gaz associé est moins riche en méthane (30 à 80 %), mais il renferme des quantités considérables de ses homologues: éthane (4 à 20 %), propane (5 à 22 %), butanes (5 à 20 %), pentanes, etc. Les alcanes supérieurs entrent dans la composition des pétroles.

Le *méthane* CH_4, la plus simple paraffine, est connu sous différents noms suivant ses états naturels. Le nom de *gaz des marais* est dû à sa formation dans la vase des marais comme résultat de la putréfaction des plantes. Le méthane s'accumule parfois dans les gisements de houille étant appelé dans ce cas *grisou* ou *gaz de mine*. A concentrations élevées il peut être la cause d'explosions dangereuses dans les mines.

L'atmosphère des grandes planètes (Saturne, Jupiter) renferme beacoup de méthane: ce corps peut donc se former dans les conditions naturelles même en l'absence de vie organique.

Selon une des hypothèses sur les origines de la vie, celle-ci aurait surgi à l'époque où la Terre possédait une atmosphère composée de CH_4, NH_3, H_2O et H_2. L'énergie solaire et les décharges électriques auraient favorisé la dissociation de ces molécules en radicaux libres qui se seraient transformés en corps organiques complexes, y compris les acides aminés.

Le gaz extrait est utilisé comme combustible domestique ou industriel, ainsi qu'en qualité de matière première chimique.

Le pouvoir calorifique moyen d'un mètre cube de gaz naturel est supérieur à 46 000 kJ ; cette énergie permet de fabriquer 30 kg de fonte. En remplaçant d'autres combustibles, en particulier la houille, par le gaz, on obtient une économie considérable, car la houille est plus chère à extraire que le gaz, le pouvoir calorifique de ce dernier étant, en outre, plus élevé.

Le gaz naturel est utilisé en qualité de matière première dans les procédés chimiques suivants.

1° Préparation du noir de carbone et de l'hydrogène par pyrolyse du méthane :

$$CH_4 \xrightarrow{1\,000\ ^\circ C} 2H_2 + C$$

Le noir de carbone s'emploie comme additif dans la vulcanisation du caoutchouc, pour fabriquer la peinture d'imprimerie, etc. L'hydrogène sert de base à certains procédés de synthèse.

2° Préparation de l'acétylène (voir § 38) :

$$2CH_4 \xrightarrow{1\,500\ ^\circ C} C_2H_2 + 3H_2$$

3° L'oxydation du méthane par l'air en présence de catalyseurs donne l'alcool méthylique CH_3OH, le formaldéhyde HCHO, l'acide formique HCOOH.

4° L'acide cyanhydrique est obtenu par pyrolyse du mélange de méthane et d'ammoniac en présence d'oxygène :

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \xrightarrow{1000\ ^\circ C} 2HCN + 6H_2O$$

5° La chloration du méthane permet d'obtenir le chlorure de méthyle CH_3Cl, le chloroforme $CHCl_3$ ou le tétrachlorure de carbone CCl_4.

6° En chauffant le méthane en présence de soufre, on prépare le sulfure de carbone :

$$CH_4 + 4S \xrightarrow{600\ ^\circ C,\ cat} CS_2 + 2H_2S$$

7° La nitration en phase vapeur sert à obtenir le nitrométhane utilisé comme solvant et aussi comme produit de départ de certaines synthèses :

$$CH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3NO_2 + H_2O$$

8° Par conversion du méthane à l'aide d'eau ou de dioxyde de carbone, ainsi que par combustion partielle, on prépare des mélanges d'oxyde de carbone et d'hydrogène, produits de départ précieux uti-

lisés en synthèse organique :

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{800\ ^\circ C\ Ni/Al_2O_3} CO + 3H_2$$

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{800\ ^\circ C\ Ni/Al_2O_3} 2CO + 2H_2$$

$$CH_4 + 1/2O_2 \xrightarrow{1\,200\ ^\circ C} CO + 2H_2$$

Parmi les homologues du méthane on peut encore mentionner le butane et l'isopentane (méthyl-2 butane) à partir desquels on obtient par déshydrogénation le butadiène et l'isoprène qui sont utilisés pour préparer le caoutchouc synthétique (v. § 186). Le mélange de propane et de butane (« gaz en bouteille ») est utilisé comme combustible dans les localités non desservies par des gazoducs.

CHAPITRE III

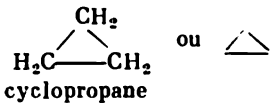
CYCLOALCANES

On appelle *cycliques* les composés à chaîne fermée.

Les molécules de cycloalcanes non substitués (*cycloparaffines* ou *cyclanes*) sont constituées de groupes CH_2 formant une chaîne fermée. D'après le nom de ce groupe on les appelle parfois *hydrocarbures polyméthyléniques.*

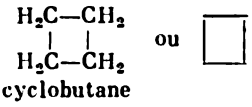
§ 22. Structure des cycloalcanes. Nomenclature. Isomérie. État naturel. Comme dans les molécules d'alcanes, les carbones des molécules de cycloalcanes sont liés entre eux par des liaisons σ (état d'hybridation sp^3).

La formule générale de la série homologue des cycloparaffines est $(CH_2)_n$ ou C_nH_{2n}. La molécule de cycloparaffine renferme donc 2 atomes H de moins que celle de paraffine au même nombre de carbones. Les noms de cycloparaffines sont formés par addition du préfixe *cyclo* à la dénomination de la paraffine correspondante. On se sert souvent de formules conventionnelles où les symboles des éléments sont omis:



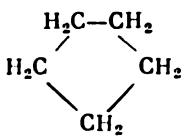
cyclopropane

ou



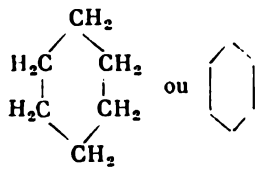
cyclobutane

ou



cyclopentane

ou

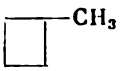


cyclohexane

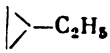
ou

Dans le cas des cycloparaffines l'*isomérie de structure* peut être conditionnée par la taille du cycle, les dimensions des chaînes latérales et leur disposition. Cette idée est illustrée par les formules de cinq isomères ci-après:

cyclopentane



méthylcyclobutane



éthylcyclopropane

diméthyl-1,1 cyclopropane — diméthyl-1,2 cyclopropane

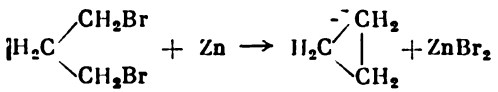
Parfois les cycloparaffines présentent aussi une isomérie stérique (v. § 26).

De nombreux chimistes russes se sont intéressés à ces corps. Les plus remarquables travaux appartiennent à Markovnikov, Gustavson, Kishner, Zélinski, Nametkine, Kasanski, Platé.

Les cycloalcanes sont le principal composant de certains pétroles. C'est Markovnikov qui les trouva le premier dans le pétrole, les ayant baptisés *naphtènes*. On sut plus tard que les composés dont le cycle contient 5 ou 6 groupes (cyclopentane, cyclohexane et leurs dérivés) sont surtout répandus dans la nature.

Les cycloparaffines se trouvent également dans les huiles essentielles des plantes. Le squelette carboné d'un homologue du cyclohexane, le méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexane, sert de base à nombreux *terpènes*, importants composés naturels qui seront examinés plus loin (v. § 180).

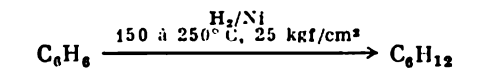
§ 23. Procédés d'obtentiou. Le procédé géneral d'obtention des cycloparaffines est l'action de métaux sur des dihalogénures de paraffines. Ainsi, par action du zinc sur le dibromo-1,3 propane, on peut préparer le cyclopropane (*synthèse de Gustavson*):



De la même manière on peut obtenir le cyclobutane à partir du dibromo-1,4 butane. Ces réactions se pratiquent également avec le sodium métallique.

Souvent, au lieu de donner les cycloparaffines correspondantes, les réactions de cyclisation conduisent à leurs dérivés.

Les composés de la série du cyclohexane sont ordinairement obtenus par hydrogénation de composés courants de la série du benzène. L'obtention industrielle du cyclohexane pur à partir du benzène est une réaction importante de ce type:



§ 24. Stabilité des cycles. L'etude poussée des cycloparaffines a permis de constater que leurs propriétés chimiques sont avant tout conditionnées par les dimensions du cycle. On distingue normalement les composés *à petits cycles* (C_3 à C_4), *à cycles communs* (C_5 à C_7), *à cycles moyens* (C_8 à C_{11}) et *à grands cycles* (C_{12} et plus) qui

sont aussi appelés *macrocycles*. Les petits cycles sont moins stables que les autres.

Leur énergie élevée se traduit en particulier par leurs chaleurs de combustion dont les valeurs pour quelques cycles, par groupe CH_2, sont données ci-dessous (en kJ/mole):

Cyclopropane	695	Cyclohexane . . .	657
Cyclobutane	686	Macrocycles . . .	657-660
Cyclopentane	661		

(Dans le cas des hydrocarbures acycliques la chaleur de combustion par groupe CH_2 est de 660 kJ/mole.)

La première tentative d'explication de la stabilité des cycles par les particularités de leur structure fut entreprise par le chimiste allemand Adolf von Baeyer. La *théorie des tensions* qu'il proposa en

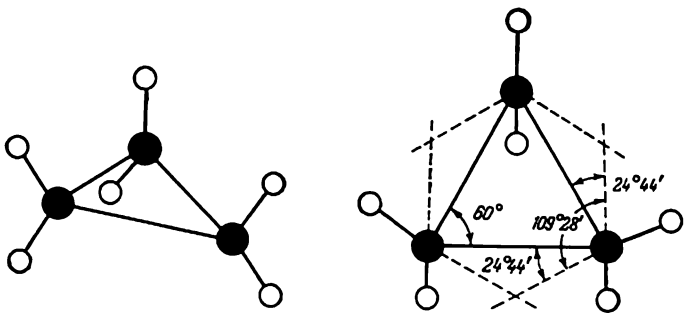


Fig. 20. Cyclopropane

1885 était fondée sur le modèle tétraédrique du carbone. Baeyer émit l'hypothèse que toute déviation des valences de leur disposition normale (sous un angle de 109°28') devait créer une tension à l'intérieur de la molécule, réduisant sa stabilité. Pour lui, le cycle était un polygone régulier et plan. Dans ce cas, le plus simple composé cyclique, le cyclopropane, peut être représenté sous forme d'un triangle équilatéral aux angles de 60° (fig. 20). Alors, pour un cycle à trois chaînons, la déviation de chaque liaison de valence de sa position normale (mesure de tension α proposée par Baeyer) est donnée par

$$\alpha = \frac{109°28' - 60°}{2} = 24°44'$$

Pour Baeyer, les cycles avaient une configuration plane (tous les carbones se trouvant dans un même plan), ce qui ne correspond pas à la réalité. Les angles de déflexion calculés pour les cycles planes de C_3 à C_5 ont les valeurs suivantes: cyclopropane: +24°44';

cyclobutane : +9°44′ ; cyclopentane : +0°44′ ; cyclohexane : —5°16′ ; cycloheptane : —9°33′ ; cyclooctane : —12°46′. Ces valeurs correspondent bien à l'accroissement progressif de la stabilité (l'abaissement de la tension) pour les cycles de 3 à 5 chaînons. Mais au-delà l'hypothèse de Baeyer entre en contradiction avec les faits : en réalité, le cycle à 6 carbones est plus stable que celui à 5 carbones. Les macrocycles ne présentent pas non plus d'accroissement de la tension.

Il est établi actuellement que le cycle composé de 3 carbones est le seul à être plan (trois points se trouvent toujours dans un même plan) et que la tension angulaire n'est qu'un facteur parmi plusieurs autres qui sont à prendre en considération lorsqu'il s'agit de la stabilité des cycles. Une autre cause importante de la tension est représentée par la « tension de Pfitzer » liée à l'état de conformation moléculaire.

Le cyclopropane possède une conformation éclipsée. L'énergie interne de ce cycle est élevée, à quoi contribuent trois paires de quatre interactions H—H.

Le cyclobutane et le cyclopentane ont la possibilité d'affaiblir quelque peu les interactions H—H paires qui sont désavantageuses, en faisant sortir un carbone du plan du cycle. Ainsi, pour le cyclopentane la forme en « bateau » (I) est la plus stable. La grande stabilité du cyclohexane s'explique par le fait que sa forme en « chaise » (II) est dépourvue de tension angulaire, ainsi que de tension de Pfitzer :

I

II

Les cycles à un plus grand nombre de chaînons ne sont pas plans non plus, leurs angles de valence tétraédriques restent intacts, mais le fait d'avoir 8 à 11 chaînons (cycles moyens) fait naître une tension, les atomes étant trop serrés : alors l'interaction n'emprunte plus la chaîne des liaisons chimiques mais s'effectue directement à travers le cycle.

§ 25. Propriétés physiques et chimiques des cycloalcanes. Les propriétés physiques de quelques cycloalcanes sont données dans le *Tableau 5*. Les deux premiers termes de la série sont des gaz, ceux de C_5 à C_{10}, des liquides, les termes supérieurs étant des solides. Les points d'ébullition et de fusion des cycloparaffines sont un peu supérieurs à ceux des paraffines avec le même nombre de carbones (c'est vrai également pour les densités relatives). De même

Tableau 5

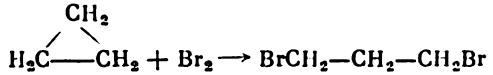
Propriétés physiques de quelques cycloparaffines

Nom	Formule	F. °C	Eb. °C	Densité relative, d_4^{20}
Cyclopropane	C_3H_6	—127,4	—33,3	0,689 (à 4° C)
Cyclobutane	C_4H_8	—90,2	+12,9	0,703
Cyclopentane	C_5H_{10}	—93,8	49,3	0,745
Cyclohexane	C_6H_{12}	+6,5	80,7	0,779
Cyclononane	C_9H_{18}	11	178	0,850
Cyclotriacontane	$C_{30}H_{60}$	56		0,854

que les paraffines, les cycloparaffines sont pratiquement insolubles dans l'eau.

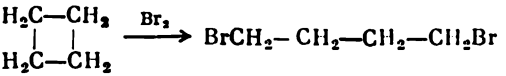
Chimiquement, les petits cycles ont tendance aux réactions d'addition : il y a alors rupture du cycle avec formation de paraffines et leurs dérivés, ce qui les fait ressembler aux composés insaturés. Les cycles à un plus grand nombre de chaînons sont plutôt enclins aux réactions de substitution, comme les paraffines.

Action des halogènes. Le cyclopropane et ses dérvés fixent aisément le brome, formant des dibromures-1,3 de paraffines (le cycle se rompt) :

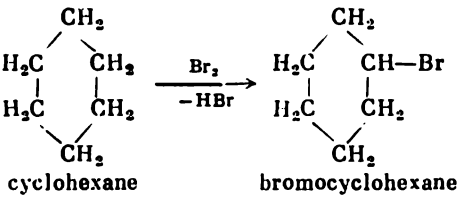


Cette réaction est moins aisée que dans le cas du propylène.

Le cyclobutane est plus stable que le cyclopropane, c'est pourquoi il fixe le brome plus difficilement (exclusivement à températures élevées), donnant le dibromo-1,4 butane :

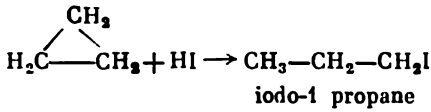


Le cyclopentane, le cyclohexane et les cycloalcanes supérieurs ne présentent pas de rupture du cycle sous l'action des halogènes : c'est alors la réaction de substitution des atomes d'hydrogène par ceux d'halogène qui a lieu :



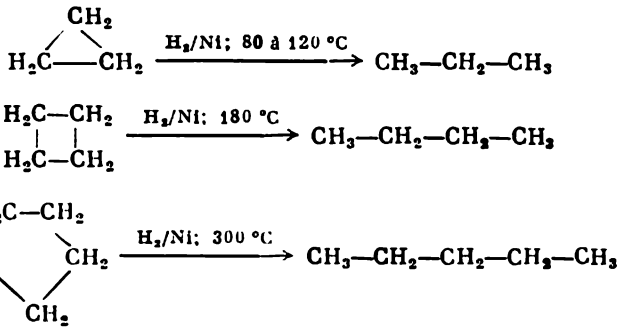
cyclohexane bromocyclohexane

Action des halogénures d'hydrogène. Le cyclopropane et ses dérivés fixent aisément l'iodure d'hydrogène avec rupture du cycle et formation d'un iodure d'alcoyle:



Dans le cas du cyclobutane cette réaction est moins aisée, exigeant le chauffage. Le cyclopentane et les cycles supérieurs ne fixent pas les halogénures d'hydrogène.

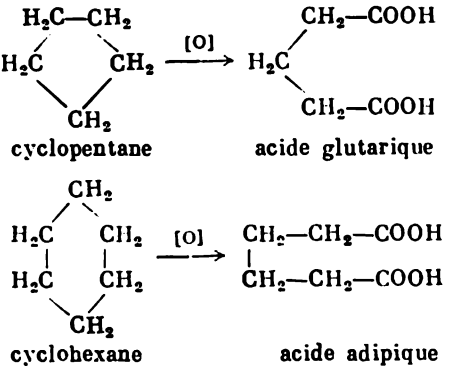
L'*action de l'hydrogène* illustre bien la croissance progressive de la stabilité des cycles possédant 3 à 6 carbones: la rupture du cycle sous l'action de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur de nickel, exige une température toujours plus élevée:



Chez le cyclohexane la rupture du cycle ne se produit pas dans ces conditions: ce composé *se déshydrogène* (perd son hydrogène) se transformant en benzène (v. § 44):

Oxydation. Le cyclopropane et ses dérivés s'oxydent lentement à température normale par action du permanganate de potassium en milieu neutre ou alcalin. L'emploi de solvants plus forts ou le chauffage permettent d'oxyder d'autres cycloparaffines. On voit alors se former, après la rupture du cycle, des acides dibasiques à même

nombre de carbones dans la molécule :



Nitration. Les cycloparaffines à 5 et 6 carbones peuvent être nitrées dans les mêmes conditions que les paraffines. C'est le nitrocyclohexane qui a une valeur pratique, car il peut servir à obtenir le caprolactame qui est utilisé dans la fabrication d'une fibre polyamide (le Capron, dit aussi Nylon-6 soviétique).

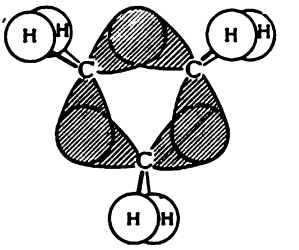
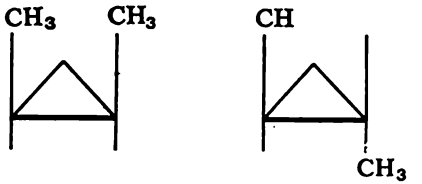


Fig. 21. Liaisons « bananes » du cyclopropane

Les particularités du comportement chimique du cyclopropane et du cyclobutane par rapport aux autres termes de la série homologue des cycloalcanes sont expliquées aujourd'hui par la nature spécifique des liaisons dans leurs molécules. Les liaisons C—C et C—H de la molécele de cyclopropane ne sont pas identiques aux liaisons σ ordinaires des composés acycliques. Ainsi, la longueur de la liaison C—C est de 0,1526 nm (au lieu de 0,154 dans les paraffines) ; l'angle de valence est inférieur à celui d'un triangle équilatéral (60°). La densité électronique maximale de la liaison s'observe non pas sur la ligne reliant les centres des atomes mais à l'extérieur du triangle (liaisons « en bananes », fig. 21).

§ 26. Isomérie stérique des dérivés cycliques. L'isomérie stérique (ou stéréo-isomérie) se traduit par l'existence de corps ayant une même formule structurale mais qui diffèrent par la disposition spatiale de leurs atomes. L'état conformationnel de l'éthane et de quelques autres paraffines, mentionné plus haut, est un des cas de la stéréo-isomérie, mais les isomères de rotation peuvent présenter une interconversion qui se réalise sans trop de difficultés. Il existe néanmoins des stéréo-isomères stables. On en trouve notamment parmi les cycloparaffines, ce phénomène étant dé-

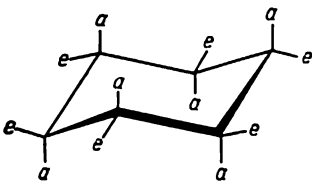
terminé dans ce cas par les différentes positions des chaînes latérales par rapport au cycle. Ce type de stéréo-isomérie est appelé *isomérie géométrique* ou *isomérie cis-trans*. Le diméthyl-1,2 cyclopropane dont les méthyles peuvent se trouver soit d'un même côté, soit de part et d'autre du plan du cycle, en est un exemple :



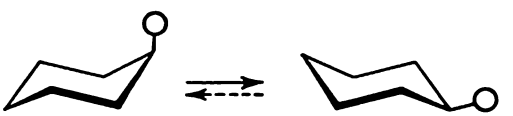
isomère cis *isomère trans*

La rotation libre autour des liaisons C—C du cycle est absente dans les composés cycliques. Un isomère *cis* ne peut se transformer en isomère *trans* et *vice versa* : cela nécessiterait une rupture des liaisons cycliques. Les isomères *cis* et *trans* diffèrent par leurs propriétés physiques et chimiques.

La stéréo-isomérie se complique encore plus si les cycles ne sont pas plans. Ainsi, les liaisons extracycliques des carbones du cyclohexane peuvent être de deux types : *liaisons axiales* (*a*), perpendiculaires au cycle, et *équatoriales* (*e*), à directions périphériques par rapport au cycle :



La position équatoriale d'un substituant est plus avantageuse que la position axiale, c'est pourquoi les substituants occupent une position équatoriale dans tous les dérivés monosubstitués du cyclohexane. La forme axiale qu'on peut se représenter comme résultant de l'*inversion* du cycle, est très riche en énergie, ce qui rend son existence moins probable :



conformation instable *conformation stable*

§ 27. **Quelques cycloalcanes.** Le *cyclopentane* fait partie du pétrole. On l'utilise pour améliorer la qualité de combustibles pour moteurs et aussi dans différentes synthèses.

Le pétrole contient également des dérivés carboxyliques du cyclopentane: *acide cyclopentane-carboxylique* et ses homologues dits *acides naphténiques*. Les sels sodiques de ces acides qu'on obtient lors de l'épuration alcaline des produits pétroliers possèdent un pouvoir détersif (*savon naphta*).

Le *cyclohexane* est tiré du pétrole. On peut également le préparer par hydrogénation du benzène en présence de catalyseurs de nickel ou de platine.

La pureté du cyclohexane obtenu par ce procédé atteint 99,99 % et plus. Il est surtout utilisé dans la synthèse de l'acide adipique (v. § 102) et du caprolactame: semi-produits utilisés dans la fabrication du Nylon et du Capron (v. § 186). Les principaux dérivés du cyclohexane sont le *cyclohexanol* (alcool) et le *cyclohexanone* (cétone).

CHAPITRE IV

ALCÈNES

On appele *alcènes* les hydrocarbures insaturés dont la molécule renferme une double liaison. Le plus simple hydrocarbure de ce type, *éthylène* C_2H_2, a donné à ces composés un autre nom : *hydrocarbures éthyléniques*. On les appelle plus couramment *oléfines*.

Le nom d'oléfines provient de l'ancienne appellation de l'éthylène : « gaz oléfiant » qui lui avait été donnée au XVIII^e siècle par les chimistes hollandais en raison de sa faculté de former avec le chlore un liquide huileux (« huile des chimistes hollandais ») : chlorure d'éthylène $C_2H_4Cl_2$.

Les homologues de l éthylène (éthène) sont : propylène (propène) C_3H_6, butylène (butène) C_4H_8, amylène (pentène) C_5H_{10}, hexylène (hexène) C_6H_{12}, etc.

La formule générale de la série homologue des hydrocarbures éthyléniques est C_nH_{2n}, c'est-à-dire la même que celle de la série des cycloparaffines. Les oléfines et les cycloparaffines sont donc des isomères faisant partie de deux séries homologues différentes.

§ 28. **Structure des alcènes.** Le trait spécifique de la structure des alcènes est la présence d'*une double* liaison <C=C> dans leur molécule.

La double liaison est formée par *deux* paires d'électrons mis en commun (*liaison tétraélectronique*). Les atomes de carbone qui assurent la double liaison sont en état d'hybridation sp^2, chaque carbone formant *trois* liaisons σ qui se trouvent dans un même plan et font entre elles des anges de 120°. Les orbitales non hybrides des électrons *p* sont perpendiculaires au plan des liaisons σ et parallèles l'une à l'autre, formant par recouvrement latéral une autre liaison, dite liaison π (les électrons étant appelés électrons π). Une partie du nuage électronique de la liaison π se trouve *au-dessus* du plan des atomes et l'autre, *au-dessous* de ce plan. Deux paires d'électrons forment donc deux liaisons, σ et π, qui diffèrent par leur nature, leur géométrie et leur solidité. Ainsi, la double liaison est composée d'une liaison σ et d'une liaison π (liaison σ + π). Le recouvrement latéral des orbitales *p* non hybrides de la liaison π fait diminuer la distance séparant les atomes de carbone : la longueur de la double liaison C=C est de 0,133 nm (celle de la liaison simple C—C étant de 0,154 nm). Le schéma de la figure 22 montre la disposition des ato-

mes et des liaisons de la molécule d'éthylène. L'influence de la double liaison sur les propiétés des alcènes sera décrite dans le paragraphe 31.

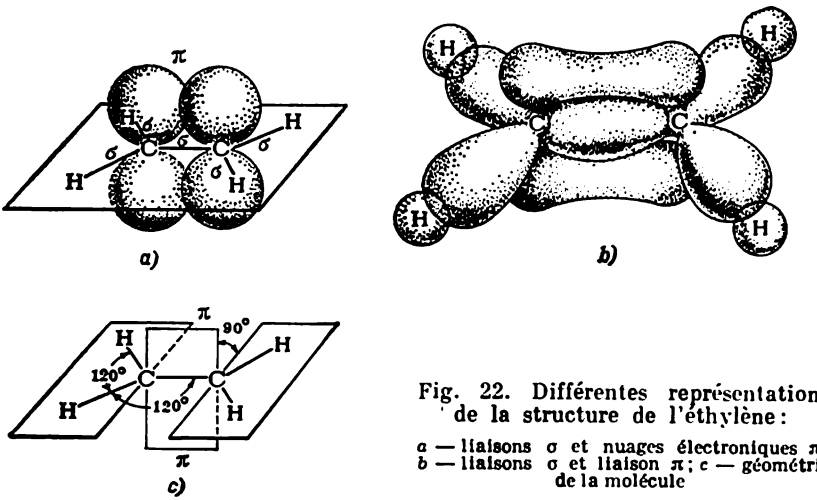


Fig. 22. Différentes représentations de la structure de l'éthylène:

a — liaisons σ et nuages électroniques π; *b* — liaisons σ et liaison π; *c* — géométrie de la molécule

Il existe des hypothèses qui prévoient d'autres modèles de la double liaison (Linus Pauling) que nous n'allons pas exposer ici.

§ 29. Isomérie et nomenclature des alcènes. Dans le cas des alcènes les *isomères structuraux* peuvent différer par les ramifications de la chaîne carbonée (isomérie du squelette carboné) ou par la position de la double liaison (isomérie de position). Le premier hydrocarbure éthylénique qui peut posséder des isomères est celui à 4 carbones. Son nom traditionnel est le *butylène* (*butène*) C_4H_8. On en connaît trois isomères:

isomérie du squelette carboné

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ } isomérie de position de la double liaison

$CH_3-CH=CH-CH_3$ } isomérie de position de la double liaison

$CH_2=C(CH_3)-CH_3$

Le pentène (amylène) C_5H_{10} possède 5 isomères:

isomérie du squelette carboné

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ } isomérie de position de la double liaison

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$ } isomérie de position de la double liaison

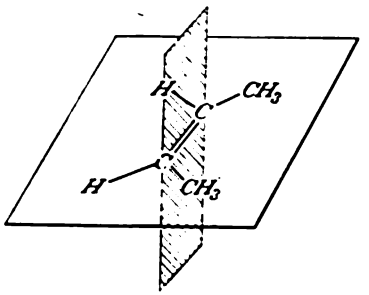
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$

$CH_3-C(CH_3)=CH-CH_3$

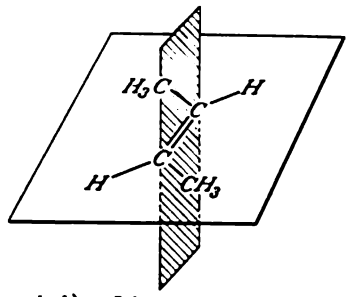
$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$

} isomérie de position de la double liaison

Les hydrocarbures éthyléniques peuvent présenter un autre type d'isomérie : la *stéréo-isomérie* qui dépend de la position des substituants par rapport au plan de la double liaison. Cette isomérie a lieu lorsque chacun des carbones unis par une double liaison utilise ses deux autres valences pour fixer deux substituants *différents*. Si ces substituants se trouvent d'un même côté du plan de la double liaison, il s'agit de l'isomère *cis*. S'ils sont de part et d'autre de ce plan, c'est le cas de l'isomère *trans* :



butène-2 cis
F = −139,3 °C
Eb = +3,70 °C



butène-2 trans
F = −105,8 °C
Eb = +0,96 °C

L'interconversion de ces isomères exige qu'il y ait rotation autour de la double liaison C=C : il faut donc éliminer le recouvrement des orbitales *p* et rompre la liaison π. Cela nécessite une énergie de plus de 250 kJ/mole. Une telle barrière d'énergie rend la rotation difficile d'où l'existence d'isomères *cis-trans*. La nature de cette isomérie est la même que dans le cas des cycles substitués (v. § 26).

Les isomères *trans* sont normalement plus stables, leurs points de fusion sont plus élevés. Le chauffage permet une interconversion des isomères *cis-trans* : ils sont alors dans un état d'équilibre. Nous verrons plus loin les particularités de ce type d'isomérie stérique en considérant l'exemple de deux acides carboxyliques non saturés : fumarique et maléique (v. § 102).

Les noms traditionnels des oléfines se terminent en *ylène* : éthylène, propylène, butylène, etc.

La nomenclature rationnelle considère les hydrocarbures éthyléniques comme dérivés de l'éthylène où des hydrogènes seraient remplacés par des radicaux hydrocarbures. On précise, si nécessaire, la position des radicaux sur l'un de deux carbones du groupement

éthylénique à l'aide de lettres grecques α ou β :

I° $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ . . éthyléthylène

II° $CH_3-CH=CH-CH_3$ . . . diméthyléthylène symétrique ou α,β-diméthyléthylène

III° $CH_3-C(CH_3)=CH_2$ . . . . . diméthyléthylène asymétrique ou α,α-diméthyléthylène

IV° $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH=CH_2$ isobutyléthylène

D'après la nomenclature substitutive actuelle, les noms d'alcènes sont construits comme les noms d'alcanes, la terminaison *ane* étant remplacée par *ène* d'où le nom générique d'*alcènes*.

On choisit comme chaîne principale celle qui porte la double liaison, même si elle n'est pas la plus longue. La numérotation est faite de sorte à attribuer le plus petit numéro possible au carbone terminal le plus proche de la double liaison. C'est ce numéro qu'on utilise pour indiquer la position de la double liaison.

Les structures ci-dessus reçoivent alors les noms suivants : I — butène-1 ; II — butène-2 ; III — méthyl-2 propène-1 ; IV — méthyl-4 pentène-1. Pour illustrer l'emploi de cette nomenclature, citons encore quelques exemples :

$CH-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$ méthyl-4 pentène-2

$CH_3-CH_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_2-CH_3$ éthyl-2 pentène-1

Les radicaux formés à partir d'alcènes sont dits *alcényles*. Voilà, à titre d'exemple, quelques noms de radicaux parmi les plus fréquents :

$CH_2=CH-$ vinyle (éthényle)

$CH_3-CH=CH-$ propényle

$CH_2=CH-CH_2-$ allyle

$CH_2=C(CH_3)-$ isopropényle

§ 30. Procédés d'obtention des alcènes. Contrairement aux paraffines, les oléfines sont peu répandues dans la nature. Les oléfines inférieures (en petites quantités) peuvent faire partie du gaz de pétrole, tandis que les oléfines supérieures se trouvent parfois dans certains pétroles (pétrole de Canada). C'est principalement l'industrie du raffinage du pétrole qui fournit les oléfines à l'usage industriel. Le *craquage* et la *pyrolyse* du pétrole donnent de grandes quantités d'oléfines, la pyrolyse étant actuellement le procédé industriel

le plus efficace pour obtenir les oléfines inférieures. La proportion des produits et leur rendement dépendent de la matière première utilisée ainsi que des conditions du procédé (v. § 56).

Les alcanes supérieurs sont dissociables sous l'effet de températures élevées (400 à 700 °C), formant des radicaux libres:

$$CH_3{-}CH_3 \cdot\cdot 2CH_3 \qquad RCH_2{-}CH_2R \rightarrow 2RCH_2$$

Le radical ($CH_3\cdot$, $RCH_2\cdot$) qui résulte d'une première rupture de la liaison C—C attaque la molécule de paraffine supérieure arrachant un hydrogène à un carbone tertiaire ou secondaire éloigné de l'extrémité de la chaîne. Si l'on se réfère au nonane, le processus est le suivant:

$$CH_3\cdot + CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_4 + CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

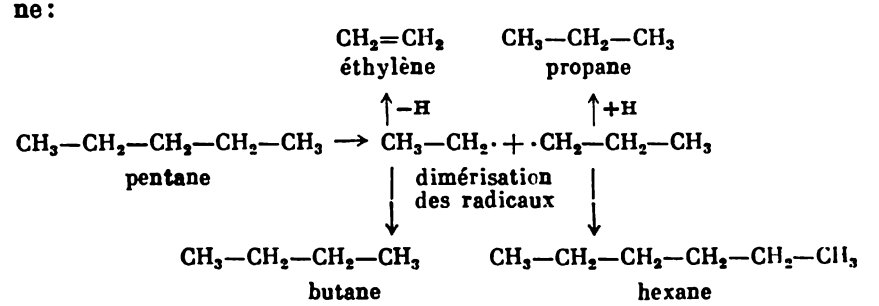
C'est ensuite la rupture de la molécule en position β par rapport au carbone à électron célibataire, avec formation d'une oléfine et d'un nouveau radical:

$$CH_3{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}\vdots CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

La dissociation β répétée produit une grande quantité d'oléfines, surtout d'éthylène:

$$\cdot CH_2{-}CH_2{-}\vdots CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$
$$\cdot CH_2{-}CH_2{-}\vdots CH_3 \rightarrow CH_2{=}CH_2 + CH_3\cdot$$

Il se forme parallèlement des alcanes inférieurs et de l'hydrogène:



Les produits gazeux du raffinage du pétrole sont regroupés dans le *Tableau 6*.

Un autre procédé intéressant d'obtention industrielle des oléfines est la *déshydrogénation des paraffines* en présence d'un catalyseur

Tableau 6

Produits gazeux de quelques procédés de raffinage du pétrole

Composant	Teneur, %			
	Distillation directe	Pyrolyse	Craquage thermique	Craquage catalytique
Hydrogène	1	12	3 à 9	5 à 6
Méthane	11 à 46	55 à 57	28 à 50	10
Ethane	3 à 17	5 à 7	13 à 18	3 à 5
Propane	3 à 28	0,5	3 à 15	18 à 20
Butanes	14 à 34	0,2	1 à 6	42 à 46
Ethylène		16 à 18	2 à 23	3
Propylène		7 à 8	6 à 18	6 à 11
Butylènes		4 à 5	4 à 10	5 à 6

oxyde de chrome) entre 450 et 460 °C :

$$[CH_3-CH_2-CH_2-CH_3- \begin{cases} \longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3+H_2 \\ \longrightarrow CH_3-CH=CH-CH_3+H_2 \end{cases}$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2+H_2$$

Les alcènes-1, à nombre pair de carbones, sont obtenus de l'éthylène par polymérisation ionique et utilisés dans la fabrication des détergents.

Pour préparer les oléfines en laboratoire, on se sert surtout de réactions d'élimination. Le plus important de ces procédés est celui de *déshydratation des alcools*. Lorsqu'un alcool est chauffé en présence de déshydratants (tels que les acides sulfurique ou phosphorique concentrés) ou lorsque ses vapeurs, portées à une température élevée, sont mises en contact avec des catalyseurs tels que le kaolin, l'alumine, l'oxyde de thorium, l'alcool perd son eau. C'est ainsi que l éthanol devient éthylène :

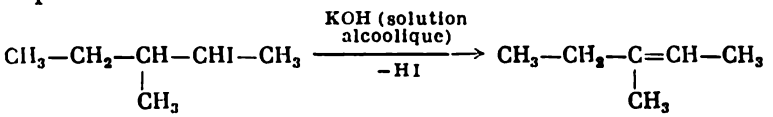
$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH_2$$

Lors de la déshydratation des alcools, les hydrogènes sont détachés suivant la *règle de Zaïtsev* (1875), commençant par le carbone voisin le moins hydrogéné :

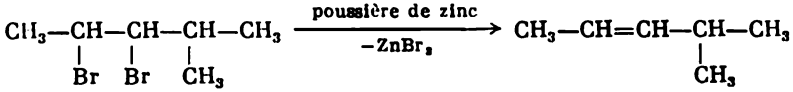
$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH=CH-CH_3$$

Déshydrohalogénation. En chauffant les halogénures d'alcoyle avec des solutions alcooliques concentrées d'alcalis ou avec des bases

organiques, on voit se détacher l'halogénure d'hydrogène (toujours suivant la règle de Zaïtsev). La réaction est surtout aisée dans le cas des dérivés halogénés tertiaires et l'est moins dans celui des dérivés primaires :



Les oléfines peuvent aussi être obtenues à partir des dérivés dihalogénés où les halogènes sont fixés sur deux carbones voisins, par détachement des halogènes (*déshalogénation*) :



§ 31. **Propriétés physiques et chimiques.** Par leurs propriétés physiques les oléfines rappellent les paraffines correspondantes. Mais leurs points d'ébullition sont un peu inférieurs et leurs densités, un peu supérieures. Les trois premiers termes de la série C_2 à C_4 sont des gaz, les C_5 à C_{17}, des liquides et les C_{18} et suivants, des solides. Les constantes physiques subissent l'influence de l'isomérie du squelette carboné, de l'isomérie de position de la double liaison et de la configuration (*Tableau 7*).

Tableau 7

Propriétés physiques de quelques alcènes

Nom	Formule	F, °C	Eb, °C	Densité relative, d_4 (au point d'ébullition)
Ethylène	$CH_2=CH_2$	−169	−103,8	0,570
Propylène	$CH_2=CH-CH_3$	−185,2	−47,8	0,610
α-Butylène (butène-1)	$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	−130	−6,3	0,595
β-Butylène (butène-2)	$CH_3-CH=CH-CH_3$			
cis		−138,9	+3,7	0,621
trans		−105,5	+0,96	0,604 *
Isobutylène (isobutène)	$CH_3-C(CH_3)=CH_2$	−140	−6,9	0,594

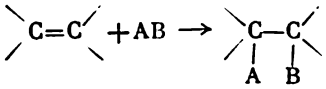
* Sous pression

La densité des oléfines est toujours inférieure à 1. Elles possèdent une odeur spécifique, sont peu solubles dans l'eau (pourtant, beaucoup plus que les paraffines correspondantes).

Le comportement chimique des alcènes est déterminé avant tout par le fait d'avoir une double liaison.

Si la densité électronique de la liaison σ est concentrée le long de la ligne reliant les noyaux atomiques, celle de la liaison π dépasse ces limites, formant une plus vaste zone à charge négative. Les électrons π se distinguent par leur mobilité ; ils sont moins bien attachés aux noyaux atomiques que les électrons σ, c'est pourquoi la liaison π est plus aisément polarisable. Les électrons qui l'assurent peuvent être facilement entraînés dans une réaction chimique par des réactifs électrophiles qui provoquent la rupture hétérolytique de la liaison π après l'avoir polarisée. L'énergie de formation d'une double liaison est égale à 620 kJ/mole ; celle d'une liaison simple, à 348 kJ/mole. La différence énergétique entre une liaison σ + π et une liaison σ est donc d'environ 270 kJ/mole ; cette valeur caractérise la résistance de la liaison π. Lorsque celle-ci se rompt, on assiste aux réactions d'addition accompagnées de l'apparition de deux nouvelles liaisons σ : de telles réactions sont caractéristiques des oléfines.

§ 32. Réactions des alcènes. *Réactions d'addition.* Les réactions d'addition par l'intermédiaire de la double liaison suivent généralement le schéma ci-après :

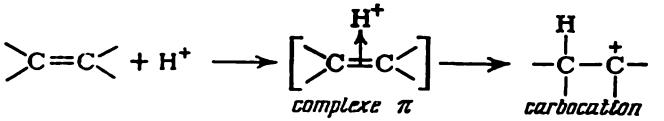


Du point de vue formel, ce processus se réduit donc à la rupture de la double liaison suivie de la fixation des fragments du réactif sur les valences ainsi libérées de deux carbones voisins. Suivant ce mécanisme, les doubles liaisons C=C peuvent fixer l'hydrogène, les halogènes, les halogénures d'hydrogène, l'acide sulfurique, les hydroxyles (réactions d'oxydation), l'oxygène, divers corps organiques.

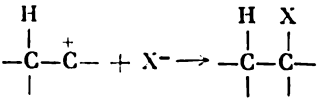
La plupart des réactions d'addition par l'intermédiaire de la double liaison suivent le mécanisme hétérolytique et sont à ranger parmi les réactions d'*addition électrophile.*

L'addition électrophile est un *processus ionique en plusieurs stades.* L'étape décisive de ces réactions est l'interaction du réactif électrophile et du nuage électronique π de la double liaison. Le rôle d'agent électrophile incombe le plus souvent au proton H^+ qui résulte de la dissociation des acides minéraux (HCl, HBr, HI, H_2SO_4). Au début de la réaction l'agent électrophile, grâce à sa charge positive, agit sur les électrons π de la double liaison, donnant naissance à un *complexe* π. Les électrons π de la double liaison participent ensuite à la formation d'une liaison σ avec un des carbones insaturés.

L'autre carbone de la double liaison ainsi rompue acquiert une charge positive après avoir cédé un électron :



La réaction aboutit à une seconde étape où le carbocation réagit avec l'anion X^- en formant une autre liaison σ. Il en résulte le produit final d'addition :



Le premier stade de la réaction est d'habitude plus lent que le second.

Comme exemple d'une telle réaction considérons l'addition du bromure d'hydrogène sur le butène-2 :

$$HBr \rightleftharpoons H^+ + Br^-$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3 + H^+ \longrightarrow [CH_3-\overset{H^+}{\overset{\uparrow}{C}}H=CH-CH_3] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3$$

$$CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 + Br^- \longrightarrow CH_3-CH_2-CHBr-CH_3$$

On voit donc que l'addition du bromure d'hydrogène est un processus ionique à deux stades. Le stade décisif de la réaction est l'addition du proton avec la formation du carbocation. Cela est prouvé par le fait que si les halogénures d'hydrogène sont capables de telles réactions, leurs sels ne le sont pas.

L'addition des halogènes suit le même mécanisme électrophile. Tout d'abord, il se produit un réarrangement de la densité électronique à l'intérieur de la molécule d'halogène (sa polarisation) sous l'effet de la densité électronique de la double liaison. Le caractère électrophile de la molécule symétrique d'halogène ne peut se manifester qu'après polarisation. Ensuite, la réaction s'effectue selon le mécanisme déjà décrit :

$$CH_2=CH_2 + \overset{\delta+}{Br}-\overset{\delta-}{Br} \longrightarrow \overset{+}{C}H_2-CH_2Br \xrightarrow{Br^-} BrCH_2-CH_2Br$$

L'addition d'autres corps minéraux (H_2SO_4, H_2O, HOCl, etc.), ainsi que de certaines molécules organiques, se fait d'une manière analogue. L'addition de n'importe quel anion présent dans la solution est possible lorsque la particule électrophile s'est déjà fixée. Cela est prouvé par la réaction de l'éthylène avec le brome en solution aqueuse, en présence d'anions Cl^- et NO_3^-, où l'on obtient, à côté de $BrCH_2—CH_2Br$, $BrCH_2—CH_2Cl$ et $BrCH_2—CH_2ONO_2$.

La vitesse de réaction subit l'influence de la structure moléculaire de l'oléfine et de la nature du réactif. On le voit en considérant quelques réactions d'addition:

1° *Addition d'un halogène.* Dans les conditions normales les oléfines fixent les halogènes, surtout le chlore et le brome, formant des dihalogénures de paraffines où les halogènes sont portés par deux carbones voisins. Ce sont des *dérivés vicinaux*:

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \longrightarrow ClCH_2—CH_2Cl$$
dichloro-1,2 éthane

$$CH_3—CH=CH_2+Br_2 \longrightarrow CH_3—CHBr—CH_2Br$$
dibromo-1,2 propane

La décoloration de l'eau bromée sert à déterminer qualitativement la double liaison. Les réactions d'addition des halogènes sont également utilisées pour la détermination quantitative du degré d'insaturation. Dans ce cas on se sert de la solution de brome dans le tétrachlorure de carbone ou dans le chloroforme, ou bien des solutions de chlorure d'iode ou de chlorure de brome. Ces derniers se fixent sur la double liaison d'autant plus volontiers que la molécule est déjà polarisée à cause d'électronégativité différente de deux atomes: $\overset{\delta-}{Cl}—\overset{\delta+}{I}$, $\overset{\delta-}{Cl}—\overset{\delta+}{Br}$.

Les procédés qui utilisent la fixation des halogènes sur la double liaison ont une grande importance pour la détermination du degré d'insaturation des huiles. La réaction d'addition du chlore sur l'éthylène sert à l'obtention industrielle du dichloréthane, employé comme solvant, et du chlorure de vinyle.

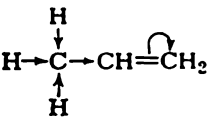
2° *Addition des halogénures d'hydrogène* (*hydrohalogénation*). Lors de l'addition de réactifs asymétriques du type HX sur les oléfines à structure asymétrique, $RCH=CH_2$ par exemple, il faut savoir, dans quel ordre s'effectue cette addition: s'il se forme un composé du type $RCHX—CH_3$ ou bien celui du type $RCH_2—CH_2X$.

Les modalités de telles réactions furent étudiées par Markovnikov pour le cas de l'addition des halogénures d'hydrogène sur les oléfines. Ces travaux permirent de formuler la *règle de Markovnikov* (1869): l'hydrogène d'un halogénure d'hydrogène additionné à une oléfine asymétrique se fixe sur celui de deux carbones unis par la double liaison qui est le plus hydrogéné, tandis que l'halogène s'ad-

ditionne sur le carbone le moins hydrogéné:

$$CH_3—CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3—CHBr—CH_3$$

La règle de Markovnikov est expliquée aujourd'hui par la théorie électronique des réactions organiques. Comme le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène, l'atome de carbone du groupe CH_3 possède une certaine charge négative. Cela fait que les électrons σ de la liaison $H_3C—CH$ se déplacent vers l'atome de carbone central. Ce déplacement conduit à un déplacement beaucoup plus sensible des électrons π de la double liaison qui sont plus mobiles (la direction de ce déplacement est montrée par la flèche circulaire):



Les déplacements électroniques $H \rightarrow C$, $H_3C \rightarrow CH$ conduisent donc à un déplacement important des électrons de la double liaison, c'est-à-dire à la polarisation accompagnée de déplacement de la densité électronique en direction du carbone non lié à un alcoyle:

$$CH_3—\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{C}H_2$$

Le proton se fixe sur celui des carbones insaturés qui porte une charge négative partielle. On comprend aisément que c'est le carbone lié au moindre nombre d'alcoyles (le plus hydrogéné). La partie anionique du réactif se dirige vers le carbone à densité électronique minimale (le moins hydrogéné).

La stabilité du carbocation qui est un produit intermédiaire de la réaction influe également sur son résultat. Suivant le carbone insaturé vers lequel le proton se dirige, on peut s'attendre à ce qu'il se forme, dans un premier temps, deux carbocations:

$$\underset{\text{I}}{CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow \overset{+}{C}H_2} \quad \text{ou} \quad \underset{\text{II}}{CH_3 \rightarrow \overset{+}{C}H \leftarrow CH_3}$$

La direction préférentielle est celle qui demande une moindre dépense énergétique. La charge positive sur l'atome central du carbocation II est atténuée par deux méthyles dont les carbones portent chacun une charge négative partielle. La charge positive s'en trouve « étalée » entre trois carbones et les hydrogènes qui y sont liés. Le centre carbocationique de la structure I porte une charge plus grande que dans le cas du carbocation II, car le carbone qui porte la charge n'est lié qu'à un seul radical (éthyle). Un carbocation est d'autant plus stable que son énergie est moindre. C'est le cas du carbocation II: l'hydrogène se fixe sur le carbone le plus hydrogéné.

La règle de Markovnikov n'est valable que pour l'*addition à mécanisme ionique*. Elle pourrait être formulée comme suit : la partie électropositive (cation) du réactif se fixe sur l'atome de carbone le plus hydrogéné et sa partie électronégative (anion) se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné, par exemple :

$$CH_3-CH=CH_2 + \overset{\delta+}{I}-\overset{\delta-}{Cl} \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2I$$

chlorure d'iode

Quelques réactifs électrophiles avec leurs parties cationique et anionique sont donnés ci-dessous :

Cation	H	H	H	H	H	Cl	$HgOCOCH_3$	I
Anion	Cl	Br	I	$HOSO_2O$	HO	HO	CH_3COO	Cl

La règle de Markovnikov n'a pas une valeur absolue. L'ordre d'addition, bien qu'il soit déterminé en premier lieu par la structure de la molécule d'oléfine, est influencé aussi par les conditions de la réaction. Ainsi, en présence de peroxydes, la réaction acquiert un caractère radicalaire, l'addition n'obéissant plus à la règle de Markovnikov. Celle-ci n'est pas applicable non plus à certains aldéhydes ou acides insaturés (v. §§ 87 et 98).

3° *Addition de l'acide sulfurique*. Cette réaction est analogue à l'addition des halogénures d'hydrogène. Elle conduit à la formation d'acides alcoylsulfuriques (esters acides d'acide sulfurique) :

$$CH_2=CH_2 + HOSO_2OH \rightarrow CH_3-CH_2-O-SO_2OH$$

acide éthylsulfurique

4° *Addition de l'eau (hydratation des oléfines)*. L'addition directe de l'eau aux oléfines (hydratation directe) est conduite en présence de catalyseurs à base de phosphates (H_3PO_4 sur alumosilicate avec des sels de cadmium, de cuivre, de cobalt ; 300 °C ; 80 kgf/cm^2) :

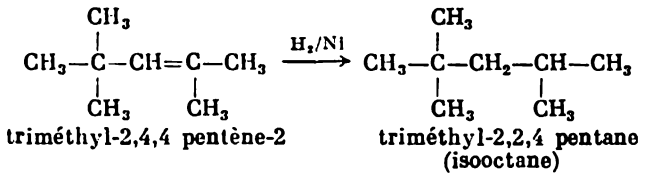
$$CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH$$

Les alcools sont également obtenus par hydrolyse des acides alcoylsulfuriques (hydratation des oléfines par l'intermédiaire de l'acide sulfurique) :

$$CH_3-CH_2-OSO_2OH + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH + HOSO_2OH$$

5° *Addition de l'hydrogène*. Les oléfines sont incapables de fixer l'hydrogène naissant, c'est pourquoi l'action des réactifs comme zinc, acides, sodium ou alcools est sans effet. Mais en agissant sur les alcènes par l'hydrogène en présence de catalyseurs, on peut les trans-

former en paraffines par *hydrogénation catalytique*:



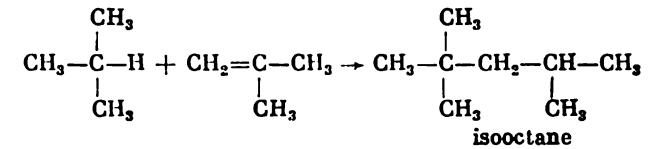
triméthyl-2,4,4 pentène-2 — triméthyl-2,2,4 pentane (isooctane)

Les catalyseurs les plus actifs sont dans ce cas le platine et le palladium, mais c'est le nickel finement broyé qui est le plus souvent utilisé en pratique. Le nickel Raney est une forme particulièrement active de ce type de catalyseur.

Ce catalyseur « de squelette » est préparé en traitant l'alliage nickel-aluminium avec un alcali : l'aluminium se dissout après avoir formé un aluminate et le nickel est récupéré sous forme d'une poudre noire à surface développée, ce qui accentue ses propriétés catalytiques.

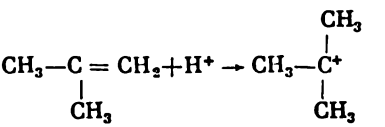
Réactions d'alcoylation. La présence d'un catalyseur approprié permet à la double liaison de fixer également des substances organiques : hydrocarbures, alcools, acides carboxyliques, etc.

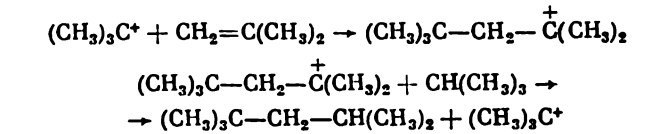
De nos jours, la réaction d'alcoylation des alcanes par les oléfines tient une place importante dans le domaine de la synthèse organique. Le principe de cette réaction est l'addition d'un alcane (avec un carbone tertiaire de préférence) sur la double liaison d'une oléfine. On utilise comme catalyseurs les acides sulfurique ou fluorhydrique, le fluorure de bore, le chlorure d'aluminium :



isooctane

Le mécanisme de la réaction est le suivant :





blement) de l'isobutène sous l'action de l'acide sulfurique concentré. Le processus est le suivant : en milieu acide les électrons de la double liaison de la molécule d'isobutène fixent un proton. Le carbocation qui en résulte, étant une particule électrophile, se fixe sur la double liaison d'une autre molécule d'oléfine. Le produit d'addition se stabilise en expulsant un proton ; il se forme ainsi un hydrocarbure insaturé à 8 carbones dont la double liaison peut avoir deux positions différentes. Cette synthèse est réalisée aujourd'hui à l'échelle industrielle. Le mélange d'hydrocarbures isomères obtenus est soumis ensuite à l'hydrogénation catalytique qui sert à préparer l'isooctane :

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow{CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_3}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow[-H^+]{}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + (CH_3)_3C{-}CH{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2}$$

$$\rightarrow (CH_3)_3C{-}CH_2{-}CH(CH_3)_2$$

isooctane

C'est de cette manière que l'isobutylène gazeux, sous-produit de craquage, est transformé en carburant de grande valeur qu'on emploie dans les moteurs à explosion.

Il est également possible d'obtenir des produits avec un nombre encore plus grand de molécules : polymères dont la masse moléculaire est plus élevée. La polymérisation est une des plus importantes réactions des alcènes du point de vue industriel :

$$x\ (CH_2{=}CH_2) \rightarrow (-CH_2{-}CH_2-)_x$$

Le haut polymère de l'éthylène est appelé *polyéthylène.*

On utilise les produits de polymérisation des oléfines inférieures (éthylène, propylène, isobutylène) dans la fabrication des matières plastiques, des fibres synthétiques et d'autres produits de grand intérêt pratique. On en reparlera plus loin (v. § 184).

Action des oxydants. Les alcènes réagissent facilement avec des oxydants variés, ce qui les distingue nettement des paraffines et des cycloparaffines. Les produits d'oxydation peuvent être différents suivant les conditions de la réaction. Dans les conditions les plus rigoureuses, lors de la combustion à l'air, les oléfines se transforment en dioxyde de carbone et en eau :

$$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Dans des conditions plus douces l'oxydation se fait avant tout à l'emplacement de la double liaison.

L'oxydation ménagée par la solution alcaline de permanganate de potassium donne des glycols (alcools diatomiques) :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[(O+H_2O)]{KMnO_4} HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

La découverte de cette réaction appartient au chimiste russe Evguéni Wagner. Cette réaction rapide se produit à froid, le permanganate perdant sa coloration spécifique. Elle est utilisée pour déterminer qualitativement la double liaison.

Sous l'effet d'oxydants plus forts (permanganate en solution acide, mélange chromique), la molécule d'oléfine se dissocie à l'emplacement de la double liaison. On voit ci-dessous, à titre d'exemple, les réactions d'oxydation de trois butylènes isomères :

$$\underset{\text{butène-1}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acide propionique}}{CH_3{-}CH_2{-}COOH} + CO_2 \qquad (I)$$

$$\underset{\text{butène-2}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acide acétique}}{2CH_3{-}COOH} \qquad (II)$$

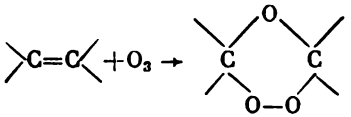
$$\underset{\substack{\text{méthyl-2 propène}\\ \text{(isobutylène)}}}{CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acétone}}{CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O} + CO_2 \qquad (III)$$

La nature des produits d'oxydation témoigne de la position de la double liaison dans la molécule et de la structure du squelette carboné. Ainsi, si l'oxydation conduit, parallèlement à un acide carboxylique, au dioxyde de carbone, on peut en déduire que la double liaison se trouvait à l'extrémité de la chaîne (réactions I et III). S'il ne se forme que des acides carboxyliques, il est évident que l'oléfine avait la structure R—CH=CH—R (réaction II), car c'est le groupe —CH= qui s'oxyde en carboxyle $-C\overset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \diagup\!\!\diagup}{\underset{\displaystyle \diagdown}{}}}OH$. Si le carbone de la double liaison n'est pas hydrogéné, l'oxydation conduit à des cétones (réaction III).

L'oxydation catalytique par l'oxygène de l'air produit des *α-oxydes d'oléfines* qui ont une grande importance pour la synthèse organique. De cette manière on obtient par exemple un produit de grand intérêt technique, l'*oxyde d'éthylène* (*époxyéthane*)

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Ag; chauffage}} \underset{\displaystyle O}{H_2C{-}CH_2}$$

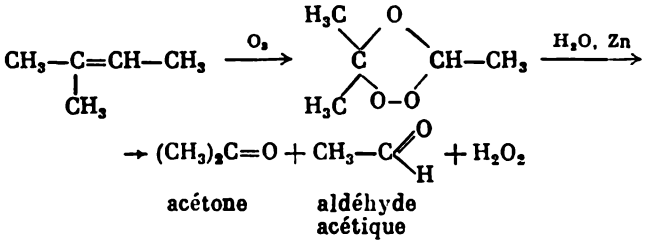
Réaction d'ozonisation. Les oléfines entrent aisément en réaction avec l'ozone, formant des peroxydes cycliques, appelés *ozonides*:



ozonide

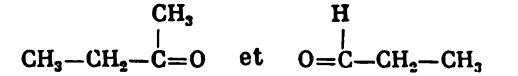
Les ozonides sont des liquides visqueux ou des solides, très instables et explosifs. Normalement, on évite de les isoler en les décomposant dès leur formation par action de l'eau, ce qui donne des composés carbonyliques (aldéhyde et cétone), dont la structure reflète celle de l'oléfine soumise à l'ozonisation. La présence de l'oxygène du pont peroxyde donne lieu à la formation du peroxyde d'hydrogène comme produit secondaire de la réaction. Ce peroxyde pouvant réagir avec les aldéhydes et les cétones, on l'élimine en conduisant l'hydrolyse en présence d'un réducteur (poussière de zinc).

Ainsi, agissant par l'ozone sur le méthyl-2 butène-2, on obtient d'abord l'ozonide de cette oléfine et ensuite, par hydrolyse, une cétone et un aldéhyde:



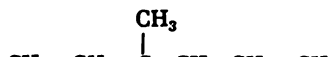
acétone — aldéhyde acétique

Le résultat formel de l'ozonisation suivie de l'hydrolyse est la rupture de la molécule d'oléfine à l'emplacement de la double liaison et la fixation d'un atome d'oxygène sur chaque valence libre des fragments qui résultent de cette rupture. Pour reconstituer la structure de l'oléfine d'après les produits d'ozonisation, il faut en éliminer mentalement les atomes d'oxygène, joignant les fragments restants par une double liaison. Si, par exemple, l'ozonisation a donné les composés:



méthyléthylcétone — aldéhyde propionique

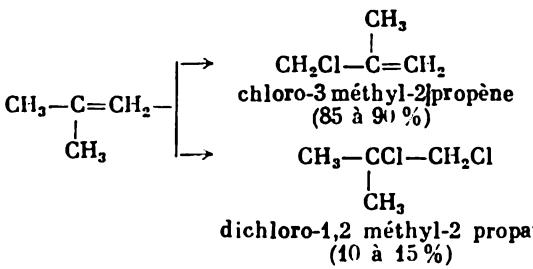
l'oléfine initiale avait eu la structure suivante:



méthyl-3 hexène-3

Réactions de substitution. Il arrive parfois que les oléfines participent aux réactions de substitution. C'est l'hydrogène en position α par rapport à la double liaison qui est remplacé le plus aisément :

Lorsque l'isobutène est soumis à l'action du chlore, il ne se forme qu'une faible quantité de dichlorure, tandis que le produit principal de la réaction est un composé insaturé :



L'homologue le plus proche de l'éthylène, le propylène, soumis à la chloration en phase gazeuse (à 500 °C) forme le *chlorure d'allyle* :

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$$

Cette réaction fait partie d'un procédé important : synthèse, à partir du pétrole, du glycérol $CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH$ qui est un alcool triatomique (v. § 69).

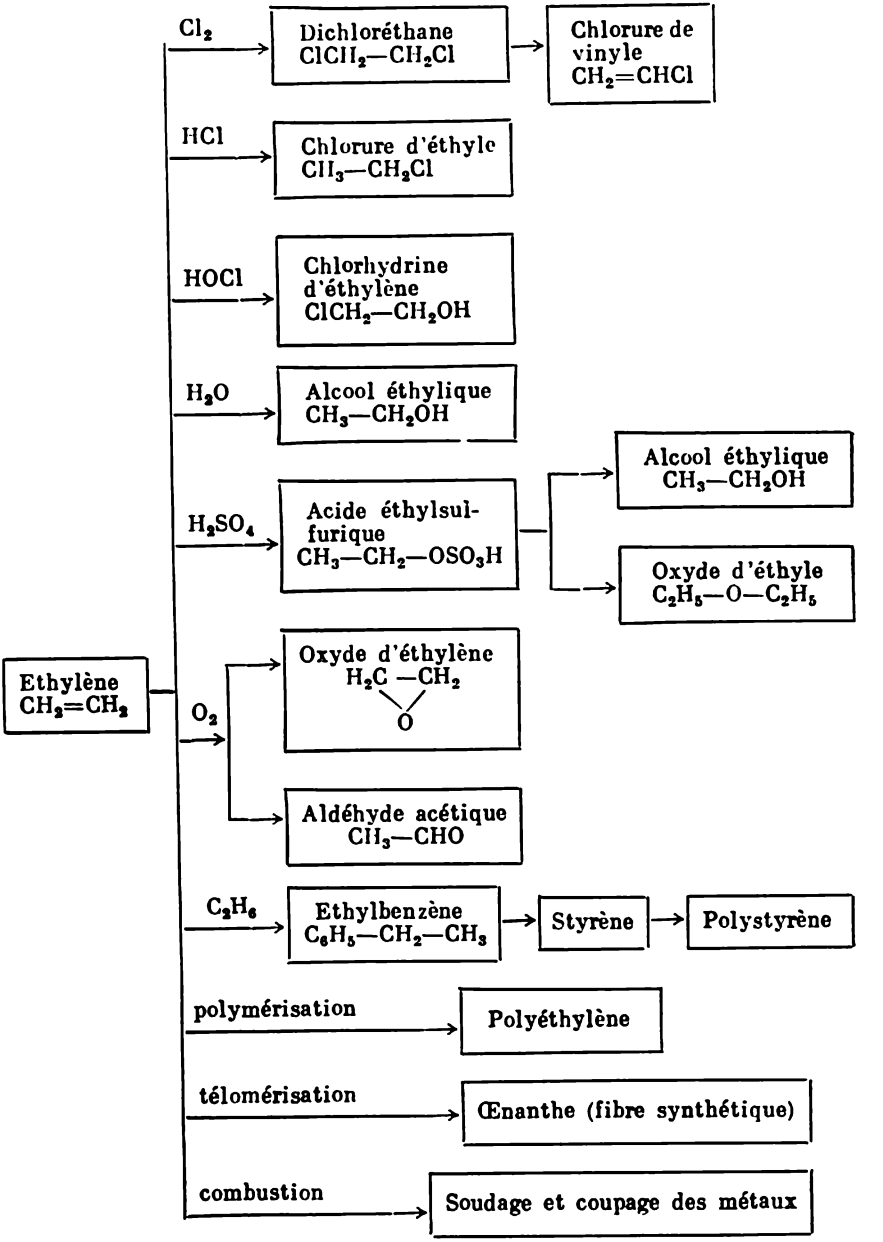
En dehors de l'intérêt pratique des réactions de substitution, elles présentent également un intérêt théorique : leur exemple montre que les propriétés chimiques des homologues n'apparaissent identiques qu'en première approximation.

Comme on a pu le voir à l'examen de leurs propriétés chimiques, les alcènes diffèrent considérablement des cycloalcanes qui sont pourtant leurs isomères (v. § 25).

§ 33. Quelques oléfines. L'*éthylène* (*éthène*) C_2H_4 est un gaz incolore. Etant peu soluble dans l'eau (dans un litre d'eau à 0 °C on peut dissoudre 0,25 l d'éthylène), il manifeste une meilleure solubilitéd ans l'alcool (3, 6 l d'éthylène dans 1 l d'alcool). L'éthylène brûle avec une flamme plus claire que dans le cas du méthane, contenant plus de carbone que ce dernier. Mélangé à de l'air, l'éthylène est explosif. Il se forme lors de la distillation sèche des corps organiques, est toujours présent dans le gaz d'éclairage. En industrie, on l'obtient à partir des gaz de craquage et du gaz de pétrole. Ce der-

Schéma 1

Applications industrielles de l'éthylène



nier renferme d'importantes quantités d'éthane dont on tire l'éthylène par déshydrogénation.

L'éthylène occupe une place de choix parmi les semi-produits utilisés par l'industrie de la synthèse organique. Par chloration, hydrochloration, hydratation, oxydation, on en tire directement des produits finis, ainsi que des produits de départ pour d'autres synthèses. Le *schéma 1* donné ci-dessus illustre l'utilisation industrielle de l'éthylène.

Le *propylène* (*propène*) C_3H_6 est également un gaz. Il est obtenu industriellement à partir des gaz de craquage ou du gaz de pétrole (par déshydrogénation du propane). Il est utilisé comme semi-produit dans la synthèse de nombreux corps: alcool isopropylique, acétone, chlorure d'allyle, glycérol, polypropylène, acrylonitrile, etc.

Le *butène-1*, le *butène-2* et l'*isobutène* sont, eux aussi, largement utilisés par l'industrie.

CHAPITRE V

ALCYNES

Les hydrocarbures insaturés dont la molécule renferme une triple liaison sont dits *alcynes*. Le plus simple alcyne est l'*acétylène* (*éthyne*) C_2H_2 d'où le second nom de ces composés: *hydrocarbures acétyléniques*. Leur formule générale est C_nH_{2n-2}. Ils ont donc 4 hydrogènes de moins que les alcanes correspondants et 2 hydrogènes de moins que les alcènes.

Les plus proches homologues de l'acétylène sont les hydrocarbures: le *propyne* C_3H_4, le *butyne* C_4H_6, le *pentyne* C_5H_8, etc.

§ 34. Structure des alcynes. Isomérie. Nomenclature. Le facteur qui détermine principalement la nature des alcynes est la triple liaison —C≡C—.

La triple liaison est formée par *trois paires* d'électrons mis en commun (*liaison à 6 électrons*). Les atomes de carbone sont dans ce cas en hybridation *sp*. Chacun des carbones forme deux liaisons σ faisant entre elles un angle de 180°. Deux orbitales *p* non hybrides de

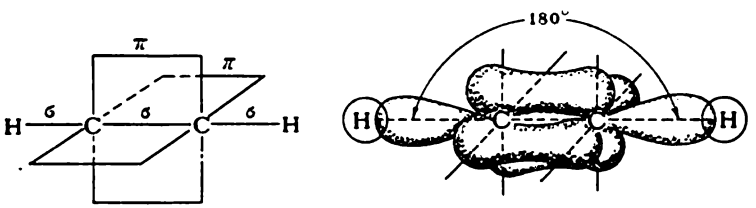


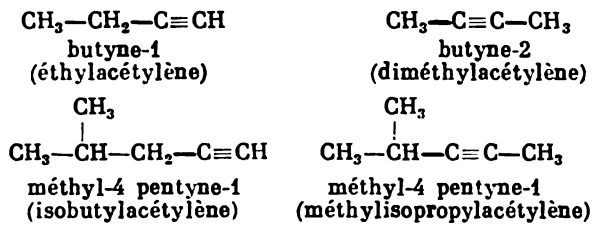
Fig. 23 Structure de l'acétylène

chaque carbone font entre elles un angle de 90°. Elles se recouvrent par deux, formant deux liaisons π perpendiculaires l'une à l'autre. La triple liaison est constituée d'une liaison σ et de deux liaisons π. La figure 23 montre la disposition des liaisons dans la molécule d'acétylène. Lorsqu'une triple liaison se forme, les carbones se rapprochent encore plus que dans le cas de la double liaison, la longueur de la triple liaison carbone-carbone étant de 0,120 nm.

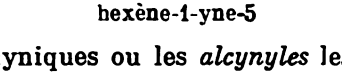
L'*isomérie* des alcynes est déterminée par la ramification de la chaîne carbonée, ainsi que par la position de la triple liaison, ce qui les fait ressembler aux alcènes. Mais les hydrocarbures acétyléni-

ques ne peuvent présenter d'isomérie *cis-trans*, car les deux liaisons σ de l'atome de carbone en hybridation *sp* font entre elles un angle de 180° et sont donc disposées sur une même droite. Les quatre atomes d'acétylène se trouvent sur une même ligne, la molécule étant *linéaire*.

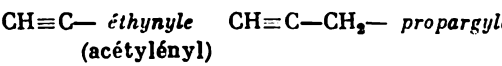
La dénomination des alcynes se fait selon le même principe que celle des alcènes. D'après la nomenclature rationnelle, chaque terme de la série est considéré comme le dérivé de l'acétylène. La nomenclature substitutive actuelle leur attribue la terminaison *yne*. Le choix de la chaîne principale et l'ordre de numérotation sont déterminés par la triple liaison, par exemple (les noms triviaux sont donnés entre parenthèses) :



Si la molécule possède simultanément une triple et une double liaison, c'est la double liaison qui détermine la numérotation :

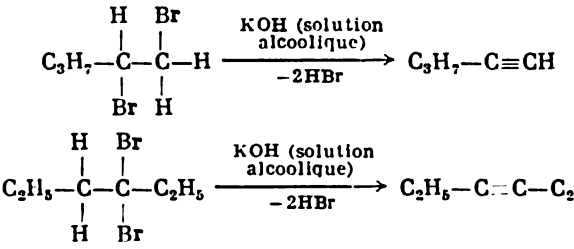


Les radicaux alcyniques ou les *alcynyles* les plus répandus sont :



§ 35. **Procédés d'obtention.** Les alcynes sont préparés à l'aide de procédés suivants.

1° A partir des dihalogénures d'alcanes par détachement de l'halogénure d'hydrogène sous l'action d'une solution alcoolique de potasse ou d'amidure de sodium. Les atomes d'halogène des dihalogénures initiaux peuvent se trouver soit sur deux carbones voisins soit sur un même atome de carbone :



Les dihalogénures, dont les halogènes sont fixés sur deux carbones voisins, sont ordinairement obtenus par addition des halogènes sur les oléfines. Le procédé a donc une importance particulière, car il permet de transformer les alcènes en alcynes :

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} CH_3-CHBr-CH_2Br \xrightarrow[\text{alcoolique)}]{KOH\ (solution} CH_3-C\equiv CH$$

2° A partir des halogénures d'alcoyles et des acétylures de sodium ou de magnésium :

$$CH\equiv CNa + CH_3I \rightarrow CH\equiv C-CH_3 + NaI$$

$$CH\equiv CMgBr + BrC_2H_5 \rightarrow CH\equiv C-C_2H_5 + MgBr_2$$

Un alcyne simple se transforme ainsi en alcyne plus complexe. Des composés à plusieurs triples liaisons dans la molécule ont été trouvés dans les plantes ombellifères. Ainsi, on a tiré du tournesol un hydrocarbure de couleur jaune : le tridécène-1-pentayène-3,5,7, 9,11 :

$$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH=CH_2$$

L'obtention de l'acétylène, alcyne le plus important, sera traitée dans le paragraphe 38.

§ 36. **Propriétés physiques et chimiques.** Par leurs propriétés physiques, les alcynes ressemblent aux oléfines et aux paraffines. Les alcynes inférieurs (C_2 à C_4) sont des gaz ; ceux de C_5 à C_{16}, des liquides ; les alcynes supérieurs, des solides. Les points d'ébullition et les densités des alcynes ont des valeurs un peu supérieures à celles des alcènes correspondants. Ainsi, l'éthylène bout à —103,8 °C ; l'acétylène, à —83,6 °C. Les points d'ébullition du propylène et du méthylacétylène (propyne) sont de —47,8 et —23 °C respectivement.

Les alcynes inférieurs se dissolvent dans l'eau un peu mieux que les alcènes ou les alcanes, mais leur solubilité est néanmoins très faible.

Les propriétés chimiques des hydrocarbures acétyléniques sont déterminées par la nature de la triple liaison, les particularités de l'état d'hybridation *sp* des atomes de carbone.

L'énergie de formation de la triple liaison ($\sigma + 2\pi$) est égale à 810 kJ/mole. La différence entre les énergies de formation de l'acétylène et de l'éthylène est de 190 kJ/mole : elle est donc inférieure à celle qui existe entre l'éthylène et l'éthane ($\sim$ 270 kJ/mole).

Les réactions types de l'acétylène et de ses homologues sont les *réactions d'addition*, caractéristiques des hydrocarbures insaturés. Nombre de réactions d'alcynes sont des réactions d'addition électrophile, analogues à celles des alcènes, mais comportant deux stades successifs. Il y a d'abord addition sur la triple liaison avec formation

de dérivés oléfiniques et puis, addition sur la double liaison avec formation de dérivés paraffiniques.

Le mécanisme de la réaction peut être illustré par le schéma ci-dessous qui représente la réaction entre l'acétylène et le bromure d'hydrogène :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{H^+} CH{=}\overset{+}{C}{-}H \xrightarrow{Br^-} CH{=}C{-}H \quad (H,\ Br)$$

$$CH_2{=}CHBr \xrightarrow{H^+} CH_3{-}\overset{+}{C}HBr \xrightarrow{Br^-} CH_3{-}CHBr_2$$

On pourrait croire que les réactions des alcynes avec les électrophiles doivent être plus aisées, car ces premiers sont moins saturés que les alcènes. Mais, les électrons π de la triple liaison étant plus serrés autour des noyaux atomiques de carbone, donc, moins accessibles aux attaques des réactifs, les réactions électrophiles types sont plus lentes dans le cas des hydrocarbures acétyléniques que dans celui des oléfines.

La triple liaison s'oxyde moins facilement que la double, ce qui rend possible une oxydation sélective de la double liaison en présence de la triple. Les oxydants peuvent être les mêmes, mais les conditions de la réaction doivent présenter encore plus de rigueur.

Une triple liaison est plus stable thermiquement qu'une liaison simple, ce qui trouve sa confirmation dans le procédé d'obtention de l'acétylène à partir du méthane ou ses homologues par craquage thermique (1200 à 1500 °C) (v. § 38).

La part accrue de la composante *s* dans l'orbitale hybride *sp* fait croître la polarité de la liaison C—H, car l'électronégativité de l'atome de carbone est plus grande dans ce cas :

Hybridation	Proportion de l'orbitale *s*	Electronégativité relative
sp^3	1/4	2,50
sp^2	1/3	2,62
sp	1/2	2,75

La forte polarité de la liaison C—H dans la molécule d'acétylène est responsable de son acidité. La rupture homolytique de la liaison avec formation de radicaux est gênée, alors que la rupture hétérolytique est plus aisée :

$$CH{\equiv}C : H \rightarrow CH{\equiv}\bar{C} : + H^+$$

A la différence de l'éthane et de l'éthylène, l'acétylène est capable ne former des dérivés métalliques : *acétylures*.

En outre, l'acétylène peut entrer en réaction avec les nucléophiles, ces réactions étant plus lentes que dans le cas des électrophiles.

La réaction avec le cyanure d'hydrogène HCN en est un exemple :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{^-CN} \overset{-}{C}H{=}CH{-}CN \xrightarrow{H^+} CH_2{=}CH{-}CN$$

nitrile acrylique

§ 37. Réactions des alcynes. *Réactions d'addition.*

1° *Addition d'un halogène.* En comparaison des oléfines, la réaction est moins rapide. La décoloration de l'eau bromée sert à déceler les liaisons multiples :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{dibromo-1,2 éthylène}}{BrCH{=}CHBr} \xrightarrow{Br_2} \underset{\text{tétrabromo-1,1,2,2 éthane}}{Br_2CH{-}CHBr_2}$$

Par action du chlore on obtient le dichloréthylène $ClCH{=}CHCl$ et, ensuite, le tétrachloréthane (dichlorure de dichloréthylène) $Cl_2CH{-}CHCl_2$.

2° *Addition des halogénures d'hydrogène.* L'addition des halogénures d'hydrogène sur la triple liaison est moins aisée que sur la double :

$$CH{\equiv}CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{chlorure de vinyle}}{CH_2{=}CHCl}$$

Cette réaction est utilisée pour préparer le chlorure de vinyle.

Les acétylènes alcoylés $R{-}C{\equiv}CH$ fixent les halogénures d'hydrogène suivant la règle de Markovnikov :

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{HBr} RBrC{=}CH_2 \xrightarrow{HBr} RBr_2C{-}CH_3$$

3° *Hydrogénation.* La triple liaison est hydrogénée plus facilement que la double :

$$CH{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH_3$$

On peut interrompre cette réaction au stade de l'oléfine.

Pour hydrogéner une triple liaison, on peut utiliser l'hydrogène naissant (lithium ou sodium dans l'ammoniac liquide) ou bien l'hydrogène moléculaire sur palladium ou sur nickel Raney.

4° *Hydratation.* La réaction est plus aisée que dans le cas des alcènes. L'acide sulfurique dilué et les sels de mercure y servent de catalyseurs. Cette réaction fut découverte par le chimiste russe Mikhaïl Koutchérov (1881).

Il se forme d'abord un produit instable à double liaison, un des carbones de cette double liaison portant un hydroxyle (v. la règle d'Eltékov, § 68). Ce produit se transforme ensuite par isomérisation en aldéhyde acétique :

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[(Hg^{2+},\ H_2SO_4)]{HOH} \underset{\text{alcool vinylique}}{\left[CH_2{=}C\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right]} \rightarrow \underset{\text{aldéhyde acétique}}{CH_3{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}}$$

La *réaction de Koutchérov* a une grande importance pour la synthèse industrielle de l'acétaldéhyde qu'on utilise largement pour fabriquer de l'acide acétique, de l'alcool éthylique et certains autres produits de la synthèse organique.

L'hydratation des homologues de l'acétylène présente moins de difficultés que celle de l'acétylène lui-même. La réaction obéit à la règle de Markovnikov, donnant des cétones:

$$CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{HOH} \left[CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}=CH_2\right] \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$$

acétone

5° *Addition du cyanure d'hydrogène.* Ce procédé est employé en industrie pour obtenir un produit de valeur, le nitrile acrylique (v. § 116). L'addition sur l'acétylène des corps organiques: alcools, acides carboxyliques, aldéhydes, cétones, etc., est aussi d'une grande utilité (v. le *Schéma 2*, § 38).

Oxydation. Les alcynes s'oxydent facilement, la réaction étant parfois accompagnée de rupture de la chaîne carbonée à l'emplacement de la triple liaison. Les hydrocarbures acétyléniques décolorent la solution de permanganate de potassium, ce qui peut servir à déceler la triple liaison.

Polymérisation. Les alcynes peuvent réagir entre eux sous l'effet de catalyseurs, les conditions de la réaction déterminant la nature des produits obtenus.

a) Dimérisation de l'acétylène sous l'action de la soluction aqueuse de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium:

$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \rightarrow \underset{\text{vinylacétylène}}{CH_2=CH-C\equiv CH}$$

Le vinylacétylène est plus réactif. Fixant le chlorure d'hydrogène, il donne le chloroprène qui sert à la fabrication du caoutchouc synthétique (v. § 186):

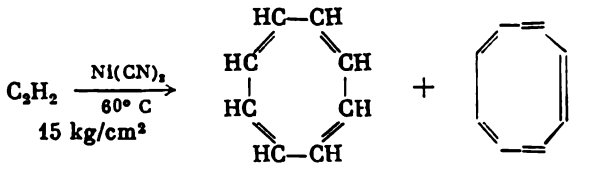
$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \rightarrow \underset{\text{chloroprène}}{CH_2=CH-CCl=CH_2}$$

b) L'acétylène soumis à une température de 600 °C en présence de charbon actif se transforme en benzène (Zélinski, Kazanski):

$$3CH\equiv CH \rightarrow \begin{array}{c} CH \\ \diagup\!\!\diagdown \\ HC \quad CH \\ |\quad\ \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ CH \end{array}$$

Aujourd'hui, une réaction analogue utilisant des catalyseurs métalliques de coordination assure la synthèse de deux composés

à cycle insaturé comportant 8 ou 10 chaînons:



cyclooctatétraène cyclodécapentaène

Le cyclooctatétraène, liquide qui bout à 143 °C, est la substance de base de nombreuses synthèses.

Réactions de substitution de l'hydrogène. L'hydrogène de la molécule d'acétylène et de dérivés monoalcoylés R—C≡CH peut être remplacé par un métal.

Par action de bases fortes — amides de métaux alcalins dans de l'ammoniac liquide — il se produit la substitution de l'hydrogène par le métal alcalin et il se forme un acétylure:

$$R-C\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}+NaNH_2 \rightarrow R-C\equiv C-Na + NH_3$$

L'alcyne se comporte ici en acide, cédant un proton à la base forte. Les *acétylures* sont des produits proches des sels, facilement hydrolysables. L'acidité de l'acétylène est moins prononcée que celle de l'eau, mais elle est beaucoup plus forte que celle de l'éthylène et de l'éthane.

L'action des composés organomagnésiens donne des acétylures de magnésium (préparés pour la première fois par Iočič en 1902):

$$R-C\equiv C-H + CH_3MgI \rightarrow R-C\equiv C-MgI + CH_4$$

Les acétylures de sodium et de magnésium sont présents dans de nombreuses synthèses.

La détermination qualitative de l'atome d'hydrogène associé à une triple liaison est faite à l'aide de la réaction de formation de l'acétylure d'argent ou d'acétylure cuivreux. En faisant passer l'acétylène (ou un hydrocarbure du type R—C≡CH) à travers une solution ammoniacale de nitrate d'argent ou de chlorure cuivreux, on voit se former des précipités caractéristiques: précipité blanc AgC≡≡CAg ou précipité d'un roux foncé CuC≡CCu qui sont tous les deux explosifs à sec.

La solution ammoniacale de nitrate d'argent contient un complexe $[Ag(NH_3)_2]OH$ qui réagit avec l'acétylène:

$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg + 4NH_3 + 2H_2O$$

De même, la solution ammoniacale de chlorure cuivreux renferme un complexe cupro-ammoniacal $[Cu(NH_3)_2]OH$.

On se sert de cette réaction pour isoler les hydrocarbures acétyléniques à partir des mélanges. Une fois les acétylures précipités

et séparés, les alcynes libres peuvent être régénérés par action d'un acide minéral :

$$AgC{\equiv}CAg + 2HCl \rightarrow CH{\equiv}CH + 2AgCl$$

§ 38. **Acétylène et industrie de la synthèse organique.** A l'état pur l'*acétylène* (*éthyne*) est inodore. L'odeur désagréable de l'acétylène préparé à partir du carbure de calcium est due aux impuretés (sulfure d'hydrogène et phosphine).

Dans les conditions ordinaires 1 volume d'acétylène se dissout dans son volume d'eau, sa solubilité augmentant avec la pression. Mélangé à de l'air, l'acétylène devient explosif dans une large gamme de concentrations (de 3 à 82 % d'acétylène), c'est pourquoi son emploi exige une grande prudence. Il est conservé sous pression, dissout dans l'acétone (25 l d'acétylène dans 1 l d'acétone sous pression normale et 300 l dans 1 l d'acétone sous 12 à 15 kgf/cm^2), dans des bouteilles en acier garnies d'une matière poreuse : amiante ou diatomite.

L'acétylène est un composé endothermique dont la formation exige une dépense énergétique importante ; sa combustion libère beaucoup de chaleur : 1300 kJ/mole. La température de la flamme oxyacétylénique s'élève à ~3000 °C, étant donc supérieure à la température de combustion de l'éthylène ou de l'éthane. A cette température l'acétylène se décompose partiellement en éléments, produisant de petits corpuscules très lumineux. Les lampes à carbure éclairaient les rues et les places au XIX^e s. L'acétylène était aussi utilisé dans les lanternes de voitures et de bicyclettes. Aujourd'hui, les chalumeaux oxyacétyléniques sont d'un courant dans la soudure et le découpage des métaux. La flamme acétylénique fume intensément si l'oxygène fait défaut.

L'acétylène est préparé industriellement en quantités énormes à partir de la houille, du gaz naturel ou du pétrole.

Le charbon, calciné au four électrique en présence de chaux, se transforme en carbure de calcium :

$$3C + CaO \xrightarrow{2000\ °C} CaC_2 + CO$$

Ce dernier est dissocié par l'eau en donnant l'acétylène :

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$$

On se sert de ce procédé aussi bien en laboratoire qu'en industrie où il est appliqué depuis le dernier siècle. L'acétylène de carbure fut utilisé en tant que matière première de la synthèse organique dans les pays riches en houille (Allemagne, Angleterre). Mais la fabrication d'un tel acétylène demande beaucoup d'énergie électrique, le produit étant de ce fait trop cher.

Un procédé plus récent est basé sur le méthane transformé en acétylène par *craquage thermique* ou *électrique*:

$$2CH_4 \xrightarrow{1500\ °C} C_2H_2 + 3H_2$$

Les homologues du méthane pris en tant que produits de départ demandent des températures moins élevées:

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200\ °C} C_2H_2 + 2H_2 \quad 2C_3H_8 \rightarrow 3C_2H_2 + 5H_2$$

Il existe un autre procédé, *pyrolyse par oxydation*: combustion du méthane en présence d'une quantité réduite d'air. Le méthane est partiellement oxydé formant de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. La chaleur dégagée lors de cette réaction porte la température à un niveau permettant la dissociation du méthane:

$$6CH_4 + O_2 \xrightarrow{1500\ °C} 2CH \equiv CH + 2CO + 10H_2$$

L'hydrogène et l'oxyde de carbone sont utilisés pour obtenir des alcools.

Ces procédés partent du gaz naturel ou du pétrole. L'acétylène ainsi obtenu est moins cher que celui de carbure, mais sa purification est un problème difficile qui n'est pas encore résolu tout à fait.

Il se forme de l'acétylène lors de la distillation sèche de divers corps organiques; il est toujours présent dans le gaz d'éclairage d'origine houillère (gaz de cokerie).

Plusieurs branches de l'industrie de la synthèse organique doivent leur développement à l'acétylène.

Les travaux des chimistes soviétiques ont apporté une grande contribution aux progrès de la chimie d'acétylène. Dans ce domaine un rôle de premier plan appartient au chimiste soviétique Alexeï Favorski et son école: élaboration de nouveaux procédés de fabrication de l'aldéhyde acétique (sans mercure), de composés macromoléculaires: caoutchouc synthétique, plastiques, colle universelle, médicaments (baume de Chostakovski ou vinyline).

Les réactions de l'acétylène et des autres hydrocarbures de la série avec les cétones présentent un intérêt considérable. Ainsi, le caoutchouc synthétique est fabriqué à partir de l'isoprène qui résulte à son tour de la réaction entre l'acétylène et l'acétone.

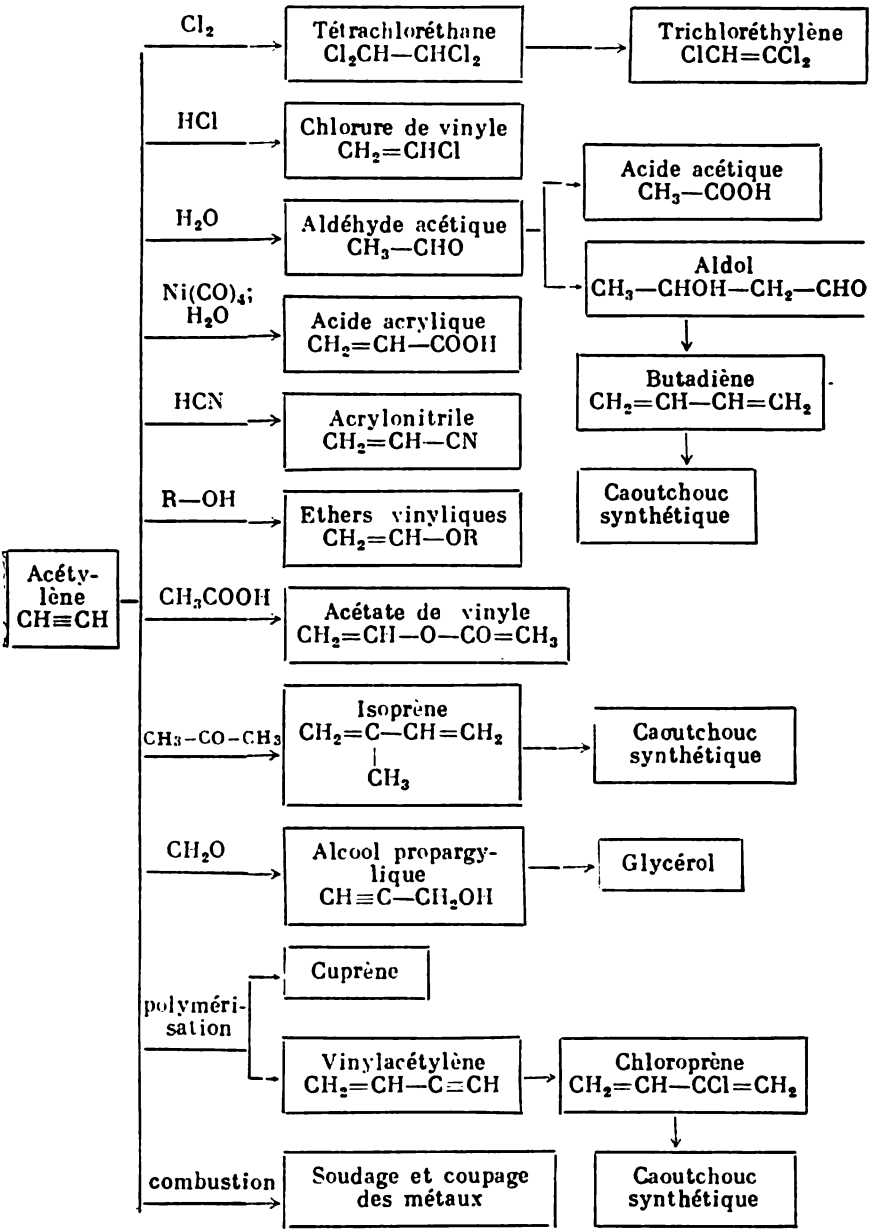
Les travaux de Zélinski et de Kazanski constituent aussi un grand apport à la chimie d'acétylène.

Le *Schéma 2* indique les plus importantes synthèses industrielles basées sur l'acétylène. Certaines de ces synthèses ne deviendront tout à fait claires que lorsqu'on aura pris connaissance d'autres classes de composés organiques.

Il faut souligner que certains produits préparés à partir de l'acétylène peuvent l'être également à partir de l'éthylène, cette dernière solution étant parfois plus économique.

Schéma 2

Applications techniques de l'acétylène



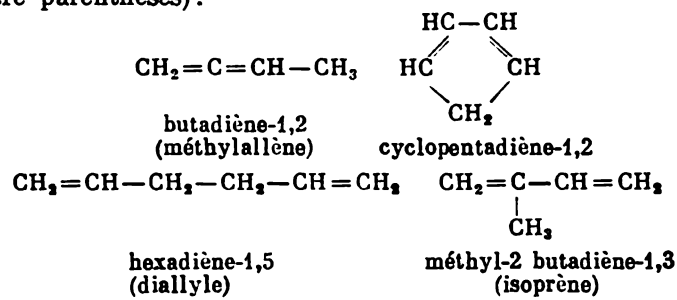
CHAPITRE VI

HYDROCARBURES DIÉNIQUES

Les composés dont la chaîne carbonée renferme deux doubles liaisons sont appelés *diéniques* ou *diéthyléniques*. On appelle *alcadiènes* les hydrocarbures diéniques à chaîne ouverte, alors que les hydrocarbures cycliques de ce type sont dits cycloalcadiènes.

§ 39. Isomérie. Nomenclature et classification. La formule générale des alcadiènes C_nH_{2n-2} est la même que celle des acétylènes. Les composés à deux doubles liaisons peuvent donc être considérés comme isomères des composés à triple liaison.

La structure du squelette carboné et la disposition relative des doubles liaisons sont à l'origine de l'isométrie des composés diéniques. En nomenclature, la position de chaque double liaison est exprimée à l'aide de chiffres. La terminaison *ène* qui indique une double liaison est précédée du préfixe *di* et c'est ainsi que la terminaison *diène* est formée. Pas mal de diènes possèdent des noms traditionnels. En voici quelques exemples (les noms triviaux sont donnés entre parenthèses):



Du fait de leur interaction, la disposition des doubles liaisons l'une par rapport à l'autre influe sur les propriétés des composés diéniques. Cette interaction est surtout manifeste lorsque les doubles liaisons sont rapprochées.

D'après la disposition relative des doubles liaisons on distingue:

diènes à doubles liaisons cumulées: les deux doubles liaisons « se touchent » (en position 1,2):

*dièn*es *à doubles liaisons conjuguées* (en position 1,3):

C=C—C=C	$CH_2=CH-CH=CH_2$
doubles liaisons conjuguées	butadiène-1,3 (divinyle ou érythrène)

*dièn*es *à doubles liaisons isolées*: les doubles liaisons sont séparées par un ou plusieurs carbones:

$C=C-C(C_n)-C=C$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$
doubles liaisons isolées	pentadiène-1,4

Les propriétés chimiques des composés qui ont dans leur molécule deux doubles liaisons ainsi séparées sont semblables à celles des oléfines. Ces composés sont capables des mêmes réactions d'addition, pouvant fixer deux molécules de réactif à la fois. Dans de tels composés les doubles liaisons entrent en réaction indépendamment l'une de l'autre, c'est pourquoi elles sont dites *isolées*.

§ 40. **Composés à doubles liaisons conjuguées.** *Nature des doubles liaisons conjuguées.* Le butadiène-1,3 $CH_2=CH-CH=CH_2$ est un exemple caractéristique de composé à doubles liaisons conjuguées. Tous les carbones de sa molécule sont en hybridation sp^2, se trouvant dans un même plan. Les quatre orbitales d'électrons π sont parallèles entre elles et perpendiculaires au plan des noyaux atomiques du carbone (fig. 24).

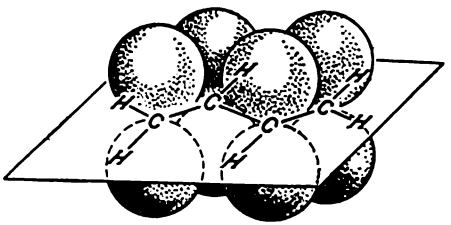
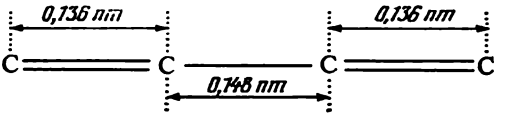


Fig. 24. Structure du butadiène

L'interaction des deux doubles liaisons conjuguées, par l'intermédiaire de leurs nuages électroniques π qui sont mobiles, fait naître un nuage π englobant tous les quatre atomes de carbone. Les électrons π ne sont plus groupés par deux en liaisons distinctes, mais délocalisés, c'est-à-dire répartis dans tout le système conjugué, entre toutes les liaisons conjuguées, simples ou multiples. C'est entre les carbones 1-2 et 3-4 que la densité électronique atteint son maximum; elle est moins élevée entre les atomes 2 et 3 (v. fig. 24).

L'influence mutuelle des liaisons conjuguées se traduit par une certaine égalisation des distances internucléaires. La longueur de la liaison centrale (entre les liaisons multiples) est inférieure à la longueur d'une liaison σ ordinaire, alors que les liaisons multiples sont un peu plus longues qu'une double liaison « classique » (ces longueurs sont de 0,154 nm pour une liaison C—C ordinaire et de

0,133 nm pour une double liaison ordinaire):



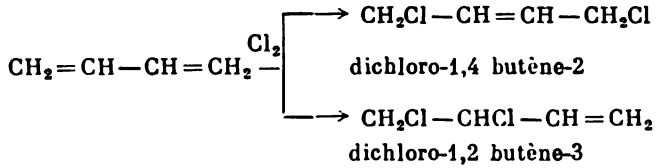
Toutes les trois liaisons qui existent entre les quatre carbones ne sont donc ni tout à fait simples ni vraiment doubles.

La conjugaison est responsable du fait que les carbones que l'on représente liés par une liaison σ, le sont en fait par une liaison à « multiplicité partielle » qui se rapproche de la double. Pour exprimer la structure du butadiène d'une manière plus adéquate que ne le fait une formule ordinaire, on peut recourir à des pointillés qui représentent la répartition des électrons entre toutes les liaisons C—C:

$$CH_2{=}{=}CH{=}CH{=}{=}CH_2$$

La présence de liaisons conjuguées dans une molécule réduit sa teneur en énergie, c'est pourquoi les *composés à doubles liaisons conjuguées sont les plus stables parmi les diènes.*

Particularités chimiques des diènes conjugués. Un système de liaisons conjuguées possède deux centres insaturés qui fonctionnent comme un tout unique. Il y a deux voies possibles pour l'addition à un système de doubles liaisons conjugées: sur les extrémités du système (positions 1,4) avec formation d'une nouvelle double liaison entre les atomes 2 et 3, ou sur une des doubles liaisons, alors que l'autre demeure intacte. La première voie est appelée addition-1,4 et la seconde, addition-1,2. En additionnant le chlore sur le butadiène, on peut donc obtenir deux produits:



Nous allons voir comment se déroule l'addition à un système conjugué, prenant à titre d'exemple la réaction entre le butadiène et le chlorure d'hydrogène.

Le processus suit le même mécanisme électrophile que dans le cas de toutes les réactions d'addition sur une double liaison. *Au premier stade* le proton est fixé par des électrons π de la double liai-

son, conformément à la règle de Markovnikov :

$$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2} \xrightarrow{H^+} \overset{1}{CH_3}-\overset{2}{\underset{+}{CH}}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$$

La charge positive du carbocation qui en résulte ne reste pas concentrée sur l'atome C_2 à cause du voisinage d'une double liaison avec ses électrons π mobiles. Attirés par l'atome C_2, les électrons π se déplacent vers le centre de la molécule, alors que la charge est transférée sur l'atome C_4 qui a perdu un électron lors du déplacement de la double liaison. C'est donc le carbocation $CH_3-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$ qui apparaît finalement. Mais ce carbocation est sujet à une transformation inverse en carbocation initial à charge positive sur C_2, par interaction de cette charge et des électrons π de la double liaison. La stabilité maximale devrait donc correspondre à un état intermédiaire par rapport aux deux états extrêmes représentés à l'aide de deux formules ci-dessus. Pour le faire voir, on écrit les deux formules, les reliant avec une flèche biorientée :

$$CH_3-\overset{+}{C}H-CH=CH_2 \leftrightarrow CH_3-CH=CH-\overset{+}{C}H_2$$

Les structures dans lesquelles la répartition réelle des électrons est intermédiaire par rapport à celles exprimées à l'aide de formules ordinaires, sont nommées *mésomères*, tandis que les formules qui délimitent l'état de mésomérie sont dites *limites*.

Pour mettre en relief le caractère intermédiaire de la répartition des électrons, on peut se servir d'une autre notation :

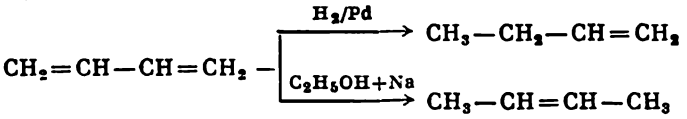
$$\overset{1}{CH_3}-\underbrace{\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}}_{+}$$

Dans le carbocation ainsi formé la charge positive n'est pas localisée sur un atome déterminé. Les carbones 2 et 4 manquent d'électrons et l'ion Cl^- peut donc attaquer l'un ou l'autre (*second stade*) :

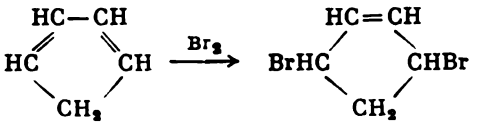
$$\begin{array}{ccc} CH_3-\overset{+}{C}H-CH=CH_2 & \leftrightarrow & CH_3-CH=CH-\overset{+}{C}H_2 \\ \downarrow +Cl^- & & \downarrow +Cl^- \\ CH_3-CHCl-CH=CH_2 & & CH_3-CH=CH-CH_2Cl \\ \text{addition-1,2} & & \text{addition-1,4} \\ \text{(près de 80 \%)} & & \text{(près de 20 \%)} \end{array}$$

Les réactions d'addition des autres halogénures d'hydrogène, du chlore et du brome, de l'hydrogène (hydrogénation catalytique) se déroulent d'une manière analogue. Le résultat concret (direction préférentielle) dépend de la nature du réactif et des conditions de la

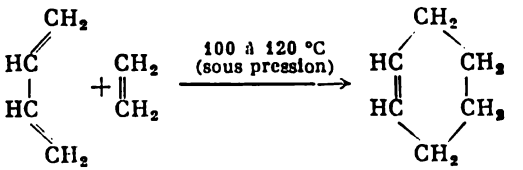
réaction, par exemple :



Le cyclopentadiène, diène cyclique à liaisons conjuguées, ne fixe le brome qu'en position 1,4 :

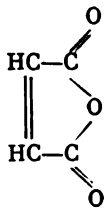


La *synthèse diénique* — addition-1,4 d'un alcène à un système conjugué (*réaction de Diels-Alder*, 1928) — joue un rôle important dans le domaine de la synthèse chimique. Le diène entre en réaction avec un *diénophile* : composé à double liaison active :



cyclohexène

Le rendement en cyclohexène est faible. Mais si on remplace l'éthylène en sa qualité de diénophile par un composé qui possède des groupes activant la double liaison (groupe nitrile, groupe aldéhyde, groupe anhydride, etc.), la réaction est accélérée et peut se produire dans des conditions douces. La réaction en question est importante non seulement du point de vue de la synthèse des cycles hexagonaux mais aussi pour identifier les hydrocarbures diéniques. Ainsi, l'*anhydride maléique* est un diénophile type qui sert de réactif utilisé pour déceler la double liaison conjuguée



Les composés conjugués se polymérisent facilement. Comme exemple, on peut citer la polymérisation du butadiène par addi-

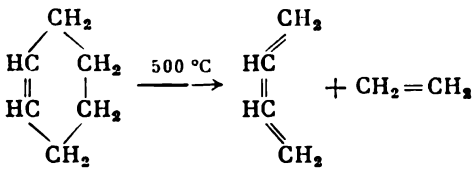
tion-1,4 :

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2=CH-$$
$$-CH=CH_2 + \ldots \rightarrow \ldots-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$$
$$-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2- \ldots$$

Les *réactions de polymérisation* présentent une grande utilité pratique : c'est à leur aide qu'on obtient les différents caoutchoucs synthétiques. (Pour plus de détails sur la polymérisation du butadiène se référer au paragraphe 186.)

§ 41. Butadiène, méthylbutadiène (isoprène), cyclopentadiène, propadiène (allène). Le *butadiène-1,3* (*divinyle ou érythrène*) est le premier et le plus important terme de la série homologue des diènes conjugués. C'est un gaz aisément liquéfiable (Eb = —4,5 °C) à odeur spécifique désagréable.

Le meilleur procédé de sa préparation en laboratoire est celui de Zélinski : la vapeur de cyclohexène est mise en contact avec un fil métallique réchauffé :



Pratiquement, il s'agit là d'un processus inverse par rapport à la synthèse diénique exposée plus haut. A haute température, le butadiène peut être obtenu à partir de nombreux hydrocarbures. On le trouve donc toujours parmi les produits de pyrolyse pétrolière.

Le butadiène est préparé industriellement en grandes quantités pour être utilisé comme produit de base dans la fabrication du caoutchouc synthétique. Les procédés industriels sont les suivants.

1° *Procédé Lébédev* (à partir de l'alcool éthylique). L'alcool est simultanément déshydrogéné, condensé et déshydraté en présence d'un catalyseur mixte (oxyde de zinc et oxyde d'aluminium additionnés de petites quantités d'autres substances) :

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{ZnO;\ Al_2O_3\ (400\ °C)} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

C'est ce procédé qui a été appliqué en U.R.S.S. dans le cadre de la production industrielle du caoutchouc synthétique au butadiène, première en date — 1932 — à l'échelle mondiale. Comme l'alcool pour usage industriel est préparé aujourd'hui à l'aide de matières premières non alimentaires, la synthèse industrielle du butadiène à partir de l'alcool garde toujours son importance, bien qu'il existe maintenant d'autres procédés qui utilisent des produits de la transformation du pétrole ou de la houille (acétylène).

2° *Déshydrogénation des butènes* (600 °C, catalyseur: oxyde de chrome sur oxyde d'aluminium):

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CH=CH-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH=CH_2 \end{array}\right\} \xrightarrow[-2H]{} CH_2=CH-CH=CH_2$$

On prend comme matière première la fraction butane-butylène des gaz de craquage ou bien le gaz associé du pétrole. Le butane contenu dans cette matière brute est également déshydrogéné.

3° L'industrie utilise aussi le procédé de *déshydrogénation des butènes* en présence d'oxygène:

$$n\ C_4H_8 + 1/2O_2 \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2O$$

Des mélanges d'oxydes de fer, de bismuth et de molybdène y servent de catalyseurs. Le taux de transformation atteint 95 % avec une sélectivité de 90 %.

4° *Procédé à l'acétylène*, empruntant plusieurs voies, par exemple celle de l'aldéhyde acétique:

Acétylène → Acétaldéhyde → Aldol → Butylène-glycol → Butadiène

5° La fraction C_4 des produits de la pyrolyse de l'essence légère renferme jusqu'à 40 % de butadiène facilement séparable par extraction à l'aide de solvants spécifiques tels que le diméthylformamide (v. § 114).

Le butadiène est utilisé non seulement comme monomère de base servant à préparer le caoutchouc synthétique; il participe aussi à d'autres synthèses industrielles, comme celle du chloro-2 butadiène ou chloroprène:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2-CHCl-CH=CH_2 \xrightarrow[-HCl]{} CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$$

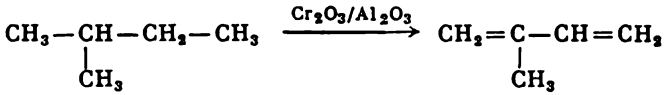
$$CH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{} ClCH_2-CH=CH-CH_2Cl \xrightarrow{\text{isomérisation}} CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$$

Le *méthyl-2 butadiène-1,3* (*isoprène*) est un liquide qui bout à 34 °C. Il n'existe pas comme tel à l'état naturel, mais certains composés, dont le squelette carboné est constitué de groupes isoprènes, sont largement répandus dans les règnes végétal et animal. De tels composés sont dits *isoprénoïdes*. Le caoutchouc naturel appartient à ce type de corps, la molécule de ce polymère naturel étant constituée de groupes isoprènes (v. § 186). Les terpènes sont aussi des composés isoprénoïdes présentant un grand intérêt (v. § 180).

L'isoprène pur a été obtenu pour la première fois par distillation sèche (chauffage sans accès d'air) du caoutchouc naturel. Aujour-

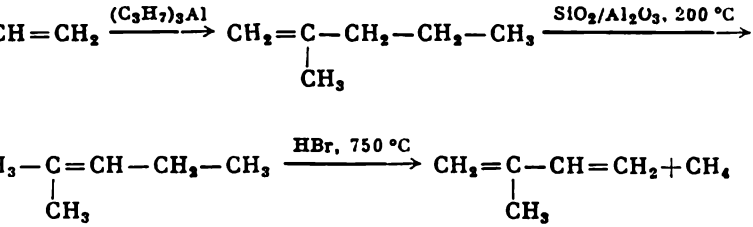
d'hui on connaît plus de 20 procédés de sa synthèse, mais rares sont ceux qui ont une valeur pratique.

1° *Déshydrogénation de l'isopentane* (550 °C, pression diminuée):



L'isopentane est tiré des fractions pétrolières ou préparé par isomérisation catalytique du *n*-pentane.

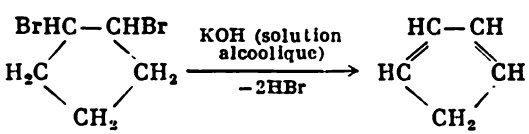
2° *Dimérisation du propylène* suivie d'isomérisation et de détachement du méthane:



Le premier stade de cette synthèse intéressante (dimérisation du propylène) rappelle la dimérisation de l'isobutène exposée plus haut (v. § 32). A ce premier stade on se sert d'un catalyseur organométallique, le tripropylaluminium $(C_3H_7)_3Al$; le second stade — isomérisation du dimère sur un catalyseur — s'accompagne du déplacement de la double liaison; le troisième stade, le plus original, consiste à faire passer le produit à travers une zone chauffée, très rapidement (0,1 s); c'est le bromure d'hydrogène qui sert alors de catalyseur.

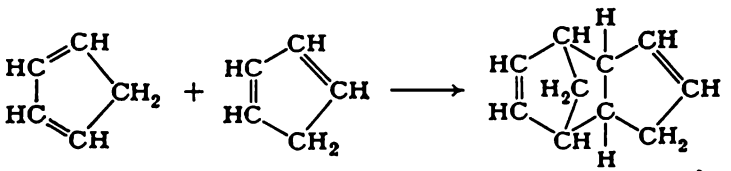
Les méthodes d'obtention de l'isoprène par condensation de l'acétylène avec l'acétone ou de l'isobutène avec le formaldéhyde seront décrites au paragraphe 85.

Le *cyclopentadiène-1,3* est un liquide bouillant à 42,5 °C, formé lors de la pyrolyse des hydrocarbures de pétrole ou lors de la carbonisation de la houille. Sa synthèse est effectuée à partir du dibromo-1,2 cyclopentane par détachement du bromure d'hydrogène sous l'effet de bases fortes:



Le cyclopentadiène est facilement polarisable et garde normalement la forme de dimère qui est plus stable. La réaction suit le mé-

canisme de la synthèse diénique :



dimère du cyclopentadiène

Ce dimère est décomposé par chauffage en deux molécules de monomère.

Le cyclopentadiène se distingue des autres composés à double liaison par le caractère acide des hydrogènes du groupe CH_2 : ces atomes d'hyrogène sont remplaçables par un métal. La réaction du cyclopentadiène avec le sodium métallique en poudre dans du xylène bouillant conduit au cyclopentadiényle-sodium C_5H_5Na. Par hydrogénation du cyclopentadiène (contenu dans la fraction C_5 des produits de pyrolyse pétrolière) on arrive au cyclopentène qui s'est révélé être un précieux monomère de départ pour l'obtention de composés macromoléculaires. En outre, le cyclopentadiène sert de base à la préparation d'additifs antidétonants peu toxiques (v. § 137).

Le *propadiène* ou *allène* $CH_2=C=CH_2$ est un des plus importants sous-produits de la pyrolyse de l'essence. A partir de l'allène on prépare industriellement un composé macromoléculaire, le *polyallène* $(-C(=CH_2)-)$. L'allène est également utilisé en différentes synthèses.

Une utilisation rationnelle des sous-produits de la pétrochimie a une grande importance non seulement du point de vue économique, mais aussi comme un moyen d'éviter la pollution de l'environnement.

CHAPITRE VII

HYDROCARBURES AROMATIQUES

BENZÈNE ET SES DÉRIVÉS

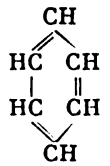
Au début de la seconde moitié du XIX^{e} siècle on appelait *aromatiques* les corps tirés des odorants naturels: gommes, baumes, encens, huiles essentielles. Ces corps étaient opposés aux composés aliphatiques, parmi lesquels on rangeait les graisses, etc. Aujourd'hui on considère comme aromatiques les composés dont les molécules renferment un groupement cyclique stable à liaison d'un type spécifique. La chimie des composés aromatiques est avant tout celle du benzène, de ses homologues et de leurs dérivés.

Les particularités du comportement chimique des composés aromatiques, ainsi que leur grand nombre et leur rôle important éveillèrent l'intérêt de nombreux savants qui se penchèrent sur ce type de composés. Le dévoilement de la nature de l'aromaticité marqua un pas important dans l'évolution de la chimie théorique et appliquée.

§ 42. Structure du benzène. Nature de l'état aromatique. Le plus simple hydrocarbure aromatique, *benzène* C_6H_6, fut découvert par Faraday en 1825 dans le gaz d'éclairage. En 1845 Hoïmann l'isola du goudron de houille.

Aucun autre composé n'éveilla un tel intérêt des chercheurs que ce corps de simple composition, le benzène.

La plus heureuse des nombreuses formules de la structure benzénique proposées au cours des années soixante du XIX^{e} siècle fut celle de Kekulé (1865), d'après laquelle le benzène a la forme du cyclohexatriène-1,3,5: hydrocarbure hexacyclique à trois doubles liaisons conjuguées:



Une telle structure exprima fidèlement l'équivalence de tous les 6 hydrogènes du benzène, ainsi que quelques autres particularités de ce composé. Mais la formule de Kekulé ne pouvait expliquer pourquoi le benzène ne manifeste pas les propriétés d'un hydrocarbure

insaturé, « refuse » de décolorer la solution alcaline de permanganate de potassium et l'eau bromée. Au lieu de produire cet effet, l'action du brome conduit à une réaction de substitution d'hydrogène, propre aux composés saturés, qui donne du bromobenzène C_6H_5Br. Sous l'action de l'acide nitrique un hydrogène est substitué par le groupe nitré, ce qui donne le nitrobenzène $C_6H_5NO_2$.

D'ailleurs, des réactions d'addition sont également possibles, sous certaines conditions. Par hydrogénation catalytique, la molécule de benzène fixe 6 hydrogènes, formant le cyclohexane :

$$C_6H_6 \xrightarrow{H_2/Pt} C_6H_{12}$$

Sous un éclairage intense le benzène fixe six atomes de chlore, d'où résulte l'hexachlorocyclohexane $C_6H_6Cl_6$. Le benzène réagit également avec l'ozone, produisant un triozonide instable.

Il découle de ces exemples que le benzène est capable de manifester de l'insaturation, mais ce caractère est affaibli dans les conditions normales. Le benzène et ses dérivés se distinguent par leur stabilité thermique (jusqu'à 900 °C), formation facile, influence spécifique du noyau aromatique sur les propriétés des substituants qui y sont joints.

Les particularités propres aux composés aromatiques n'ont pu être expliquées que comme suite aux progrès de la théorie électronique et quantique de la liaison chimique.

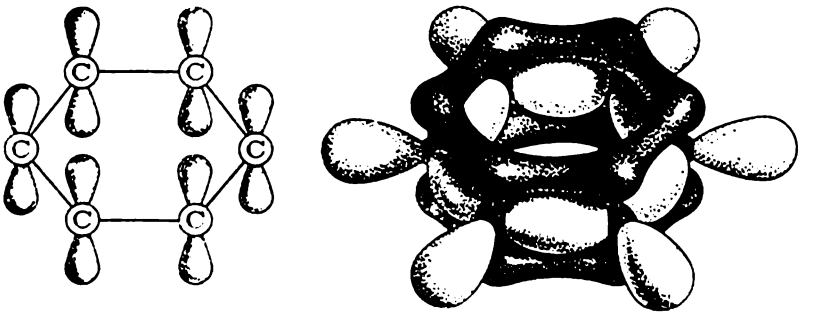
L'énergie de la molécule de benzène est mesurable par plusieurs procédés différents qui montrent tous que cette molécule possède en réalité moins d'énergie qu'elle devrait avoir si elle présentait la forme de cyclohexatriène (formule de Kekulé) où les électrons sont rigidement fixés par une alternance des liaisons simples et doubles.

L'hydrogénation d'une double liaison alcénique s'accompagne d'un dégagement d'énergie de l'ordre de 120 kJ/mole. On peut calculer cette énergie en se servant des valeurs des énergies de liaison regroupées dans le *Tableau 2* (v. § 12), compte tenu du fait que l'hydrogénation demande en outre une énergie de 435 kJ/mole pour rompre la liaison H—H de la molécule d'hydrogène. Admettant que l'hydrogénation d'une double liaison libère 120 kJ/mole d'énergie, on pourrait s'attendre à voir se dégager, lors de l'hydrogénation du cyclohexatriène-1,3,5 hypothétique, avec ses trois doubles liaisons, une énergie de l'ordre de 360 kJ/mole. En réalité, l'hydrogénation du benzène ne libère que 210 kJ/mole. La différence ($\sim$150 kJ/mole) correspond à l'énergie de conjugaison du benzène. On voit donc que le benzène est plus stable que le cyclohexatriène-1,3,5 hypothétique.

Le benzène est un exemple frappant d'un corps dans lequel les électrons sont délocalisés.

Toutes les liaisons C—C de la molécule de benzène sont égalisées, toutes ont la même longueur (0,139 nm). C'est une molécule plane,

les 6 atomes de carbone étant réunis en un cycle hexagonal régulier. Tous les carbones du cycle benzénique sont en hybridation sp^2. Chacun possède trois liaisons σ normales (deux liaisons C—C et une C—H) faisant entre elles des angles de 120° et qui sont formées par trois électrons de valence du carbone. Le quatrième électron de

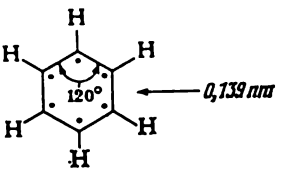


a) *b)*

Fig. 25. Modèle des liaisons σ et π du benzène:

a — liaisons σ et certains nuages électroniques π; *b* — liaisons σ (claires) et les électrons π délocalisés (noirs

chaque carbone n'est pas fixé. Les orbitales de tous les 6 électrons *p* sont perpendiculaires au plan du cycle et parallèles entre elles (fig. 25, *a*). Chaque électron *p* d'un carbone donné est en interaction avec les électrons *p* des carbones voisins. Les 6 électrons π ne forment donc pas de paires, comme c'est le cas des doubles liaisons ordinaires, mais sont réunis en un système π commun, réalisant une *conjugaison circulaire*:

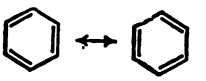


Les méthodes radiographiques appliquées à l'étude de la distribution de densité électronique dans le cycle benzénique confirment l'uniformité de cette densité: le noyau benzénique ne possède ni simples ni doubles liaisons, toutes ses liaisons étant identiques. La figure 25, *b* représente le modèle des liaisons σ et π du benzène. Le système électronique π forme une sorte d'enveloppe extérieure du cycle hexagonal (en noir); les orbitales hybrides sp^2 qui assurent les liaisons σ C—C et C—H sont en blanc.

La structure plane de la molécule cyclique et un nombre déterminé d'électrons π, égal à 6 dans le cycle benzénique (*sextet aromatique*) sont des conditions *sine qua non* d'une délocalisation totale des électrons π et, donc, d'une conjugaison complète.

Ainsi, la molécule de benzène est un cycle hexagonal, symétrique et stable, constitué de groupes CH identiques qui se trouvent tous dans un même plan, étant unis par un système de liaisons du type aromatique.

La structure réelle du cycle benzénique est mésomère, intermédiaire par rapport à celles représentées par deux formules limites:

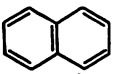


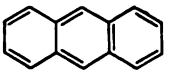
On peut se servir pour le benzène d'une des formules suivantes qui traduisent le caractère intermédiaire de ses liaisons:

Mais c'est surtout la formule de Kekulé qu'on emploie pour désigner la molécule de benzène, malgré tous ses défauts.

Il existe une règle (Hückel, 1931), d'après laquelle *la stabilité aromatique est propre aux systèmes polyéniques à cycles symétriques possédant* $4n + 2$ *électrons* π où $n = 0, 1, 2, 3$, etc. L'aromaticité est donc le fait de systèmes à 2, 6, 10, 14, etc., électrons π.

Le naphtalène et l'anthracène représentent les systèmes aromatiques à 10 et à 14 électrons π:

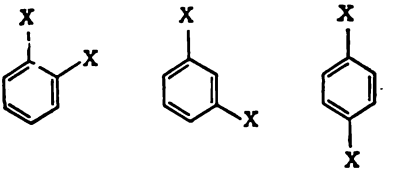

naphtalène


anthracène

Ces composés font partie des hydrocarbures aromatiques polynucléaires (ou polycycliques) qui seront examinés plus loin (v. §§ 51, 52).

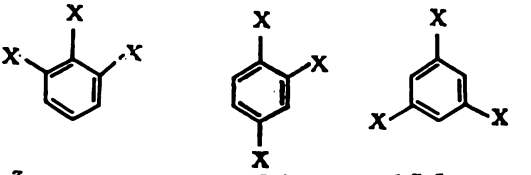
§ 43. Isomérie des dérivés du benzène. Nomenclature des hydrocarbures aromatiques. Les benzènes monosubstitués n'ont pas d'isomères, car tous les carbones du noyau benzénique sont équivalents. Les benzènes disubstitués existent sous forme de trois isomères qui se distinguent par la disposition relative des substituants. La

position des substituants est indiquée à l'aide des préfixes *ortho*, *méta*, *para* ou avec des chiffres:



ortho (1,2) *méta* (1,3) *para* (1,4)

Les benzènes tri et tétrasubstitués peuvent avoir trois isomères:

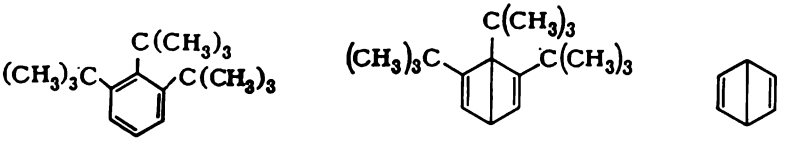


1, 2, 3 (*à substituants adjacents*) *1, 2, 4* (*asymétrique*) *1, 3, 5* (*symétrique*)

Les composés à 5 et 6 substituants identiques n'ont pas d'isomères (pour la même raison que les monosubstitués).

Au cours des années 1960 on a pu obtenir pour le benzène des *isomères de valence*. Une telle isomérisation peut se produire par réarrangement des liaisons à l'intérieur de la molécule, c'est-à-dire par redistribution d'électrons. La molécule de benzène étant stable, son isomérisation n'est possible que sous l'effet d'une grande quantité d'énergie.

Ayant soumis le tri-*tert*-butylbenzène (I) à l'action du rayonnement UV, on a obtenu un composé de la structure II:



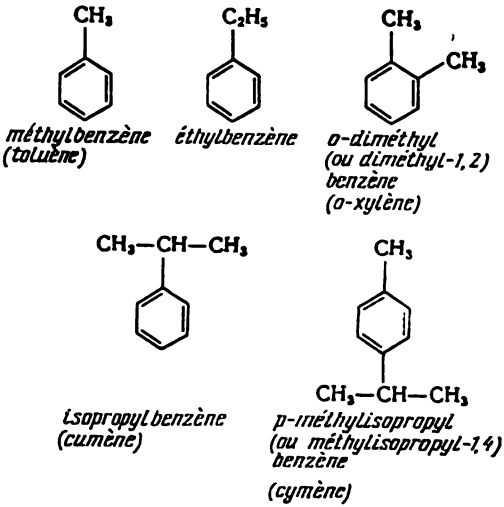
I II III

Par la suite, on a pu isoler un hydrocarbure bicyclique de la structure III, le *benzène de Dewar* C_6H_6. Il a reçu ce nom, parce que sa formule est similaire à celle proposée par Dewar en 1865 pour le benzène.

Le benzène de Dewar se distingue du benzène ordinaire par la nature des liaisons entre les carbones, ainsi que par ses propriétés chimiques. Porté à 90 °C, il s'isomérise en benzène (à température normale cette isomérisation est plus lente).

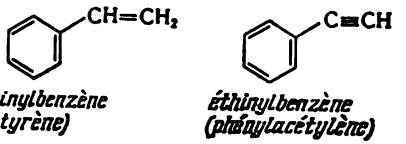
Les dérivés du benzène qui peuvent être considérés comme des produits de substitution d'hydrogènes benzéniques par des alcoyles sont appelés *homologues du benzène*. La formule générale de ces hydrocarbures est C_nH_{2n-6}. Le rôle de substituants hydrocarbonés peut être rempli également par des radicaux insaturés (alcényles ou alcynyles). Dans les molécules d'hydrocarbures *benzoïdes* on distingue deux parties : noyau benzénique et chaîne latérale. L'isomérie de ces composés dépend de la structure des radicaux, de leur composition et de leur disposition.

Pour construire les noms des hydrocarbures benzéniques d'après les règles I.U.P.A.C., on ajoute la terminaison *benzène* aux noms des radicaux formant les chaînes latérales. Pour beaucoup d'entre eux on emploie des noms triviaux (présentés entre parenthèses) :

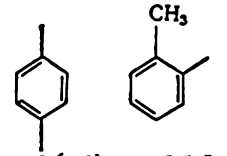


On se sert aussi de formules abrégées, par exemple pour le diméthyl-1,2 benzène : $C_6H_4(CH_3)_2$-1,2.

Voilà deux exemples de dérivés benzéniques à chaînes latérales insaturées :



Le nom générique des hydrocarbures aromatiques est *arènes*. Les radicaux aromatiques sont appelés *aryles*. En voilà quelques-uns : C_6H_5 phényle ; $C_6H_4\langle$ phénylène (*o*, *m*, *p*) ; $CH_3C_6H_4$ tolyle (*o*, *m*, *p*) ; $C_6H_5CH_2$ benzyle, $C_6H_5CH\langle$ benzylidène. Par exemple :

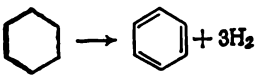


p-phénylène *o-tolyle*

§ 44. **Procédés d'obtention des homologues du benzène.** La synthèse des hydrocarbures aromatiques est possible à partir de composés aromatiques ou non aromatiques.

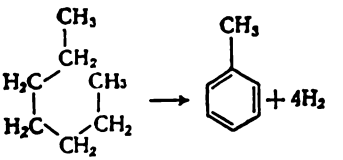
Les arènes sont obtenus à partir de *composés non aromatiques* par plusieurs procédés.

1° Par *déshydrogénation catalytique du cyclohexane* et de ses dérivés. Cette réaction fut découverte par Zélinski en 1911 (catalyseur : noir de palladium, à 300 °C) :



En guise de catalyseur l'industrie utilise actuellement le platine sur oxyde d'aluminium, à 450 °C environ. Cette réaction est inverse à l'hydrogénation du benzène (v. § 46).

2° *Cyclodéshydrogénation catalytique des alcanes* : détachement d'hydrogène accompagné de fermeture du cycle (Kazanski, Platé, Moldavski). Comme catalyseurs on emploie le charbon platiné (à 300 °C) ou bien les oxydes de chrome, de molybdène, de vanadium. Le plus utilisé de ces catalyseurs est l'oxyde de chrome sur oxyde d'aluminium (à 500 °C, sous 30 kgf/cm²) :



heptane *toluène*

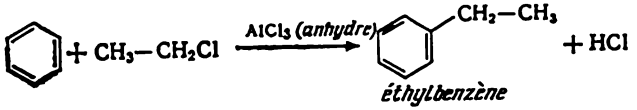
L'éthylbenzène et les xylènes sont obtenus à partir de l'octane d'une manière analogue.

Ces deux réactions constituent actuellement la base d'un procédé appelé *aromatisation du pétrole*. Elles permettent de transformer les alcanes et les cycloalcanes contenus dans le pétrole en hydrocarbures aromatiques, ce qui a une grande portée pratique.

3° *Polymérisation de l'acétylène* et de ses homologues (v. § 37).

Les procédés d'obtention des arènes à partir de *composés aromatiques* sont les suivants:

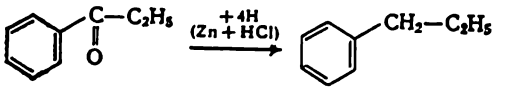
1° *Alcoylation des hydrocarbures aromatiques* par action d'un halogénure ou d'une oléfine (*réaction de Friedel-Crafts*):



éthylbenzène

(Pour plus de détails v. § 46).

2° *Réduction des cétones aromatiques*:



propylbenzène

Les cétones prises comme produits de départ sont à leur tour préparées à l'aide de la réaction de Friedel-Crafts, agissant sur le benzène avec un chlorure d'acide (réaction d'acylation, v. § 46).

3° *Synthèse de Wurtz-Fittig* (1864). Le mélange d'un halogénure aromatique et d'un halogénure d'alcoyle est soumis à l'action du sodium métallique:

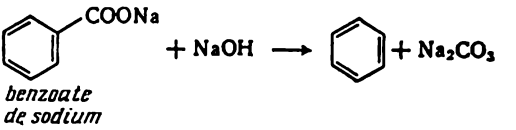
$$C_6H_5Br + BrC_2H_5 + 2Na \rightarrow \underset{\text{éthylbenzène}}{C_6H_5—C_2H_5} + 2NaBr$$

Comme le démontra le chimiste soviétique Pavel Choryguine, on assiste d'abord à la formation d'un composé organosodique, le sodium-phényle, qui réagit ensuite avec le bromure d'éthyle:

$$C_6H_5Br + 2Na \rightarrow C_6H_5Na + NaBr$$

$$C_6H_5Na + BrC_2H_5 \rightarrow C_6H_5—C_2H_5 + NaBr$$

4° *Fusion d'un sel alcalin d'acide aromatique* avec un alcali ou de la chaux sodée :



5° *Décarboxylation des acides aromatiques non saturés* :

§ 45. **Propriétés physiques du benzène et de ses homologues.** Le benzène et ses proches homologues sont des liquides incolores à odeur caractéristique, les homologues supérieurs étant des solides (*Tableau 8*). Les points d'ébullition et de fusion sont fonction de la composition et de l'isomérie des chaînes latérales, de leur disposition dans le cycle. Les isomères à chaînes ramifiées ont normalement des points d'ébullition inférieurs à ceux des isomères à chaînes linéaires. Les isomères *para* possèdent toujours les points de fusion les plus élevés. Les densités des arènes sont toujours inférieures à l'unité.

Tableau 8

Propriétés physiques de quelques arènes

Nom	F, °C	Eb, °C	Densité relative d_4^{20}
Benzène	+5,5	80,1	0,879
Toluène (méthylbenzène)	—95	110,6	0,866
Ethylbenzène	—94	136,2	0,866
Xylène (diméthylbenzène)			
o-	—25	144,4	0,896
m-	—47	139,1	0,881
p-	+13	138,4	0,854
Propylbenzène (isocumène)	—99	159,2	0,861
Cumène (isopropylbenzène)	—96	152,4	0,862
Styrène (vinylbenzène)	—31	145,0	0,906
Phénylacétylène (éthinylbenzène)	—45	142,0	0,930

Ces hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent dans des solvants organiques (alcool, éther, acétone, hydrocarbures liquides) en n'importe quelle proportion. Les arènes liquides sont eux-mêmes de bons solvants des corps organiques. Ils s'enflamment facilement et brûlent avec une flamme vive et fumante. Les vapeurs et les liquides sont toxiques. Certains de ces hydrocarbures présentent un fort pouvoir cancérogène (peuvent provoquer la formation des tumeurs maligns) et sont donc à manipuler avec prudence.

§ 46. Propriétés chimiques du benzène et de ses homologues. *Réactions de substitution électrophile des arènes.* Bien que sa composition C_6H_6 présente un aspect fortement insaturé (8 hydrogènes de moins par rapport à l'hexane), le benzène se comporte en composé saturé : tendance aux réactions de substitution et résistance aux oxydants. Les réactions d'addition sont, par contre, gênées et ne peuvent avoir lieu que sous certaines conditions.

Les réactions types des composés aromatiques sont celles de substitution électrophile, bien qu'on leur connaisse également des réactions de substitution nucléophile et des réactions radicalaires.

Dans le cas des hydrocarbures aromatiques le mécanisme des réactions de substitution électrophile ressemble par certains traits à celui de l'addition électrophile sur les alcènes (v. § 32). C'est aussi un processus ionique à deux stades. Le noyau aromatique avec ses électrons π mobiles se prête aisément à l'attaque par les électrophiles.

La substitution est précédée par la dissociation de la molécule de réactif XY en particule électrophile X^+ et anion Y^- :

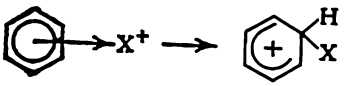
$$XY \rightleftharpoons X^+ + Y^-$$

La particule électrophile interagit avec le nuage électronique π du noyau aromatique. Elle est attirée par la charge négative de tous les électrons du sextet aromatique, n'étant pas jointe par une vraie liaison chimique, mais formant un *complexe* π :

complexe π

Deux électrons du sextet se localisent ensuite sur un atome de carbone et participent à la formation d'une nouvelle liaison covalente σ avec le substituant entrant, tandis que les quatre autres électrons se répartissent entre cinq carbones restants du cycle. Il se forme alors un carbocation intermédiaire à aromaticité perturbée,

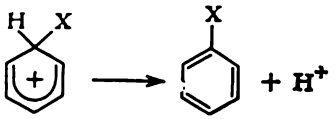
appelé *complexe* σ :



complexe σ

La formation du carbocation intermédiaire s'accompagne du passage d'un de 6 carbones de l'hybridation sp^2 à l'hybridation sp^3, sa configuration devenant *tétraédrique*.

Le noyau aromatique étant particulièrement stable, la perturbation de l'aromaticité est désavantageuse. Le proton est donc vite détaché et l'aromaticté rétablie :



Le proton détaché et l'anion Y^- forment alors un produit secondaire de la réaction :

$$H^+ + Y^- \rightarrow HY$$

Les réactions de substitution électrophile de la série aromatique diffèrent essentiellement des réactions d'addition électrophile de la série des alcènes par le détachement rapide du proton. Le rétablissement de l'aromaticité est plus facile que la réaction entre le carbocation intermédiaire et l'anion Y^- du réactif, tandis que dans le cas des alcènes le carbocation intermédiaire qui apparaît forme avec la particule nucléophile du réactif (anion) un produit d'addition stable.

La priorité qu'ont les réactions de substitution dans le cas du benzène s'explique par le fait que ces réactions ne sont pas énergétiquement exigeantes. Quant à l'addition, elle n'est possible que pour des réactifs riches en énergie : atomes de chlore résultant de la rupture de leur molécule par effet photochimique (action de la lumière) ; atomes d'hydrogène activés par un catalyseur ; ozone qui est riche en énergie.

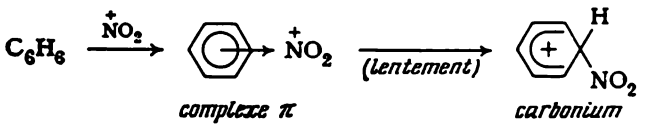
Les réactions de substitution électrophile de la série aromatique ont une utilité particulière en ce qui concerne les synthèses conduites en laboratoire ou à l'échelle industrielle. Les plus importantes d'entre elles sont évoquées ci-dessous.

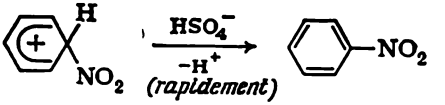
1° *Nitration* : introduction du groupe nitré NO_2. La réaction est ordinairement réalisée à l'aide d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique concentrés. C'est le cation *nitronium* $^+NO_2$ formé dans ce

mélange qui sert d'agent de nitration :

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows \underset{\text{nitronium}}{\overset{+}{N}O_2} + 2HSO_4^- + \underset{\text{hydroxonium}}{[H_3O]^+}$$

Le nitronium réagit par la suite avec l'hydrocarbure aromatique, attaquant le nuage π du benzène, d'où résultent le complexe π et, ensuite, le complexe σ (carbonium) à liaison covalente entre le groupe nitré et un carbone du noyau benzénique. Au cours du dernier stade de la réaction l'ion HSO_4^- arrache l'ion hydrogène, laissant en place un composé nitré, produit de substitution :





Cette réaction peut être ramenée au schéma suivant :

$$ArH + HONO_2 \rightarrow ArNO_2 + H_2O$$

La présence d'eau dans le mélange réactionnel gêne la réaction, car l'eau participe à un processus inverse à la formation du nitronium. Pour fixer l'eau qui se dégage lors de la réaction, l'acide sulfurique concentré est pris en excès.

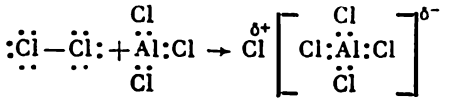
2° *Halogénation du noyau* : action des halogènes en présence de catalyseurs. On utilise le plus souvent les halogénures d'aluminium ou de fer : $AlCl_3$, $AlBr_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, etc.

En polarisant la liaison entre les atomes d'halogène, les catalyseurs favorisent la formation d'une particule électrophile active. Ainsi, l'atome d'aluminium du chlorure d'aluminium anhydre ne possède que 6 électrons externes. Pour avoir un octet électronique, il emprunte sa paire électronique libre à un atome de chlore. Par déplacement d'électrons, le second atome de la molécule de chlore acquiert une charge positive et, donc, un caractère électrophile ac-

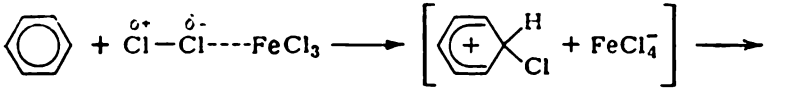
---

* L'hydroxonium est présent dans les solutions aqueuses d'acides minéraux. Il est formé à partir du proton H^+ et de la molécule d'eau : $H_2\ddot{O}: + H^+ \rightleftharpoons [H:\ddot{O}:H]^+$.

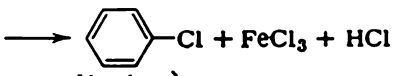
cusé :



Le chlorure ferrique anhydre agit de la même manière :



complexe σ avec le catalyseur



chlorobenzène

La réactivité des halogènes va décroissant dans la série :

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Le fluor étant par trop actif, les dérivés fluorés sont d'habitude préparés à l'aide de procédés indirects. Une iodation directe est peu productive en raison de la faible activité de l'iode, c'est pourquoi les dérivés iodés sont également obtenus suivant un autre procédé, par l'intermédiaire de diazoïques (v. § 131).

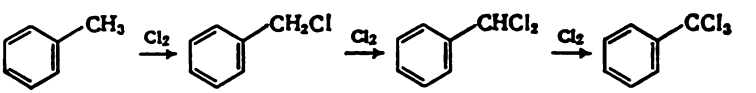
La nature des produits résultant de l'action d'un halogène sur un composé aromatique dépend des conditions de la réaction.

a) En présence de catalyseurs (halogénures de fer, d'aluminium, etc.) et à température normale on est en présence de la substitution électrophile d'un hydrogène du noyau benzénique :

$$C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{(Fe,\ FeBr_3)} C_6H_5Br + HBr$$

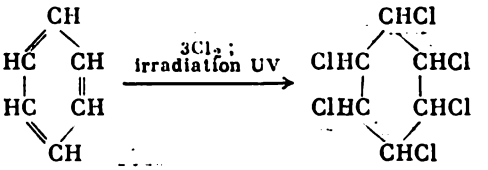
L'halogène étant en excès, on obtient des dérivés di et polyhalogénés, jusqu'à la substitution complète de tous les hydrogènes du noyau (C_6Cl_6, hexachlorobenzène ; $C_6Cl_5CH_3$, pentachlorotoluène).

b) En l'absence de catalyseurs et sous l'effet du chauffage ou de l'éclairage des homologues du benzène, c'est une réaction radicalaire de substitution latérale qui se produit. Suivant la quantité d'halogène, il en résulte des dérivés mono ou polyhalogénés. Ainsi, dans ces conditions on prépare, par chloration du toluène, les produits suivants :



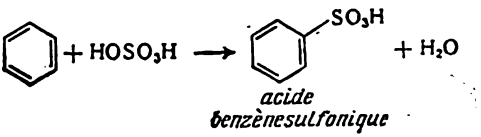
chlorure de benzyle — *chlorure de benzylidène* — *chlorure de benzényle*

c) L'addition du chlore sous l'effet de la lumière (chloration photochimique du benzène) donne l'*hexachlorocyclohexane* (*gammexane*), largement utilisé comme insecticide:



Les réactions entre les halogènes et les hydrocarbures aromatiques sont un exemple de l'obtention de produits variés à partir des mêmes substances de base, mais dans des conditions différentes.

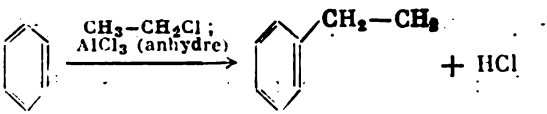
3° *Sulfonation*: remplacement d'un hydrogène du noyau par le groupe sulfonique. D'habitude, c'est par chauffage de l'hydrocarbure aromatique avec de l'acide sulfurique concentré ou avec de l'oléum que cette réaction est réalisée. Il en résulte des sulfacides aromatiques:



A la différence des réactions de nitration ou d'halogénation, celle de sulfonation est réversible: les sulfacides sont hydrolysables par chauffage avec de la vapeur d'eau à 180 °C. (Pour plus de précisions v. § 118).

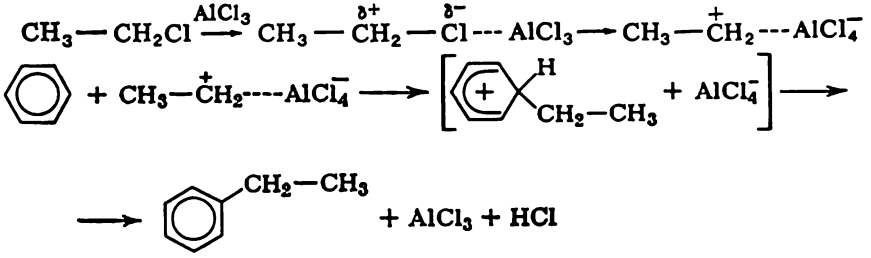
4° *Alcoylation*: introduction d'un alcoyle dans le noyau, ce qui donne des homologues benzéniques. Il existe deux procédés d'alcoylation:

- a) Par action des halogénures d'alcoyle en présence de catalyseurs: halogénures d'aluminium anhydres (*alcoylation de Friedel-Crafts*, 1877):



Dans une réaction d'alcoylation le catalyseur remplit le même rôle que dans le cas de l'halogénation: il fait croître la polarité du

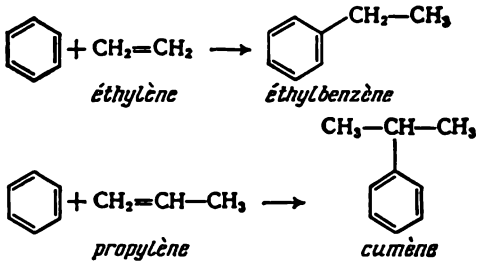
réactif :



Cette réaction s'accompagne de certaines complications, car les homologues benzéniques y entrent plus facilement que le benzène même.

On connaît les travaux du chimiste organicien russe Gavriil Gustavson relatifs à ce domaine.

b) Alcoylation du benzène par une oléfine en présence de chlorure d'aluminium ou d'autres catalyseurs (trifluorure de bore, acide phosphorique). L'industrie se sert couramment de ces réactions pour obtenir l'éthylbenzène et le cumène (isopropylbenzène) à partir du benzène et des gaz de craquage :



Le mécanisme de cette réaction est similaire à celui des précédentes : le proton de l'acide réagit avec la molécule d'oléfine donnant un carbocation

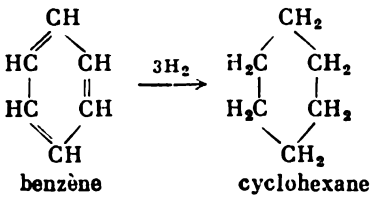
$$CH_3—CH=CH_2 + H^+ \rightarrow CH_3—\overset{+}{C}H—CH_3$$

qui entre en réaction avec le benzène suivant le mécanisme décrit plus haut.

5° *Acylation* : introduction dans le noyau d'un groupe acyle $R—\overset{|}{C}=O$. De telles réactions donnent des cétones (v. § 83).

Réactions d'addition aux hydrocarbures aromatiques. L'hydrogénation catalytique est aisée en présence de catalyseurs au

nickel (150°C) ou au platine (50 °C) :



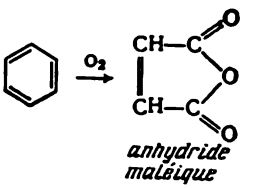
benzène cyclohexane

Les dérivés du benzène se transforment alors en dérivés du cyclohexane. C'est une réaction particulièrement utile, car le cyclohexane est un bon solvant. Il est employé en outre comme semi-produit dans la synthèse de l'acide adipique et du caprolactame.

L'addition du chlore a été décrite plus haut.

Réactions d'oxydation. La résistance du noyau benzénique à l'oxydation est une des propriétés principales des composés aromatiques. Les oxydants comme acide nitrique, mélange chromique, solution de permanganate de potassium, peroxyde d'hydrogène, n'ont pas d'effet sur le benzène dans les conditions normales. Il y résiste même mieux que les hydrocarbures paraffiniques. Cette résistance aux oxydants distingue aussi les composés aromatiques des hydrocarbures à double liaison.

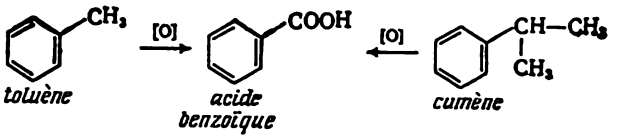
Par action de l'oxygène de l'air sur le benzène en présence de pentoxyde de vanadium comme catalyseur, à haute température (400 °C), il se forme de l'anhydride maléique (procédé industriel) :



anhydride maléique

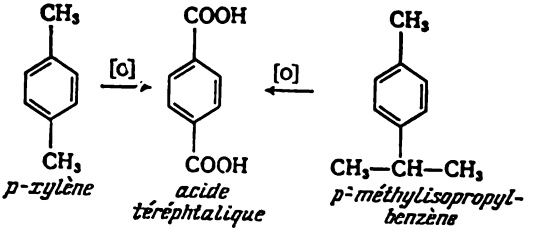
Lors de l'action des oxydants sur les homologues du benzène ce sont les chaînes latérales — alcoyles — qui s'oxydent. Toute chaîne, même très complexe, est détruite (« consumée ») par l'action d'oxydants forts, à l'exception du carbone lié directement au noyau qui s'oxyde en carboxyle.

Les homologues du benzène à une seule chaîne latérale forment dans ce cas un monoacide, l'*acide benzoïque* :



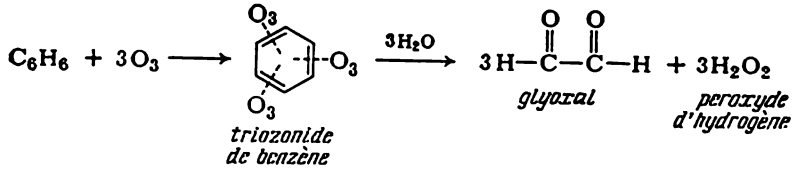
toluène *acide benzoïque* *cumène*

Les homologues à deux chaînes latérales produisent des diacides :



Les acides aromatiques qui résultent de l'oxydation permettent de juger de la position de chaînes latérales ainsi que de leur nombre.

Ozonisation. La molécule de benzène fixe facilement trois molécules d'ozone formant un *triozonide*, composé particulièrement instable, qui est hydrolysé en donnant un dialdéhyde, le *glyoxal* :



§ 47. **Substitution électrophile dans le noyau benzénique et effet d'orientation.** Les lois régissant les réactions de substitution dans le noyau benzénique ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Les travaux classiques du chimiste allemand Hollemann, relatifs à ce sujet, datent encore du dernier siècle.

Comme on l'a déjà démontré (v. § 43), les benzènes monosubstitués n'ont pas d'isomères à cause de l'équivalence de tous leurs carbones. Un second substituant introduit dans la molécule peut donner lieu à trois isomères qui se distinguent par la disposition relative des substituants : isomères *ortho*, *méta* ou *para*.

L'entrée d'un nouveau substituant électrophile se fait à l'endroit déterminé par la nature du substituant qui est déjà en place. Autrement dit, le substituant présent dans le noyau aromatique produit un certain effet orienteur lors d'une substitution ultérieure.

D'après leur effet d'orientation dans les réactions de substitution électrophile, tous les substituants peuvent être répartis en deux groupes :

substituants du premier type : l'orientation va surtout vers les positions *ortho* et *para*. Ce sont les *orienteurs ortho-para* : alcoyles, groupes —OH, —NH_2, —NHR, —NR_2, halogènes, etc.

substituants du second type: l'orientation s'effectue vers la position *méta*. Ce sont les *orienteurs méta*: groupes $-CF_3$, $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-CN$, etc.

Tableau 9

Effet orienteur de quelques groupes au cours de la nitration des benzènes monosubstitués

Substituant présent dans le noyau	Pourcentage de l'isomère formé			Substituant présent dans le noyau	Pourcentage de l'isomère formé		
	ortho	*méta*	*para*		*ortho*	*méta*	*para*
OH	40		60	CF_3		100	
CH_3	56	4,0	40	NO_2	6,5	93,2	0,3
$C(CH_3)_3$	12	8	80	CN	17	81	2
F	12		88	COOH	18,5	80	1,5
Cl	30	1	69	$CHCl_2$	23	35	42
Br	36,5	1	62,5				

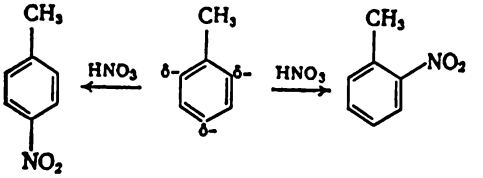
Il découle des exemples rassemblés dans le *Tableau 9* que l'action rigoureusement sélective n'est pas le fait de tous les substituants. Ainsi, l'influence du groupe $CHCl_2$ est telle qu'il se forme un mélange incluant tous les trois isomères en quantités considérables. Leur proportion peut aussi varier suivant la nature du réactif, sa concentration, le type de solvant, les catalyseurs, la température.

L'effet des substituants de chacun de ces deux types sur la réactivité du noyau benzénique n'est pas le même. Les orienteurs du premier type (halogènes exceptés) activent le noyau, facilitant l'introduction de nouveaux substituants et les réactions de substitution électrophile sont pour cette raison beaucoup plus aisées que dans le cas du benzène lui-même. Les orienteurs du second type inhibent toute substitution électrophile ultérieure.

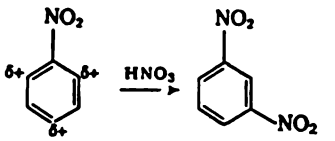
On a avancé pas mal de théories destinées à expliquer l'effet orienteur des substituants. Ce problème est complètement éclairci aujourd'hui partant de la théorie électronique. Les orienteurs *ortho-para* sont des *groupements donneurs d'électrons* qui alimentent le noyau benzénique en électrons. En faisant augmenter la densité électronique à l'intérieur du noyau benzénique, ils le rendent par là plus actif dans les réactions de substitution électrophile (cela ne concerne pas les halogènes, v. § 129). Les orienteurs *méta* sont des *groupements accepteurs d'électrons* qui en soutirent du noyau. En diminuant la densite électronique du noyau benzénique, ils le rendent moins actif dans les réactions de substitution électrophile.

Les variations de la densité électronique ont lieu surtout en *ortho* et *para* (par rapport à l'orienteur). Les orienteurs du premier type font croître la densité électronique des positions *ortho* et *para*,

c'est pourquoi le groupe électrophile entrant se dirige de préférence vers ces positions. Ainsi, lors de la nitration du toluène c'est surtout un mélange d'isomères *ortho* et *para* qui se forme (*Tableau 9*) :



Si c'est un substituant du second type qui se trouve dans le noyau, il s'emploie avant tout à diminuer la densité électronique des positions *ortho* et *para* en s'attirant des électrons, ce qui inhibe l'activité de ces positions. Le nouveau substituant est dirigé vers la position *méta* qui a été moins « touchée » et où la densité électronique est donc un peu plus élevée qu'en *ortho* et *para*, ce qui conditionne une plus grande réactivité de cette première position. Ainsi, en introduisant un second groupe nitré dans le nitrobenzène, on voit surtout se former de l'isomère *méta* (v. *Tableau 9*) :



Pour pouvoir comprendre la nature de l'effet orienteur, il faut avoir une connaissance profonde des propriétés des groupes fonctionnels, des modalités de leur interaction (*effet inductif* et *effet mésomère*). On en reparlera plus tard (v. § 129).

§ 48. **Hydrocarbures aromatiques et industrie.** Les hydrocarbures aromatiques sont principalement produits à partir de la houille ou du pétrole.

La *cokéfaction* (carbonisation) de la houille à 1000-1200 °C fournit du coke (75 % de la masse houillère), du gaz de cokerie (300 m^3 par tonne de houille), du goudron de houille (2 à 5 % de la masse houillère) et de l'eau ammoniacale.

Les produits de cokéfaction renferment un grand nombre de composés aromatiques variés. Le gaz de cokerie contient 25 à 35 g/m^3 d'hydrocarbures aromatiques. Après leur séparation par lavage aux huiles lourdes (conduit à froid), le gaz de cokerie est utilisé comme combustible. Il est composé de méthane, hydrogène, oxyde de carbone, éthylène, acétylène, azote, acide cyanhydrique, dioxyde de carbone, etc.

Le *goudron de houille* est une huile brun foncé, plus lourde que l'eau, possédant une odeur caractéristique. Sa composition dépend de la température de carbonisation. Si cette température est inférieure à 500 °C, on obtient le goudron de semi-carbonisation contenant beaucoup d'alcanes et de cycloalcanes. Le goudron obtenu à haute température (100 °C et plus) renferme principalement des composés aromatiques (jusqu'à 300 corps différents). Bien que le rendement en goudron ne dépasse pas 2 à 5 % de la masse houillère, la quantité totale de goudron produit est importante, car on soumet à la cokéfaction des centaines de millions de tonnes de houille.

La distillation du goudron de houille fournit normalement les fractions suivantes:

1° *Huile légère* (près de 2 % de la masse totale du goudron) distillant au-dessous de 170 °C, renfermant benzène, toluène, xylènes, styrène, éthylbenzène, pyridine, etc.

2° *Huile moyenne* (près de 12 % de la masse totale du goudron) distillant entre 170 et 240 °C, renfermant naphtalène, phénol, crésols.

3° *Huile lourde* (près de 10 % de la masse totale du goudron) distillant entre 240 et 270 °C, renfermant naphtalène et ses dérivés.

4° *Huile anthracénique* (près de 25 % de la masse totale du goudron) distillant entre 270 et 360 °C, renfermant anthracène, phénanthrène, etc.

5° *Brai* (50 à 60 % de la masse totale du goudron): résidu goudronneux solide. On en fabrique des matériaux de construction (de couverture), du combustible en briquettes, etc.

La redistillation et la cristallisation des produits solides permettent de dégager des composés individuels contenus dans les fractions. Les corps acides (phénols) sont séparés par traitement du mélange avec des solutions aqueuses d'alcali et les corps basiques (pyridine) sont extraits avec de l'acide sulfurique dilué.

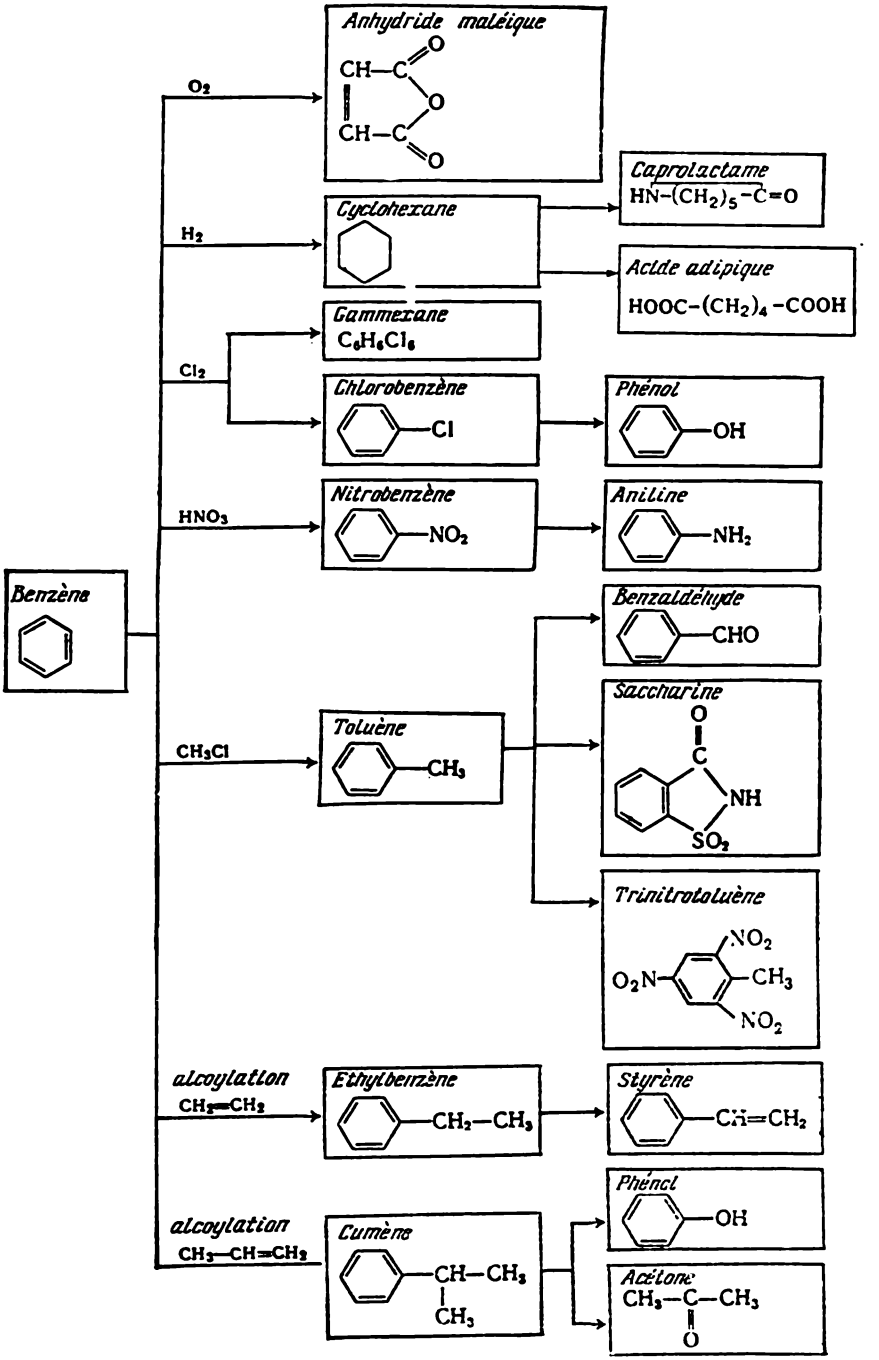
Une tonne de goudron de houille fournit près de 16 kg de benzène, 2,5 kg de toluène, 0,3 kg de xylènes, 40 à 60 kg de naphtalène, 5 à 20 kg d'anthracène, 20 kg de corps du type phénolique.

L'industrie chimique de coke constitue une bonne source de matières premières pour la fabrication des produits de synthèse organique. Mais, en raison de la croissance accélérée de l'industrie chimique, la chimie de coke n'est plus en mesure de couvrir les besoins en matières premières aromatiques. Et puis, les produits de la chimie de coke ne sont pas suffisamment purs.

C'est l'industrie de transformation de pétrole qui fournit la plus grande partie des matières premières aromatiques.

Le pétrole de certains gisements contient des quantités considérables d'hydrocarbures aromatiques, mais la majeure partie des composés aromatiques sont obtenus par *aromatisation du pétrole*: cyclodéshydrogénation des alcanes et déshydrogénation catalytique des cy-

Applications techniques du benzène



cloalcanes (v. § 44). En industrie, ce procédé est appelé *reformage* ou *reforming catalytique*. Le catalyseur utilisé est le platine sur oxyde d'aluminium (500 °C; 30 à 40 kgf/cm²). On utilise comme matière première la fraction pétrolière bouillant au-dessous de 180 °C. La proportion de benzène, de toluène et de xylènes dans les produits de reforming est respectivement de 1 : 4 : 5. (Dans le *Chapitre VIII* le pétrole et les produits de son traitement seront examinés de plus près.)

Les hydrocarbures aromatiques sont un produit de base précieux qu'on utilise pour fabriquer de différentes matières synthétiques, semi-produits et colorants, agents physiologiques, etc.

Quelques applications du benzène et de ses dérivés sont illustrées par le *Schéma 3*. Parmi les dérivés du benzène les plus importants sont :

Toluène : utilisé en grandes quantités comme constituant du combustible pour moteurs et comme solvant, ainsi que dans la synthèse des explosifs et des semi-produits pour colorants et médicaments. Plus de 50 % du toluène produit est transformé en benzène par désalcoylation thermique en présence de catalyseurs (molybdène, cobalt, chrome sur oxyde de chrome et sur oxyde d'aluminium, à près de 700 °C) :

$$C_6H_5—CH_3 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$$

o-Xylène : utilisé pour obtenir l'anhydride phtalique (v. § 107), précieuse matière de départ pour produire des polyesters et des résines synthétiques.

p-Xylène : sert à préparer l'acide téréphtalique $C_6H_4(COOH)_2$-1,4, produit de base dans la fabrication de la fibre textile synthétique lavsan.

Cumène (*isopropylbenzène*) : utilisé en industrie pour produire le phénol et l'acétone (v. § 71). L'hydroperoxyde de cumène, produit intermédiaire de cette synthèse, présente aussi une valeur pratique comme initiateur de polymérisation.

Durène (*tétraméthyl-1,2,4,5 benzène*) : obtenu lors du reforming catalytique du pétrole (près de 10 % de la masse totale des matières initiales). Utilisé dans la synthèse des polymères thermostables et des durcisseurs des époxydes.

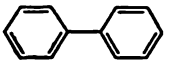
Cymène (*p-méthylisopropylbenzène*) : contenu dans de différentes huiles essentielles et dans la gemme. Utilisé dans la production de l'acide téréphtalique.

Styrène (*styrolène*, *vinylbenzène*, *phényléthylène*) : liquide à odeur agréable qui fut extrait pour la première fois à partir d'une résine appellée *styrax*. Se trouve dans le distillat « huile légère » du goudron. Industriellement le styrène est obtenu par déshydrogénation de l'éthylbenzène. Un autre procédé intéressant de sa préparation est la condensation oxydative du benzène et de l'éthylène en présence d'acétate de palladium :

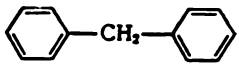
$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 + 1/2O_2 \rightarrow C_6H_5—CH=CH_2 + H_2O$$

COMPOSÉS AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

On appelle *composés aromatiques polycycliques* (ou *polynucléaires*) les corps dont la molécule renferme deux ou plusieurs noyaux benzéniques unis par une liaison C—C. On distingue les hydrocarbures à noyaux enchaînés dont les cycles sont liés entre eux directement ou par l'intermédiaire d'une chaîne aliphatique, par exemple :



diphényle



diphénylméthane

et les hydrocarbures à noyaux condensés. Les cycles benzéniques des systèmes condensés possèdent des carbones *ortho* communs, comme c'est le cas du naphtalène ou de l'anthracène (v. §§ 51 et 52).

§ 49. **Hydrocarbures à noyaux enchaînés.** Le plus simple et le plus important terme de cette série est le *diphényle*. C'est un corps cristallin (F = 70 °C ; Eb = 254 °C), soluble dans l'alcool, l'éther et dans d'autres solvants organiques. Le goudron de houille en renferme une petite quantité. Le diphényle est obtenu industriellement en faisant passer les vapeurs de benzène à travers du plomb fondu :

$$2C_6H_6 \xrightarrow{600 \text{ à } 700\ ^\circ C} C_6H_5—C_6H_5 + H_2$$

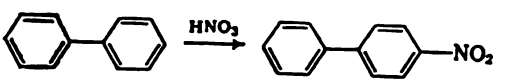
En laboratoire, le diphényle est préparé à l'aide de la réaction de Wurtz-Fittig, par action du sodium métallique sur le bromobenzène :

$$C_6H_5Br + 2Na + BrC_6H_5 \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + 2NaBr$$

ou bien par chauffage de l'iodobenzène en présence de cuivre finement broyé :

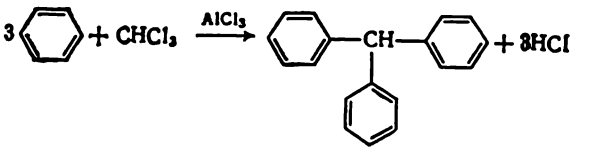
$$2C_6H_5I + 2Cu \rightarrow C_6H_5—C_6H_5 + Cu_2I_2$$

Le diphényle est un corps à caractère aromatique. Participant aux réactions de substitution électrophile, il donne surtout des isomères *para* et, en moindre quantité, *ortho*. Le radical phénylé se comporte donc en orienteur *ortho-para* :



Le diphényle est thermiquement stable, ce qui détermine son emploi dans l'industrie chimique comme agent de transfert de chaleur pour le chauffage de divers appareils.

Le *triphénylméthane* est un corps cristallin (F = 92,5 °C). Il est synthétisé le plus souvent d'après la réaction de Friedel-Crafts :



Cet hydrocarbure se caractérise par une bonne réactivité en raison d'une mobilité élevée de l'hydrogène fixé sur le carbone tertiaire :

$$(C_6H_5)_3C-Cl \xleftarrow{Cl_2} (C_6H_5)_3CH \xrightarrow{[O]} (C_6H_5)_3C-OH$$

triphénylchlorométhane — triphénylcarbinol

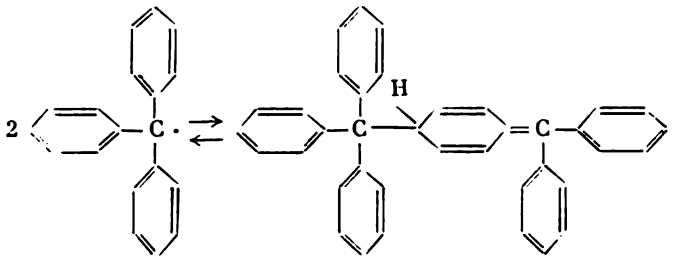
Les dérivés aminés et hydroxylés du triphénylméthane sont des colorants.

§ 50. Radicaux libres. L'influence des phényles sur le carbone tertiaire de la molécule de triphénylméthane se traduit par la faculté qu'a ce composé de former un radical libre, le *triphénylméthyle*.

On doit la découverte du triphénylméthyle aux travaux de Gomberg (1900) relatifs à la synthèse de dérivés polyphénylés de l'éthane. Par action de l'argent métallique sur le triphénylbromométhane en l'absence d'oxygène, Gomberg comptait obtenir l'hexaphényléthane :

$$(C_6H_5)_3CBr + 2Ag + BrC(C_6H_5)_3 \rightarrow \underset{\text{hexaphényléthane}}{(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3} + 2AgBr$$

Mais le composé obtenu manifesta des propriétés inattendues. Le chauffage de sa solution incolore dans le benzène faisait apparaître une coloration jaune qui disparaissait dès que la solution était refroidie. Le corps qui s'était réellement formé s'avéra être un *radical libre*, le triphénylméthyle, en équilibre avec son dimère. Ce dimère passa initialement pour l'hexaphényléthane, mais on sait aujourd'hui que sa structure est plus complexe :



triphénylméthyle — dimère du triphénylméthyle

Si l'on fait monter la température, la dissociation du dimère s'accélère : la solution s'enrichit en triphénylméthyle qui la colore en jaune.

Le triphénylméthyle réagit instantanément avec l'oxygène de l'air, formant le *peroxyde de triphénylméthyle* incolore : $(C_6H_5)_3C—O—O—C(C_6H_5)_3$. La réaction avec l'oxygène est utilisée pour déceler et doser les radicaux triarylés.

Plus tard, par décomposition thermique de dérivés alcoylés du plomb en phase gazeuse, Paneth et Hofeditz (1929) réussirent à obtenir des radicaux à brève vie : méthyle, éthyle, etc. :

$$Pb(CH_3)_4 \rightarrow Pb + 4H_3C\cdot$$

Pour arriver à ce résultat, ils firent passer, à travers un tube en quartz, un courant d'hydrogène entraînant des vapeurs de plomb-tétraalcoyle. Un point précis du tube étant fortement chauffé, il s'y produisit la décomposition du composé organoplombique révélée par l'apparition d'un depôt métallique (miroir de plomb) sur la paroi du tube suivant la réaction ci-dessus. La disparition d'un autre miroir déposé préalablement sur la paroi à une certaine distance du point de chauffage démontra la présence de radicaux libres dans les produits de décomposition. Les radicaux libres, réagissant avec le métal du miroir, donnèrent naissance à des composés volatils (R_2Hg, R_3Sb, R_2Zn) emportés par le courant d'hydrogène et qui furent analysés après les avoir captés dans un piège froid.

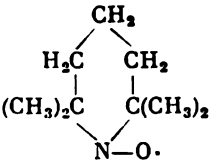
Les radicaux libres à brève existence (la demi-période de vie du radical $H_3C\cdot$ est de 0,005 s) peuvent se former en tant que produits intermédiaires de certaines réactions qui portent l'empreinte de la réactivité accrue de ces radicaux. Ces derniers participent à de nombreuses réactions importantes : halogénation des paraffines, décomposition thermique des hydrocarbures, oxydation, polymérisation, etc.

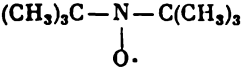
Le radical libre est une particule neutre à nombre impair d'électrons. Son instabilité provient de la présence d'un électron non apparié. Si le radical $(C_6H_5)_3C\cdot$ (triphénylméthyle) est relativement stable, c'est que son électron impair n'est pas localisé sur le carbone central, sa densité étant répartie, par conjugaison, entre le carbone central et tous les carbones de trois noyaux benzéniques (19 carbones au total).

Un radical libre peut également devenir stable si les molécules de réactif ne peuvent pénétrer que difficilement à l'endroit où l'électron impair est localisé (*effet d'écran*).

Si les deux facteurs de stabilité (conjugaison et effet d'écran) agissent en même temps, le radical libre peut acquérir une stabilité élevée et se comporter dans les réactions chimiques en corps organique « normal ».

Les chimistes soviétiques (Institut de physique chimique de l'Académie des Sciences de l'U.R.S.S.) ont pu synthétiser et séparer sous une forme cristalline des radicaux « superstables », tels les *iminoxyles* (radicaux de Rosantsev) :





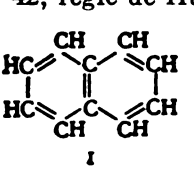
Dans les iminoxyles l'électron impair se trouve « étalé » le long de la liaison N—O, ce qui permet un gain d'énergie ; en outre, les groupes encombrants qui l'entourent interdisent l'accès de la zone où l'électron impair est localisé. Les iminoxyles entrent en réactions chimiques normales, parfois sans que l'électron impair y participe. Ces radicaux se sont montrés très forts inhibiteurs de réactions d'oxydation et de polymérisation. Certaines de leurs propriétés leur valent des applications variées.

On connaît aussi le biradical *carbène* $\dot{C}H_2$ qui est un indispensable produit intermédiaire de quelques synthèses organiques.

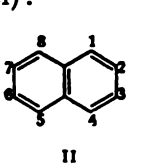
§ 51. Hydrocarbures à noyaux condensés. Naphtalène. Les plus importants composés de ce type sont le naphtalène, l'anthracène et le phénanthrène.

Le *naphtalène* $C_{10}H_8$ fut découvert en 1819 dans le goudron de houille. Sa composition fut déterminée par le chimiste russe Voskressenski (1858). C'est un corps cristallin incolore (F = 80 °C ; Eb = 218 °C) à odeur caractéristique et qui est facile à sublimer. Il s'évapore même à température normale, d'où son odeur spécifique. Insoluble dans l'eau, il est facilement soluble dans les solvants organiques. On connaît son application domestique en qualité d'antimites.

Le squelette carboné de la molécule de naphtalène est constitué de deux noyaux benzéniques condensés à l'aide de deux carbones voisins qui leur sont communs. Les liaisons de la molécule de naphtalène, tout comme celles du benzène, ne sont en fait ni doubles ni simples, bien que les formules I et II font apparaître cinq doubles liaisons alternant avec des simples, ce qui est une pure convention. Le caractère aromatique est assuré dans ce cas par la conjugaison de 10 électrons π (v. § 42, règle de Hückel) :



I



II

naphtalène

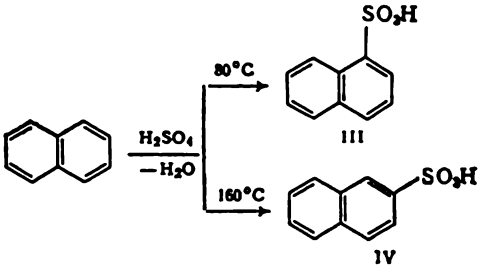
L'examen radiographique des cristaux du naphtalène a permis de constater que sa molécule a une structure plane et que la longueur de toutes les liaisons C—C est intermédiaire par rapport aux longueurs de la simple et de la double liaison.

Les carbones de la molécule de naphtalène ne sont pas tous équivalents. On distingue les carbones α (positions 1, 4, 5, 8) et β (positions 2, 3, 6, 7).

Les dérivés du naphtalène présentent *plus d'isomères* que ceux du benzène. On connaît deux isomères pour les naphtalènes monosubstitués : isomères α et β. Les dérivés disubstitués possèdent 10 isomères (-1,2 ; -1,3 ; -1,4 ; -1,5 ; -1,6 ; -1,7 ; -1,8 ; -2,3 ; -2,6 ; -2,7) dans le cas de substituants identiques et 14 isomères si les substituants sont différents. On se sert habituellement de chiffres pour indiquer la position des substituants dans la molécule de naphtalène. Les positions 1,8 sont souvent indiquées par le préfixe *péri* (du grec *peri* « autour ») et les positions 2,6 par *amphi* (du grec *amphi* « des deux côtés »).

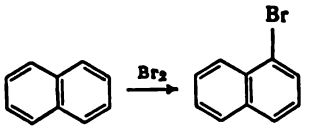
Quant à ses propriétés chimiques, le naphtalène est un hydrocarbure aromatique proche du benzène. Mais il manifeste un caractère plus insaturé : entre en réactions d'addition plus facilement que le benzène. Les réactions de substitution sont plus aisées en position α qu'en position β. Les conditions de la réaction peuvent parfois modifier le type d'orientation.

Réactions de substitution. 1° *Sulfonation* : une des réactions types du naphtalène. Suivant les conditions de la réaction, on obtient soit l'acide α-naphtalènesulfonique (III) soit l'acide β-naphtalènesulfonique (IV) :

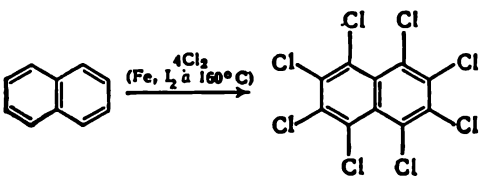


L'acide α-naphtalènesulfonique se forme à une température plus basse. Les positions α du naphtalène étant plus réactives, la vitesse de sulfonation en α est supérieure à la vitesse de sulfonation en β. Mais comme l'acide β-naphtalènesulfonique est plus stable que l'isomère α, ce dernier se transforme en isomère β dès que la température s'élève.

2° L'*halogénation* du naphtalène donne des dérivés α-halogénés. Ainsi, la bromation conduit à l'*α-bromonaphtalène* :

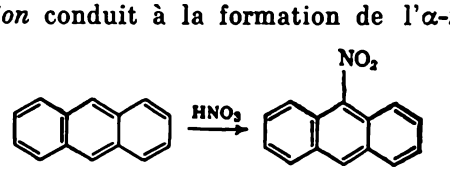


Parmi les dérivés chlorés du naphtalène ce sont les dérivés polychlorés qui éveillent aujourd'hui le plus grand intérêt et, particulièrement, le *perchloronaphtalène* à substitution complète :

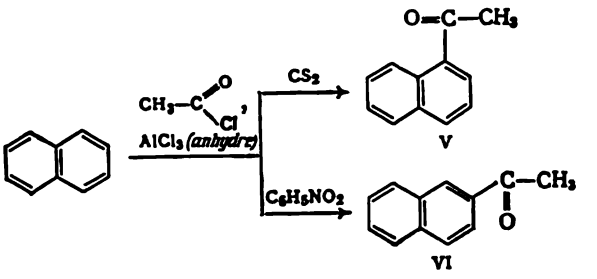


Cette substance céracée dite *halowax* est utilisée en tant que diélectrique.

3° La *nitration* conduit à la formation de l'*α-nitronaphtalène* :

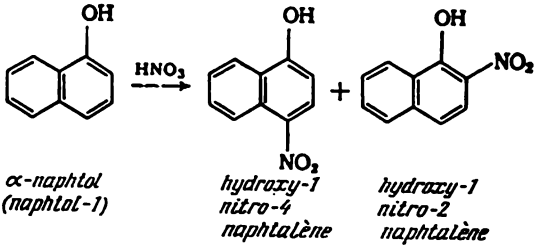


4° Lors de l'*acétylation* on obtient, suivant les conditions (température, solvant), soit l'α-acétylnaphtalène (V) soit le β-acétylnaphtalène (VI) :

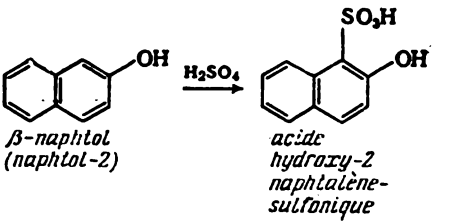


En comparaison avec le benzène, dans la molécule de naphtalène l'orientation est soumise à des règles plus compliquées. Si la molécule possède un orienteur du premier type (groupe OH par exemple)

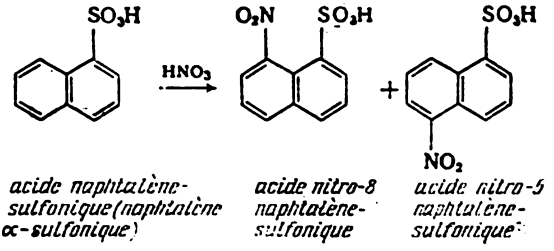
en position α, le substituant entre dans le même noyau en 4 ou 2 :



Si le même orienteur est en β, le substituant occupe la position α la plus proche :



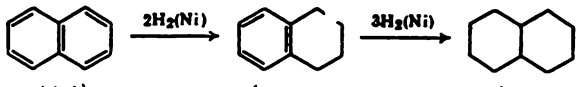
Lorsque la molécule de naphtalène possède un orienteur du second type (groupe SO_3H par exemple) en α ou β, le nouveau substituant est dirigé vers l'autre noyau, en position α de préférence. Ainsi, la nitration de l'acide naphtalène α-sulfonique donne :



Lors de la nitration de l'acide naphtalène β-sulfonique le groupe nitré occupe également la position 5 ou 8.

Cette orientation se conçoit si l'on se rappelle que les orienteurs du premier type *facilitent* la substitution ultérieure, alors que les orienteurs du second type *inhibent* une telle substitution. Dans ce dernier cas, c'est l'entrée du substituant dans l'autre noyau qui est favorisée.

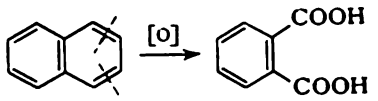
Réactions d'addition. La réaction d'hydrogénation du naphtalène en est un exemple. Le naphtalène réagit avec l'hydrogène plus facilement que le benzène ; c'est un seul noyau qui est hydrogéné tout d'abord (160 °C, 30 kgf/cm²) formant le *tétrahydronaphtalène* (*tétraline*), alors que le produit final de l'hydrogénation (200 °C, 200 kgf/cm²) est le *décahydronaphtalène* (*décaline*) :



naphtalène *tétraline* *décaline*

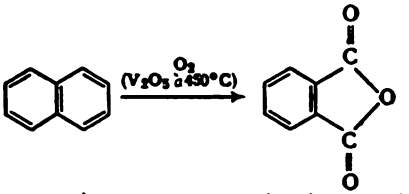
La tétraline et la décaline sont des liquides à haut point d'ébullition (207 et 190 °C respectivement). Elles sont utilisées comme solvants pour résines et graisses ; on les ajoute aux combustibles pour moteurs.

Oxydation. L'oxydation du naphtalène est plus aisée que celle du benzène. Au cours de cette réaction un noyau benzènique se dissocie, ses carbones α se transformant en carboxyles. Il en résulte un diacide, l'*acide phtalique* :



naphtalène *acide phtalique*

Lorsque cette réaction est opérée industriellement, le naphtalène est traité par l'oxygène de l'air à 450 °C en présence de pentoxyde de vanadium. Dans ce cas on obtient pratiquement de l'anhydride phtalique, car l'acide phtalique se sépare de son eau dans les conditions de la réaction :

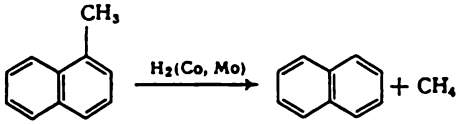


naphtalène *anhydride phtalique*

L'*anhydride phtalique* est largement utilisé comme semi-produit dans toutes sortes de synthèses. Parmi les produits d'oxydation du naphtalène on trouve également les *naphtoquinones* (v. § 90).

Le naphtalène est principalement obtenu à partir du goudron de houille. Il est alors traité à l'aide d'une solution alcaline pour en extraire les impuretés acides (phénols, etc.): les impuretés passent dans la solution, après quoi le naphtalène est égoutté et purifié par sublimation.

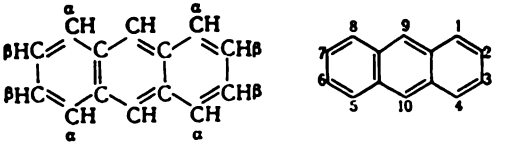
Une autre source importante du naphtalène est le pétrole. Les produits du reforming catalytique du pétrole renferment une quantité considérable de méthylnaphtalènes qu'on transforme en naphtalène par hydrodésalcoylation à 750 °C:



Comme on l'a déjà signalé, le naphtalène sert de matière première dans les procédés d'obtention de l'anhydride et de l'acide phtaliques, des acides naphtolsulfoniques et d'autres produits de substitution.

§ 52. **Anthracène. Pnénanthrène.** L'*anthracène* $C_{14}H_{10}$ se trouve en grande quantité dans le goudron de houille (*huile anthracénique*) dont il est séparé par cristallisation et puis purifié par sublimation. L'anthracène pur est un corps cristallin incolore à fluorescence bleue (F = 217 °C, Eb = 354 °C), insoluble dans l'eau et facilement soluble dans le benzène chaud.

C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique à trois noyaux benzéniques de structure plane, condensés d'une façon linéaire:



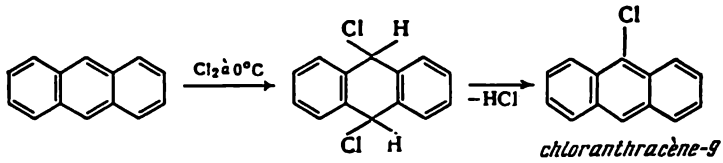
Dans la molécule d'anthracène, tout comme dans celle de naphtalène, les carbones n'occupent pas tous la même position par rapport aux atomes de carbone communs. On distingue les positions α (1, 4, 5, 8), β (2, 3, 6, 7) et *méso* (9, 10). Les anthracènes monosubstitués peuvent donc avoir trois isomères: α, β et *méso*. Les liaisons anthracéniques ne sont pas tout à fait égales en longueur, les liaisons α—β étant les plus courtes.

Par ses propriétés chimiques l'anthracène est voisin du naphtalène et du benzène, mais il est plus actif. Son caractère aromatique se manifeste dans les réactions de substitution (l'anthracène peut être halogéné, nitré, sulfoné), mais les *réactions d'addition* sont éga-

lement aisées. Les positions 9 et 10 (*méso*) sont les plus réactives, c'est pourquoi les réactions de substitution, de même que celles d'addition, ont surtout lieu dans le noyau médian. L'addition en positions 9 et 10 rend les noyaux extrêmes possesseurs de sextets aromatiques complets; ils accèdent ainsi à un état stable.

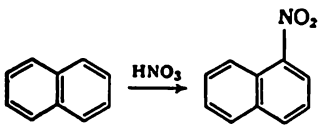
Parmi les réactions de substitution on peut citer les suivantes.

1° *Halogénation.* A 0 °C le chlore se fixe d'abord en positions 9 et 10, formant un dichlorure; ensuite, par un faible chauffage, un halogénure d'hydrogène est détaché laissant un produit de substitution, le *chloro-9 anthracène*:

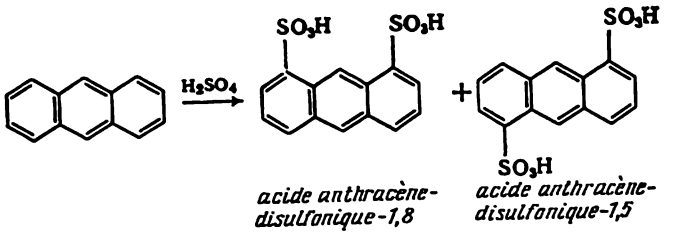


La réaction avec le brome suit le même mécanisme.

2° *Nitration.* Sous l'action de l'acide nitrique il se forme d'abord un produit d'addition instable pour donner, après détachement de l'eau, le produit de substitution: *nitro-9 anthracène*:

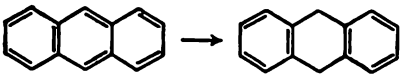


3° *Sulfonation.* Les noyaux extrêmes de l'anthracène sont facilement sulfonés donnant un mélange d'acides α-disulfoniques:



L'*hydrogénation* est un exemple de réaction d'addition. L'anthracène se prête aisément à être hydrogéné en positions 9 et 10 par l'hydrogène naissant (par exemple on peut prendre du sodium dans

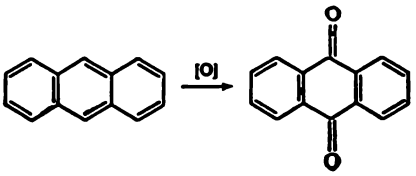
de l'alcool bouillant):



dihydro-9, 10 anthracène

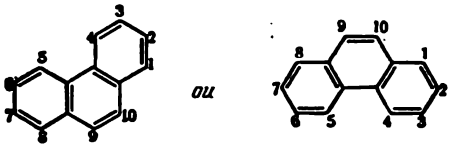
Lors de l'hydrogénation catalytique complète il se forme le *perhydro-anthracène* $C_{14}H_{24}$.

L'*oxydation* de l'anthracène par le mélange chromique ou par d'autres oxydants conduit à la formation de l'*anthraquinone* (v. § 90):



L'anthracène est consommé en grandes quantités pour fabriquer de l'anthraquinone et des colorants.

Le *phénanthrène* $C_{14}H_{10}$ est un isomère de l'anthracène qui en diffère par la disposition des noyaux benzéniques:



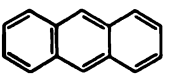
C'est un corps cristallin incolore (F = 100 °C, Eb = 340 °C) qu'on trouve dans la fraction « huile anthracénique » du goudron de houille.

Le phénanthrène possède un caractère aromatique. Ses propriétés chimiques le font ressembler au naphtalène dont il se distingue par un degré d'insaturation plus élevé. Cela rend ses réactions d'addition plus aisées. Les positions 9 et 10 sont particulièrement actives. Cette liaison de la molécule de phénanthrène est proche d'une double liaison ordinaire.

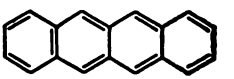
Le phénanthrène lui-même ne présente pas d'intérêt pratique, mais le noyau phénanthrénique fait partie de nombreuses substances naturelles ayant une valeur physiologique: stéroïdes, hormones sexuelles, vitamine D, alcaloïdes et autres substances dont il sera question plus loin.

§ 53. **Hydrocarbures à plusieurs noyaux condensés.** Les fractions supérieures du goudron de houille renferment un grand nombre de composés à plusieurs noyaux condensés. Ces combinaisons multiples constituent la base de la synthèse de semi-produits divers, de colorants et de médicaments. Leur structure (disposition des cycles) les fait ressembler tantôt à l'anthracène, tantôt au phénanthrène.

Les noyaux benzéniques de la molécule de phénanthrène sont condensés d'une façon *linéaire* (leurs centres se trouvant sur une même droite). Le nom générique des composés de ce type est *acènes*. Ce sont des substances colorées:



anthracène

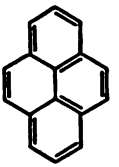


naphtacène

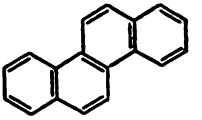
Leur aromaticité décroît avec le nombre de cycles (étalement d'un sextet électronique). De tels composés rappellent les hydrocarbures polyéniques à liaisons conjuguées (ils s'oxydent facilement).

Les dérivés partiellement hydrogénés du naphtacène sont la base d'importants antibiotiques de la série tétracyclinique.

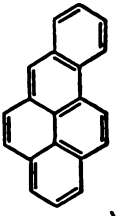
Les systèmes polynucléaires dont la structure ressemble à celle du phénanthrène (les centres des noyaux ne se trouvent pas tous sur une même droite) portent le nom de *systèmes angulaires*. Leur caractère aromatique est plus prononcé que celui des acènes. Le pyrène, le chrysène et le benzopyrène en sont des exemples:



pyrène



chrysène



benzopyrène

Il est établi que certains composés cycliques polynucléaires peuvent provoquer un eczéma ou des tumeurs malignes (sont cancérogènes). Ainsi, le *benzopyrène* $C_{20}H_{12}$ est un des plus dangereux cancérogènes. Cette substance se forme lors de la pyrolyse de combustibles hydrocarbonés, lorsque l'oxydant est en quantité insuffisante. Les produits de cokéfaction de la houille, la fumée de tabac, les gaz d'échappement des automobiles renferment beaucoup d'agents cancérogènes.

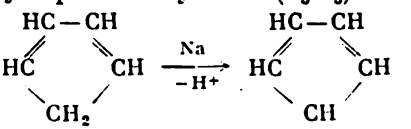
Composés aromatiques non benzoïdes

Il existe des combinaisons chimiques dont les molécules, bien que dépourvues de cycles benzéniques, présentent quand même une conjugaison circulaire des électrons π. Le caractère aromatique est le plus prononcé dans le cas de ceux de ces composés dont le cycle contient 6 électrons π qui forment donc un sextet aromatique.

Ces substances sont dites *composés aromatiques non benzoïdes.* L'aromaticité peut être le fait non seulement de combinaisons carbocycliques à squelette purement carboné, mais aussi de composés hétérocycliques dont le cycle renferme d'autres atomes: oxygène, azote. soufre.

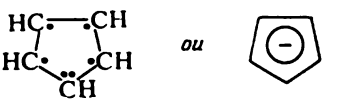
A côté des molécules neutres, certains ions (anions ou cations) organiques peuvent également manifester des propriétés aromatiques, tels l'anion *cyclopentadiénylium* ou le cation *tropylium.*

Cyclopentadiène-1,3 et *anion cyclopentadiénylium.* Le composé C_5H_6 est un hydrocarbure diénique cyclique à caractère insaturé. A la différence des autres composés de ce type, il possède des propriétés acides qui sont même plus accentuées que celles des alcynes-1. L'hydrogène du groupe CH_2 est remplaçable par un métal. L'action des métaux alcalins dans un solvant organique conduit au détachement d'un proton et à la formation d'un composé à charge négative: l'anion cyclopentadiénylium $(C_5H_5)^-$:

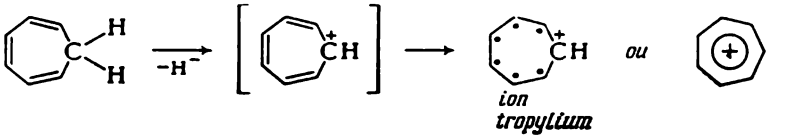


cyclopentadiène-1,3 anion cyclopentadiénylium

Dans cet anion deux électrons non partagés ne se localisent pas sur un des carbones, mais forment, avec les 4 électrons de deux doubles liaisons, un sextet aromatique d'électrons π. Tous les carbones de l'anion sont équivalents:



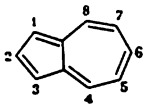
Cation tropylium. Dans le cycle de la molécule de cycloheptatriène, après détachement d'un hydrion H^-, il ne reste que 6 électrons π qui se délocalisent et forment un sextet électronique stable:



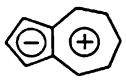
ion tropylium

Le tropylium $(C_7H_7)^+$ est fortement réactif.

Azulène. L'azulène $C_{10}H_8$ est un des composés bicycliques sans noyaux aromatiques qui manifestent néanmoins de l'aromaticité. C'est un corps cristallin bleu sombre, isomère du naphtalène; mais sa molécule contient deux cycles condensés de taille différente: à 5 et à 7 termes (formule I):



I



II

L'azulène est moins stable que le naphtalène; porté à 350 °C sans accès d'air il se transforme par isomérisation en naphtalène. La molécule d'azulène est polaire ($\mu = 1{,}0$ D). Les cycles à 5 et à 7 chaînons possèdent chacun 6 électrons délocalisés et la molécule d'azulène est en fait une combinaison de deux ions (formule II): cyclopentadiénylium et tropylium. Mais, comme on a pu établir, cette ionisation n'est pas complète et 10 électrons π participent à la formation d'un nuage électronique π commun.

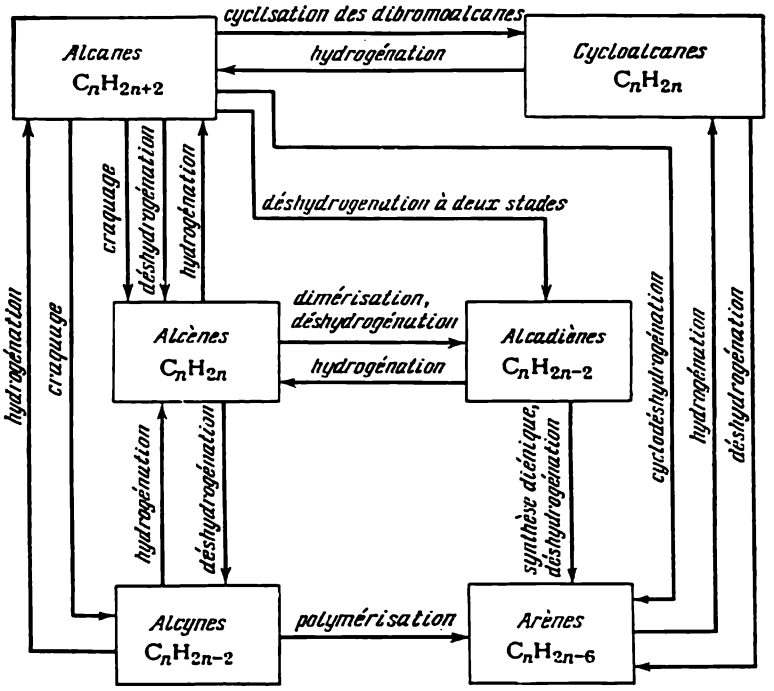
§ 54. Hydrocarbures comme base de la chimie organique. Au cours de ces dernières décennies les hydrocarbures sont devenus la principale matière première de l'industrie de la synthèse organique, les hydrocarbures simples qui sont plus accessibles étant transformés en composés à structure et composition voulues. Les procédés de transformation les plus répandus sont: décomposition (craquage, pyrolyse), déshydrogénation, alcoylation des isoparaffines et des hydrocarbures aromatiques par les oléfines, isomérisation, polymérisation. Le *Schéma 4* permet de se faire une idée des transformations réciproques des hydrocarbures.

Par déshydrogénation thermique les paraffines inférieures (éthane, propane, butane, isobutane) se transforment en éthylène, propylène, isobutène utilisés dans de différentes synthèses industrielles. La déshydrogénation catalytique des paraffines supérieures normales est un procédé efficace qui permet d'obtenir les oléfines supérieures linéaires C_{11} à C_{18} dont on fabrique des détergents synthétiques à bonne biodégradabilité.

En remplaçant les hydrogènes des hydrocarbures par d'autres atomes ou leurs groupements, on obtient des composés organiques de différentes classes. Cela se fait à l'aide des procédés comme chloration, sulfonation, nitration, sulfochloruration, oxydation, ammonolyse oxydative, procédé oxo. Une réaction importante est la transformation des hydrocarbures aromatiques (benzène et ses homologues) en composés aliphatiques de grande utilité (caprolactame, acide adipique).

Schéma 4

Transformations réciproques des hydrocarbures



Lorsqu'on élabore et met en application de nouveaux procédés industriels, on essaie d'utiliser les matières premières les moins chères. Ainsi, l'acétylène est le plus cher parmi les hydrocarbures, tandis que les alcanes le sont le moins. C'est pourquoi l'acétylène est de plus en plus souvent remplacé par l'éthylène et les oléfines, par les alcanes. Les procédés les plus prometteurs sont ceux de synthèse directe (à un stade) ou procédés « réunis » (plusieurs réactions dans un même appareil).

CHAPITRE VIII

PÉTROLE

§ 55. pétrole. Le pétrole est une des plus importantes matières fossiles et une des sources principales des combustibles techniques. En U.R.S.S., les plus grandes réserves de pétrole et de gaz sont concentrées en Sibérie occidentale, dans la région de Tioumen', au Tataristan.

L'*origine du pétrole* fait l'objet de nombreuses hypothèses. Les partisans de l'*origine organique* du pétrole croient que sa formation est due aux produits de fermentation des matières organiques au fond des mers et des océans. Comme preuve, on a avancé la présence dans le pétrole de substances particulières aux organismes vivants: acides gras, stéroïdes, hormones, chlorophylle. A l'avis des adeptes de l'*origine minérale* du pétrole, les hydrocarbures auraient pu se former à partir des éléments au stade initial de l'apparition des planètes. Un de leurs arguments est le fait de trouver d'abondantes quantités de méthane dans l'atmosphère des grandes planètes. Des hydrocarbures, des acides aminés et d'autres composés qu'on trouve généralement dans les organismes vivants et dans les produits de leur décomposition, ont été décelés par chromatographie à gaz et par spectroscopie des corps célestes.

D'après les adeptes de la *théorie des carbures* (formulée pour la première fois par Dmitri Mendéléev) le pétrole se serait formé par action de l'eau sur des carbures métalliques dans les couches profondes de la Terre. Cette hypotèse explique la présence de riches gisements pétroliers à 2 ou 3 km de profondeur, où le pétrole n'aurait pu résulter de la décomposition des organismes vivants.

L'homme connaît le pétrole depuis les temps les plus reculés (plusieurs siècles av. J.-C.).

Le *bitume* (substance résinique formée à partir du pétrole monté à la surface) fut utilisé comme un liant dans la construction et aussi à des fins thérapeutiques (pour traiter la gale, les abcès, l'atteinte des oreilles ou des articulations). Les anciens (Grecs, Romains, Chinois) trouvèrent au pétrole un usage militaire. Les Arabes possédaient des distilleries au I^er^ siècle av. J.-C.

Jusqu'au milieu du XIX^er^ s. l'extraction du pétrole resta primitive: on le puisait manuellement dans des puits peu profonds. Le premier trou de forage fut mis en service en Russie vers 1855. Au début des années 1860 le forage mécanique (par battage) succéda au forage manuel: à partir de ce moment le pétrole fut fractionné.

Initialement l'industrie du pétrole produisit surtout le kérosène dont on s'éclairait. L'essence, étant considérée d'usage dangereux, fut jetée (déversée dans des ravins, dans la mer). Ce qui restait après la séparation du kérosène fut brûlé dans les chaudières. On sut, au cours des années quatre-vingt, que le pétrole pouvait également fournir des hydrocarbures aromatiques. L'ingénieur russe Vladimir Choukhov proposa la première installation de craquage thermique en 1890.

Le pétrole brut est un liquide huileux, brun (plus ou moins foncé suivant les gisements). Les pétroles de gisements différents se distinguent non seulement par leur couleur mais aussi par l'odeur et la viscosité. La densité du pétrole varie entre 0,7 et 0,9.

Du point de vue de sa *composition* le pétrole est un mélange constitué surtout d'hydrocarbures paraffiniques, cycloparaffiniques (naphténiques) et aromatiques. Le pétrole s'accompagne de paraffines inférieures à l'état gazeux (gaz associé) qui y sont partiellement dissoutes. S'il y en a trop, le pétrole jaillit de la terre sous leur pression. Les hydrocarbures liquides renferment également des hydrocarbures supérieurs solides en état dissous.

Les pétroles riches en paraffines sont appelés *paraffiniques*. Tels sont, par exemple, les pétroles de Groznyï (Caucasie) et d'Asie Centrale en U.R.S.S., le pétrole de Pensylvanie aux Etats-Unis. Les pétroles dits *naphténiques* sont riches en cycloparaffines: pétrole de Bakou (Azerbaïdjan), etc. Il existe des pétroles renfermant beaucoup d'hydrocarbures aromatiques: pétroles d'Oural, d'Ukraine, de Bornéo, de Roumanie, etc.

A côté des hydrocarbures, les pétroles contiennent, en petites quantités, des composés oxygénés (acides naphténiques, phénol), sulfurés (thiophène et ses dérivés). azotés (différents composés hétérocycliques).

Le pétrole est un combustible de grande valeur qui, de même que le gaz, possède un pouvoir calorifique élevé. 1 kg de pétrole dégage en brûlant 46 000 kJ.

Distillation du pétrole. Normalement, le traitement de pétrole consiste à le distiller, c'est-à-dire le séparer en distillats (fractions) bouillant à des températures différentes. C'est le *procédé physique* de traitement du pétrole.

Les plus importantes fractions sont les suivantes.

1° La fraction bouillant au-dessous de 40 °C — produits gazeux dissous dans le pétrole — est constituée d'alcanes normaux et ramifiés de C_1 à C_5. La gaz de pétrole liquéfié (*gaz en bouteilles*) renferme principalement du butane et du propane. En refroidissant le gaz de pétrole sous pression et en l'envoyant dans une tour remplie de coke et arrosée d'huile lourde, on prépare l'essence de gaz naturel à bas point d'ébullition.

2° La *fraction essences* (distillant entre 40 et 180 °C) renferme des hydrocarbures de C_5 à C_{10}: alcanes normaux et ramifiés, cycloalcanes, alcoylbenzènes, une centaine de composés en tout.

3° La *fraction kérosène* (distillant entre 180 et 270 °C) — hydrocarbures de C_{10} à C_{15} — est utilisée pour le craquage ou comme carburéacteur.

4° Le *gas-oil* (huiles solaires, distillant entre 270 et 360 °C) — hydrocarbures de C_{12} à C_{20} — sert à obtenir des huiles lubrifiantes, est employé en qualité d'huile Diesel et pour le craquage.

5° Les résidus pétroliers bouillant au-dessus de 360 °C, appelés *mazout* ou *fuel* (40 à 50 % du pétrole initial) sont utilisés pour le craquage et aussi pour obtenir des huiles lubrifiantes lourdes, de la vaseline, de la paraffine, etc.

Le résidu solide qui reste après la séparation de toutes les fractions, le *goudron*, renfermant des paraffines supérieures jusqu'à C_{50}, est aéré et utilisé en construction routière sous le nom d'asphalte. On peut également l'utiliser pour préparer du coke.

Les pétroles à forte teneur en goudron sont appelés *asphaltiques*.

Les fractions légères sont séparables par redistillation en distillats qui bouillent dans des limites plus étroites. Ainsi, on tire de la fraction essences l'*éther de pétrole* ou *gazoline* (entre 40 et 70 °C), l'*essence aviation* (entre 70 et 100 °C), l'*essence auto* (entre 100 et 120 °C), etc. De la même manière, on peut obtenir des fractions kérosèniques plus étroites. Les essences à haut point d'ébullition sont utilisées pour en isoler des hydrocarbures individuels : pentanes, hexanes, cyclopentane, cyclohexane, leurs dérivés méthylés, hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes).

On a réussi à dégager du pétrole près de 150 hydrocarbures purs bouillant au-dessous de 250 °C. Les distillats obtenus sont épurés (on en extrait des sulfures et autres impuretés).

Les moyens de transport modernes demandent de plus en plus de carburants qui doivent, de plus, être de qualité supérieure. C'est l'essence (15 à 20 % du pétrole brut soumis à la distillation) qui est le carburant principal pour moteurs à combustion interne. En plus du rendement insuffisant, la qualité de cette essence « directe » n'est pas satisfaisante du point de vue des exigences de la technique moderne. Pour améliorer le rendement en essence et la qualité de cette dernière, on procède à une transformation chimique du pétrole.

§ 56. **Pétrole comme matière première chimique.** Les travaux classiques de Markovnikov et de ses disciples (Konovalov, Kishner) posèrent la première pierre de l'étude détaillée de la chimie du pétrole. Zélinski et ses élèves (Kazanski, Platé) ont beaucoup contribué à l'étude des transformations des hydrocarbures, à l'élaboration des procédés modernes de leur traitement.

Dans le cas du pétrole les *procédés chimiques* représentent une longue chaîne de processus chimiques complexes : décomposition, isomérisation, déshydrogénation, cyclodéshydrogénation (aromatisation). On se sert également d'alcoylation, de dimérisation, etc. Tous ces procédés conduisent à la formation d'un grand nombre de

produits gazeux (paraffines et oléfines) et de composés aromatiques, matières premières de l'industrie de la synthèse organique principale. Une première transformation chimique du pétrole est assurée dans le cadre d'une industrie spéciale: l'*industrie pétrochimique*.

La *pyrolyse* est un important procédé de transformation chimique. Le rendement en produits de pyrolyse et la proportion de chacun d'eux dépendent de la matière première utilisée et des conditions du procédé (température, pression, etc.). Pour la pyrolyse on utilise surtout les matières premières suivantes: l'essence directe (C_5 à C_{10}), les gaz liquéfiés (propane, butane), le gas-oil (C_{12} à C_{20}). A la température de l'ordre de 650 °C il se forme avant tout des pentènes et des hexènes; la pyrolyse en présence de vapeur d'eau, à 700 °C environ, conduit à éthylène, propylène, butadiène, isoprène, cyclopentadiène. Le rendement maximum en éthylène est atteint vers 900 °C. Des températures moins élevées (de l'ordre de 350 °C) favorisent la formation d'alcanes inférieurs. Les perfectionnements qui ont été apportés au procédé pyrogénétique ont trait à l'utilisation de catalyseurs (le vanadium sur ponce, etc.).

Lorsque la pyrolyse est pratiquée industriellement, dans de grosses installations, il se forme, à côté du produit principal, certains produits secondaires dont l'utilisation présente un grand intérêt économique. C'est ainsi que la pyrolyse de l'essence légère ou de l'éthane conduite dans l'installation soviétique E-300 fournit annuellement quelque 300 000 t d'éthylène; en même temps, on obtient 130 à 140 000 t de propylène, 40 à 45 000 t de butènes et de butadiène, des dizaines de milliers de tonnes de benzène et d'allène. C'est particulièrement l'allène, produit rare autrefois, qui accède de ce fait à l'usage industriel.

Séparation des hydrocarbures pétroliers et leur transformation. Les mélanges que l'industrie peut utiliser sans les séparer (C_{12} à C_{18}) — dans la fabrication des détergents par exemple — sont obtenus par rectification (distillation). Les alcanes inférieurs (C_3 à C_5) sont séparés individuellement des gaz associés par rectification sous pression (9 à 18 kg/cm^2). Aussi, pour séparer des hydrocarbures individuels, applique-t-on largement la *distillation azéotropique*. On ajoute au mélange à distiller un liquide appelé *agent azéotrope* qui modifie la volatilité des composants du mélange et qui forme avec un des composants un mélange azéotrope (qui bout à température constante) à point d'ébullition minimum. De cette manière on sépare, par exemple, le butadiène d'un mélange d'hydrocarbures, l'ammoniac servant d'azéotrope.

Les *n*-paraffines, possédant au moins 7 carbones dans la molécule, sont séparables à partir de fractions pétrolières différentes (essence, kérosène, gas-oil) par déparaffinage au carbamide. La solution aqueuse saturée de carbamide (urée) $CO(NH_2)_2$ est mélangée à la fraction pétrolière à une température inférieure à 40 °C. Les cristaux

d'urée ont la faculté de s'incorporer aux composés à chaîne linéaire. Le résidu recueilli après filtration est hydrolysé à chaud :

$$CO(NH_2)_2 + RH \underset{70 \text{ à } 100\ ^\circ C}{\overset{25 \text{ à } 40\ ^\circ C}{\rightleftharpoons}} RH \cdot CO(NH_2)_2$$

L'urée ne fixe pas les isocomposés.

Un mélange de *n*-paraffines supérieures (*paraffine solide*) est séparable des huiles lubrifiantes (du gas-oil) à l'aide d'un procédé d'extraction faisant jouer la solubilité variable selon les hydrocarbures. Il y a des solvants qui possèdent un pouvoir dissolvant sélectif : ils ne dissolvent qu'une partie des composants d'un mélange sans se mélanger aux autres. Il en résulte deux phases liquides à densités différentes, facilement séparables.

Pour séparer le mélange d'alcènes et d'alcanes bas-bouillants (C_2 à C_5), on a parfois recours à la *distillation extractive* : les alcènes sont plus aisément solubles dans les solvants polaires et leur volatilité baisse alors par rapport aux paraffines. Le mélange d'alcanes supérieurs est séparable par rectification.

Les *isoparaffines* (isobutane, isopentane) sont obtenues par isomérisation des alcanes sous l'effet du chlorure d'aluminium ou des métaux de la mine de platine sur oxyde d'aluminium.

L'*oxydation directe* des paraffines inférieures (propane, butane) séparées donne les acides correspondants et leur chloration conduit à des semi-produits de valeur. A partir du butane et des butènes on prépare le divinyle : monomère utilisé dans la fabrication du caoutchouc synthétique. Les oléfines inférieures et les hydrocarbures aromatiques sont d'importants produits de départ pour la synthèse organique. La synthèse des composés macromoléculaires est impensable sans monomères, ces matières premières disponibles en grandes quantités et peu chères.

Il existe des microbes qui peuvent très bien se développer sur des milieux où des hydrocarbures pétroliers sont la source unique du carbone. Les *n*-paraffines (à partir du dodécane C_{12}) sont préférables dans ce cas. L'industrie utilise actuellement un procédé microbiologique pour produire du concentré protéino-vitaminique à partir d'hydrocarbures de pétrole.

La pétrochimie fournit la matière première qui permet de produire agents biologiques, médicaments, odorants, colorants, solvants, plastifants, vernis, mastics, émaux, revêtements, initiateurs de polymérisation, inhibiteurs de corrosion.

Le pétrole de nombreux gisements a une forte teneur en composés organosulfurés. Leur présence ne peut être tolérée au cours de la transformation chimique (empoisonnement des catalyseurs). Ils sont également indésirables dans les combustibles pour moteurs (corrosion intensifiée des moteurs, pollution de l'air), d'où l'impor-

tance du procédé de désulfuration en présence de catalyseurs de molybdène. Le sulfure d'hydrogène qui se dégage est brûlé et le gaz sulfureux qui en résulte, est utilisé pour produire de l'acide sulfurique. Des recherches sont en cours pour trouver un procédé permettant d'isoler les composés organosulfurés se trouvant dans le pétrole sans les détruire, pour pouvoir les utiliser ensuite dans des synthèses.

Le pétrole devient de plus en plus indispensable à l'économie et la défense nationales. Les transports (avions, autos, locomotives Diesel, bateaux à moteur), l'agriculture (tracteurs, machines agricoles) utilisent des produits pétroliers en qualité de carburants. On emploie les huiles de pétrole dans les transformateurs des centrales électriques, pour lubrifier les moteurs, les machines-outils, etc.

De nos jours, on se rend de plus en plus compte que les réserves terrestres de pétrole ne sont pas impuisables et que sa consommation à l'usage énergétique devrait être limitée. Cette idée fut avancée en son temps par Mendéléev : « Le pétrole n'est pas un combustible, ou alors pourquoi ne pas se chauffer avec des billets de banque. »

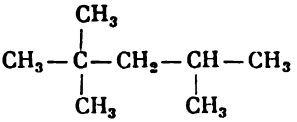
Aujourd'hui, il est très important que la transformation du pétrole se fasse d'une manière plus harmonieuse : rendement maximal en produits les plus précieux., le minimum de déchets, un recyclage répété des matières premières utilisées et des réactifs (procédés à recirculation).

Le pétrole a été, au cours des deux dernières décennies, une des sources principales de matières premières chimiques ; 1 t de pétrole peut fournir la même quantité de produits de départ pour l'industrie chimique que 15 t de charbon brun.

L'évolution actuelle et future de l'industrie de la synthèse organique se fait et se fera sur la base de l'industrie pétrochimique.

Détonation des carburants et indice d'octane. Le rendement d'un moteur est fonction du taux de compression du mélange air-essence. Le *taux de compression* est le rapport entre le volume initial du mélange envoyé dans le cylindre et son volume final après compression. Un taux de compression élevé permet d'économiser le carburant et d'augmenter la puissance du moteur. La puissance augmentée d'un moteur (d'auto par exemple) se traduit par une vitesse et une capacité de charge améliorées, par une économie de carburant. Normalement, lorsque le carburant brûle, la pression à l'intérieur du cylindre monte d'une manière continue, la vitesse de combustion étant de 20 à 25 m/s. La *détonation* est une combustion anormale, lorsque le mélange air-essence explose instantanément (vitesse de combustion : 1 500 à 2 000 m/s). Il se produit alors un dégagement rapide d'une immense quantité de gaz, la pression à l'intérieur du cylindre montant brusquement. Le choc de l'onde de détonation contre les parois du cylindre et le piston produit le « cognement » du moteur. La détonation conduit au déréglage du moteur, sa puissance baisse, la consommation du carburant augmente, certaines pièces peuvent être détériorées.

L'*isooctane* (*triméthyl-2,2,4 pentane*) a été choisi comme carburant de référence à pouvoir antidétonant élevé :



Son *indice d'octane* est pris égal à 100. Le *n*-heptane $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ est le carburant de référence à pouvoir antidétonant minimal (son indice d'octane est égal à 0). Le pouvoir antidétonant de l'essence à indice d'octane 80 est ainsi égal à celui du mélange de 80 % d'isooctane et de 20 % de *n*-heptane. Plus l'indice d'octane est élevé, plus la qualité du carburant est bonne. L'étude de nombreux hydrocarbures a montré que l'indice d'octane des paraffines baisse avec la longueur de la chaîne carbonée linéaire et croît avec son taux de ramification. L'indice d'octane des oléfines est plus élevé et augmente à mesure que la double liaison se déplace vers le centre de la molécule. Les indices des cycloparaffines sont encore plus élevés, tandis que les hydrocarbures aromatiques ont le pouvoir antidétonant maximum.

La demande du carburant à indice d'octane élevé prit des proportions énormes au cours de la Seconde Guerre mondiale et la production des hydrocarbures isoparaffiniques individuels devint le secteur clé de l'industrie pétrochimique. La production mondiale des paraffines atteignit plusieurs millions de tonnes. On mit en œuvre deux procédés : la dimérisation des oléfines suivie de l'hydrogénation catalytique du produit obtenu et l'alcoylation de l'isobutane par les oléfines (v. § 32).

Le carburant de qualité voulue est préparé en mélangeant les composés ainsi obtenus à d'autres hydrocarbures avec des additifs divers.

Le pouvoir antidétonant d'un carburant peut être amélioré par addition de certaines substances. L'additif le plus répandu de ce type est le *plomb-tétraéthyle* $Pb(C_2H_5)_4$. L'essence à laquelle est ajouté un antidétonant contenant du plomb-tétraéthyle est connu sous le nom technique d'*essence plombée* ou *éthylée*. Cet antidétonant renferme 63 % de $Pb(C_2H_5)_4$, 26 % de dibrométhane $CH_2Br—CH_2Br$, 9 % de dichloréthane $CH_2Cl—CH_2Cl$ et un colorant. L'indice d'octane d'un litre d'essence additionné de 1 à 2 ml de $Pb(C_2H_5)_4$ augmente de 8 à 10 unités, mais il n'est pas recommandable d'en ajouter trop : la combustion fait dégager le plomb sous forme de son oxyde qui se dépose sur les parois du moteur, perturbant son fonctionnement normal. Le dibrométhane et le dichloréthane qui entrent dans la composition de l'antidétonant transforment l'oxyde de plomb en halogénures de plomb volatils évacués du cylindre en même temps que les gaz d'échappement. Les moteurs fonctionnant avec une essence plombée dégagent donc des substances toxiques. Pour les moteurs modernes à taux de compression élevé, on préfère utiliser le plomb-tétraméthyle $Pb(CH_3)_4$ et d'autres composés organométalliques.

L'*huile pour moteurs Diesel* est un carburant composé d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé, peu ou non ramifiés (fraction kérosène-gas-oil). Sa qualité est déterminée d'après l'échelle cétanique et caractérisée à l'aide de l'*indice de cétane*. L'inflammabilité du cétane (*n*-hexadécane $C_{16}H_{34}$) est prise égale à 100 et celle de l'α-méthylnaphtalène, à 0. On utilise normalement l'huile Diesel à indice de cétane entre 50 et 60.

Les *moteurs à réaction* s'accommodent de carburants très divers. On emploie surtout des *n*-alcanes à point d'ébullition inférieur à 315 °C.

DEUXIÈME PARTIE

COMPOSÉS À FONCTIONS HOMOGÈNES

Sont rangées parmi les composés à fonctions homogènes les combinaisons organiques à un ou plusieurs groupes fonctionnels identiques.

CHAPITRE IX

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Les dérivés des hydrocarbures dans la molécule desquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un halogène sont appelés *dérivés halogénés*. On connaît les dérivés fluorés, chlorés, bromés et iodés. Suivant le nombre d'atomes d'halogène on distingue les dérivés mono, di et polyhalogénés.

Les *dérivés* des alcanes portent le nom d'*halogénures d'alcoyle* ou d'*halogénoalcanes*; ceux des cycloalcanes sont dénommés *halogénures de cycloalcoyle*, alors que les dérivés des composés aromatiques dans lesquels l'halogène est porté par un carbone du noyau sont dits *halogénures d'aryle*.

§ 57. Isomérie. Nomenclature. La formule générale des monohalogénures d'alcoyle est $C_nH_{2n+1}X$ (où X = F, Cl, Br, I). L'isomérie des dérivés halogénés est fonction de l'isomérie du squelette carboné et de la position de l'halogène.

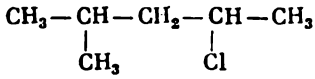
En *nomenclature rationnelle* les noms des dérivés halogénés sont normalement formés avec le nom de l'halogénure correspondant et celui de radical hydrocarbure, par exemple: CH_3Cl chlorure de méthyle C_2H_5Br bromure d'éthyle; $C_6H_5CH_2Cl$ chlorure de benzyle, etc.

Les noms de composés plus complexes peuvent être suivis de l'adjectif « primaire », « secondaire » ou « tertiaire », suivant le carbone qui porte l'halogène:

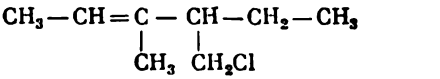
chlorure d'isobutyle primaire

bromure de butyle tertiaire (bromure de *tert*-butyle)

D'après les règles de la nomenclature substitutive actuelle le nom de l'halogène et le chiffre indiquant sa position précèdent le nom de l'hydrocarbure. C'est le groupe fonctionnel (l'halogène dans notre cas) qui détermine le choix de la chaîne principale et la numérotation :



chloro-2 méthyl-4 pentane



chloro-1 méthyl-3 éthyl-2 pentène-3

§ 58. **Procédés d'obtention.** Le chlore est un des principaux agents de l'halogénation industrielle. La synthèse organochlorée joue un grand rôle dans l'obtention des monomères (chlorure de vinyle), des solvants (tétrachlorure de carbone), des pesticides et des intermédiaires de la synthèse.

L'halogénation directe des alcanes (chloration ou bromation) a été examinée plus haut comme exemple type d'une réaction radicalaire en chaîne. L'utilisation pratique de cette réaction n'est pas aisée, car elle conduit invariablement à des mélanges d'isomères de position mono et polysubstitués. Elle présente néanmoins un certain intérêt industriel, car ces mélanges sont souvent utilisés sans être séparés ou traités par distillation fractionnée en vue d'isoler des substances individuelles.

Chez les cycloalcanes la réaction d'addition présente les mêmes particularités.

On a déjà eu l'occasion de considérer les réactions de chloration et d'hydrochloruration des alcènes (v. § 32).

Un procédé important qui permet de préparer des dérivés halogénés est l'action des halogénures d'hydrogène ou de phosphore sur les alcools :

$$ROH + HBr \rightarrow RBr + H_2O$$

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + HCl + POCl_3$$

Pour obtenir des dérivés iodés, on prend un alcool, de l'iode libre et du phosphore rouge :

$$3I_2 + 2P \rightarrow 2PI_3$$

$$3ROH + PI_3 \rightarrow 3RI + H_3PO_3$$

Les alcools étant facilement disponibles, on recourt souvent à cette réaction pour obtenir des halogénures d'alcoyle en laboratoire.

Nous avons déjà parlé des procédés de préparation des dérivés halogénés non saturés dans les paragraphes consacrés aux alcynes (v. § 37) et aux hydrocarbures diéniques (v. § 40).

La chloration thermique de l'éthylène (300 à 600 °C) conduit au chlorure de vinyle :

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \xrightarrow{300 \text{ à } 600\ ^\circ C} CH_2=CHCl+HCl$$

Lors de l'halogénation thermique des homologues éthyléniques on assiste à la substitution de l'hydrogène en position allylique. Ainsi, la chloration du propène d'après Lvov-Chéchoukov (à 500 °C environ, en phase gazeuse) conduit au chlorure d'allyle :

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ 500\ ^\circ C} CH_2=CH-CH_2-Cl$$

Cette réaction fait partie d'un procédé important pour l'industrie moderne : la synthèse du glycérol à partir des produits pétroliers (v. § 69). Cette transformation est intéressante aussi comme un exemple éclatant de la dépendance existant entre la direction empruntée par la réaction et les conditions extérieures (fig. 26). C'est en pénétrant de telles in terdépendances que le chimiste arrive à mieux contrôler les réactions chimiques.

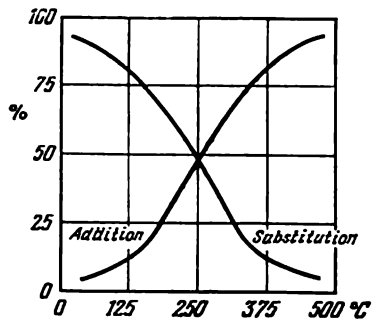


Fig. 26. Influence de la température sur la relation entre les réactions d'addition et de substitution lors de la chloration du propylène

Les procédés actuels d'obtention des dérivés chlorés ne sont pas toujours rentables : la production du chlore est exigeante en énergie, tandis que, lors de la chloration ordinaire, la moitié du chlore s'en va sous forme de chlorure d'hydrogène dont l'utilisation n'est pas encore complète.

Les procédés d'obtention des dérivés chlorés qui paraissent les plus prometteurs seront décrits dans le paragraphe 62.

§ 59. **Propriétés physiques.** Les propriétés physiques de quelques dérivés halogénés sont données dans le *Tableau 10*.

Comme le montre ce tableau, les premiers termes de la série des halogénures d'alcoyle et d'alcényle ont des points d'ébullition peu élevés. La valeur du point d'ébullition augmente avec l'encombrement des radicaux et le numéro atomique des halogènes. Les dérivés iodés ont les plus hauts points d'ébullition. La densité des homologues inférieurs est la plus élevée, atteignant son maximum dans le cas des iodures. Les chlorures aliphatiques sont moins lourds que l'eau, les bromures et les iodures étant plus lourds. La densité diminue parallèlement à l'augmentation des dimensions des radicaux.

Tableau 10

Propriétés physiques de quelques dérivés halogénés

Nom du radical	Formule	Chlorure		Bromure		Iodure	
		Eb, °C	d_4^{20}	Eb, °C	d_4^{20}	Eb, °C	d_4^{20}
Méthyle	CH_3-	−23,7	0,92	4,3	1,7	42,3	2,27
Ethyle	C_2H_5-	+13	0,9	38,4	1,43	72,3	1,93
Propyle	C_3H_7-	46,4	0,89	70,9	1,35	102	1,74
Isopropyle	$(CH_3)_2CH-$	36,5	0,86	59,5	1,32	89,4	1,70
Vinyle	$CH_2=CH-$	−14		15,8		56	
Allyle	$CH_2=CH-CH_2-$	+45,7	0,93	70		102	1,84
Phényle	C_6H_5-	132	1,10	155	1,49	189	1,83
Benzyle	$C_6H_5CH_2-$	179	1,09	198	1,43	96	1,73
Benzylidène	$C_6H_5CH\diagdown$	205	1,25				

Les dérivés halogénés sont pour la plupart des liquides incolores possédant une odeur caractéristique. Les dérivés polyiodés sont des solides colorés en jaune. Tous les dérivés halogénés sont pratiquement insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques (hydrocarbures, alcools, éther). Ils sont insolubles dans l'acide sulfurique concentré, ce qui permet de les débarrasser des impuretés alcooliques ou éthérées en agitant avec de l'acide sulfurique qui est un solvant pour les alcools et les éthers.

Certains halogénures d'alcoyle produisent un effet anesthésiant (suppriment la sensibilité à la douleur). Ainsi, on utilise le chlorure d'éthyle dans l'anesthésie locale et le chloroforme, dans l'anesthésie générale. L'iodoforme CHI_3 possède des propriétés antiseptiques.

Les dérivés des hydrocarbures aromatiques où l'halogène se trouve dans la chaîne latérale à côté du carbone lié au noyau aromatique possèdent une odeur irritante et sont toxiques. Certains de ces composés, comme le bromure de benzyle $C_6H_5CH_2Br$, ont été mis en usage au cours de la Première Guerre mondiale en qualité de lacrymogènes (substances toxiques qui déterminent la sécrétion des larmes).

§ 60. Propriétés chimiques. *Réactions de substitution nucléophile.* Dans les molécules de dérivés halogénés l'atome d'halogène est plus électronégatif que celui de carbone. La liaison carbone—halogène est polarisée :

$$\diagdown\overset{|}{C}-\overset{\delta+}{}\overset{\delta-}{X} \quad (X=Cl,\ Br,\ I)$$

En attaquant la molécule de dérivé halogéné, le réactif nucléophile forme une liaison avec le carbone à densité électronique réduite et déplace de ce fait l'atome d'halogène qui se détache de la molécule. Les réactions de ce type sont dites *de substitution nucléophile* et désignées par *SN*.

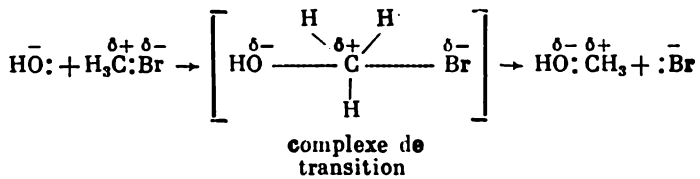
Les réactions de substitution nucléophile peuvent recouvrir deux mécanismes réactionnels différents, conventionnellement désignés par SN_2 et SN_1. Les indices montrent la *molécularité* de la réaction: nombre de particules participant à la réaction au stade qui détermine sa vitesse.

Une *réaction bimoléculaire de substitution nucléophile* (SN_2) peut être écrite comme suit:

$$\overset{-}{Y}: + \overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{X} \rightleftharpoons \overset{\delta-}{Y}:\overset{\delta+}{R} + :\overset{-}{X}$$

Le stade déterminant de la réaction est caractérisé par l'intervention des deux réactifs, c'est pourquoi le processus est désigné par SN_2. Si les concentrations en chacun des réactifs sont comparables (aucun d'eux n'étant en trop grand excès), la vitesse de la réaction SN_2 est fonction de la concentration en deux réactifs.

La réaction bimoléculaire d'hydrolyse des halogénures d'alcoyle ne présente qu'un seul stade avec la formation d'un *complexe de transition* (*état de transition*). L'exemple type d'une telle réaction est l'hydrolyse du bromure de méthyle:



complexe de transition

L'ion hydroxyle (groupe entrant) n'attaque le carbone que du côté opposé à l'atome de brome (groupe sortant). L'approche de l'ion hydroxyle en direction du carbone, l'éloignement du brome et sa transformation en ion brome se produisent simultanément. Dans le complexe de transition la charge négative se trouve répartie entre les nucléophiles entrant et sortant.

Pour que la réaction suive le mécanisme SN_2, il faut que le nucléophile puisse facilement s'approcher de la molécule. La réaction est plus aisée dans le cas des halogénures d'alcoyle primaires à chaîne carbonée droite. Le squelette ramifié d'une molécule complexe empêche le nucléophile d'approcher. La vitesse de la réaction SN_2 va décroissant dans la série suivante:

$$CH_3X > CH_3CH_2X > (CH_3)_2CHX > (CH_3)_3CX$$

La *réaction monomoléculaire de substitution nucléophile* (SN_1) est un processus ionique en deux stades. Généralement, elle suit le mécanisme ci-après:

1er stade: ionisation du réactif et formation d'un carbocation (ion carbonium):

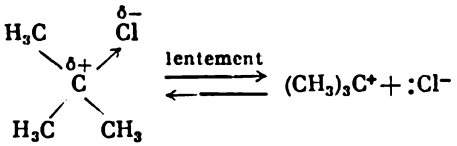
$$\overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{X} \rightleftarrows \overset{+}{R} + :\overset{-}{X}$$

2e stade: interaction du carbocation et de la particule nucléophile:

$$\overset{+}{R} + :\overset{-}{Y} \rightarrow \overset{\delta+}{R}:\overset{\delta-}{Y}$$

La vitesse de réaction dépend de la concentration en un seul des réactifs. Elle est déterminée par la dissociation et la formation du carbocation. Examinons ce processus en nous servant de l'exemple du chlorure de *tert*-butyle.

Le premier stade est l'ionisation du chlorure de *tert*-butyle et la formation du carbocation *tert*-butyle:



Le second stade est la réaction entre le carbocation et l'ion hydroxyle:

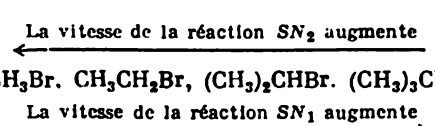
$$(CH_3)_3\overset{+}{C} + :\overset{-}{O}H \xrightarrow{\text{rapidement}} (CH_3)_3COH$$

D'après la règle générale, la vitesse d'un processus à plusieurs stades est déterminée par le stade le moins rapide (premier stade dans notre cas).

La présence de plusieurs alcoyles sur le carbone a pour conséquence la stabilisation du carbocation, ce qui favorise le mécanisme SN_1. De telles réactions sont caractéristiques des halogénures d'alcoyle tertiaires.

Les halogénures d'alcoyle secondaires peuvent emprunter, suivant les conditions de la réaction, soit le mécanisme SN_1 soit le mécanisme SN_2.

La vitesse des réactions SN_2 et SN_1 varie suivant les directions indiquées ci-dessous pour une série de bromures d'alcoyle:



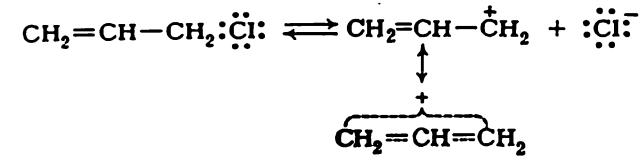
C'est le solvant qui sert de réactif dans beaucoup de réactions de substitution nucléophile: l'eau (hydrolyse), l'alcool (alcoolyse), l'acide acétique (acétolyse), l'ammoniac (ammonolyse).

Influence du radical hydrocarbure sur les propriétés de l'halogène des dérivés halogénés. Le mécanisme emprunté par la réaction de substitution nucléophile et l'aptitude réactionnelle des dérivés halogénés sont fonction de la nature de l'halogène et de celle du radical hydrocarbure lié à l'halogène, de la nature du réactif, du solvant et des conditions de la réaction: température, catalyseur, etc.

L'aptitude réactionnelle des différents types d'halogénures d'alcoyle a été examinée plus haut.

Le comportement des halogénures de cycloalcoyle ressemble à celui des halogénures d'alcoyle secondaires. Ils empruntent le plus souvent la voie SN_1, mais la vitesse de réaction dépend aussi de la taille du cycle. Alors que les cycles composés de 5 carbones et plus sont favorables à cette réaction, les dérivés du cyclopropane se comportent comme un halogénure de vinyle.

Chez les dérivés halogénés insaturés les propriétés de l'halogène subissent l'influence de la disposition réciproque de l'halogène et de la double liaison. L'halogène est plus actif que dans les composés saturés s'il se trouve en position allylique par rapport à la double liaison, comme c'est le cas du chlorure d'allyle $CH_2=CH-CH_2Cl$. Cela s'explique par une plus grande stabilité de l'ion carbonium due à la *conjugaison*:

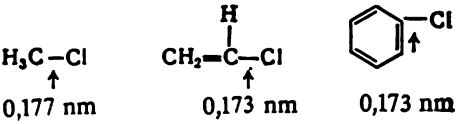


Voilà pourquoi le chlorure d'allyle est plus favorable à la réaction SN_1 que les halogénures d'alcoyle.

Les composés comme le chlorure de benzyle $C_6H_5CH_2Cl$ ou le triphénylchlorométhane $(C_6H_5)_3CCl$ sont également favorables à la formation des carbocations stabilisés par conjugaison et leurs réactions de substitution SN_1 sont donc plus aisées que dans le cas des autres halogénures saturés. Si l'halogène est séparé de la double liaison ou du noyau benzénique par deux ou plusieurs carbones, son activité devient comparable à l'activité de l'halogène d'un halogénure d'alcoyle.

Les composés dans lesquels l'halogène est porté par un des carbones de la double liaison (comme dans l'halogénure de vinyle) sont peu actifs. La liaison carbone—halogène est dans ce cas plus courte qu'une liaison ordinaire. Il en est de même pour les composés aroma-

tiques où l'halogène est porté par un carbone du noyau :



L'atome d'halogène de ces composés utilise ses électrons libres pour entrer en conjugaison avec les électrons π de la double liaison ou avec le sextet aromatique. La liaison C—X devient alors « partiellement double » : moins longue et plus chargée en énergie qu'une liaison simple. Ainsi, la plus fidèle représentation de la structure du chlorure de vinyle est celle qui fait appel à deux formules limites ou à une formule mésomère :

$$CH_2=CH-Cl \longleftrightarrow \bar{C}H_2-CH=\overset{+}{Cl}$$

$$ou\ CH_2=CH-\ddot{Cl}:$$

En atténuant la polarité de la liaison C—Cl, la conjugaison défavorise les réactions de substitution nucléophile. Les conditions de l'hydrolyse de quelques halogénures, données ci-dessous, caractérisent la mobilité de l'halogène dans ces composés :

	Hydrolyse
Chlorures d'alcoyle, chlorures de cycloalcoyle	Par solution aqueuse d'alcali (bouillissage)
Chlorure d'allyle, chlorures de benzyle	Par excès d'eau (bouillissage)
Triphénylchlorométhane	Par eau (à froid)

Les composés du type chlorure de vinyle $CH_2=CHCl$ et chlorobenzène C_6H_5Cl ne sont pas hydrolysables dans ces conditions, car leur halogène n'est pas « saponifiable ». Dans des conditions plus rigoureuses ces composés peuvent néanmoins entrer en réaction de substitution nucléophile.

La réactivité des composés possédant un même radical croît dans l'ordre :

$$RCl < RBr < RI$$

La substitution nucléophile d'un halogène s'accompagne souvent du détachement d'un halogénure d'hydrogène avec la formation d'alcènes. Le carbocation de transition se transforme en un produit stable non par addition d'un anion, mais par détachement d'un pro-

ton par exemple:

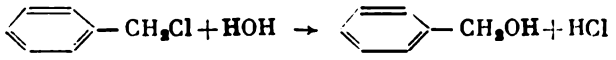
$$(CH_3)_3CCl \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^-$$

$$(CH_3)_3C^+ \xrightarrow[-H^+]{} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2$$

Les réactions d'élimination s'accélèrent en milieu très basique à température élevée.

Principales réactions des dérivés halogénés. 1° *Hydrolyse* (en milieu alcalin ou acide). L'hydrolyse des dérivés monohalogénés conduit aux alcools, par exemple:

$$RX + HOH \rightarrow ROH + HX$$



alcool benzylique

L'hydrolyse des dérivés dihalogénés dans lesquels les deux halogènes sont portés par un même carbone, aboutit à des aldéhydes ou des cétones (v. § 83) et celle des dérivés trihalogénés analogues, à des acides (v. § 92). Les dérivés polyhalogénés dont les halogènes se trouvent sur des carbones différents, donnent par hydrolyse des alcools polyatomiques:

$$ClCH_2-CH_2Cl + 2HOH \rightarrow HOCH_2-CH_2OH + 2HCl$$

éthylèneglycol

2° *Echange de l'halogène avec un groupe alcoxy* OR: réaction avec les alcoolates de métaux alcalins qui conduit aux éthers:

$$CH_3-CH_2Br + NaOCH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_3 + NaBr$$

3° *Echange de l'halogène avec le nitrile*: formation de nitriles par réaction avec le cyanure de potassium. La chaîne carbonée s'en trouve rallongée (v. § 115):

$$CH_3-CH_2I + KCN \rightarrow CH_3-CH_2-CN + KI$$

propionitrile

Certaines réactions de substitution nucléophile sur les dérivés halogénés peuvent également engendrer des composés nitrés RNO_2 (v. § 121), amines RNH_2 (v. § 125), thiols RSH (v. § 117), etc.

Parmi les autres réactions des dérivés halogénés on peut citer comme les plus importantes l'élimination de l'halogénure d'hydrogène mentionnée plus haut et qui conduit aux oléfines et aux acétylènes; la synthèse d'homologues du benzène par alcoylation d'après Friedel-Crafts; la synthèse de paraffines (réaction de Wurtz).

Les halogénures d'aryle sont capables des réactions de substitution électrophile caractéristiques des hydrocarbures aromatiques. Etant orienteur *ortho-para*, l'halogène désactive le noyau (v. § 129).

La réaction de formation des composés organomagnésiens tient une place à part (v. § 135). Elle peut avoir lieu avec pratiquement tous les dérivés halogénés, indépendamment de la nature du radical organique :

$$RI + Mg \xrightarrow{\text{éther}} RMgI$$

Les dérivés halogénés résistent assez bien à l'action des oxydants. Les réducteurs les transforment en hydrocarbures, par exemple :

$$C_8H_{17}I + HI \rightarrow C_8H_{18} + I_2$$

§ 61. Produits organochlorés dans l'industrie. Les dérivés halogénés sont particulièrement réactifs. On peut dire qu'ils se trouvent à un carrefour animé de la chimie organique : beaucoup de chemins y mènent et en partent. L'activité chimique des dérivés halogénés est notamment mise à profit pour réaliser des synthèses industrielles variées. Parmi les halogènes, le chlore, réactif relativement peu cher, est pratiquement le seul à être utilisé (les composés organofluorés constituent un domaine particulier qui sera examiné à part). A l'échelle mondiale, le chlore est consommé pour la production des produits organochlorés à raison de quelques dizaines de millions de tonnes par an. Les principaux produits organochlorés obtenus industriellement sont les suivants :

Hydrocarbure initial	Produit principal
Méthane	Chlorure de méthyle, chlorure de méthylène, chloroforme, tétrachlorure de carbone
Ethane	Chlorure d'éthyle
Butane	Hexachlorobutadiène
Alcanes C_9 à C_{25}	Produits chlorés entrant dans la composition de quelques lubrifiants, fluides réfrigérants ; plastifiants
Ethylène	Dichloréthane, chlorure de vinyle
Propylène	Chlorure d'allyle
Butadiène	Dichlorobutènes
Acétylène	Tétrachloréthane, trichloréthylène, chlorure de vinyle, chloroprène
Benzène	Mono et dichlorobenzènes, hexachlorocyclohexane
Toluène	Chlorure de benzyle, chlorure de benzylidène, chlorure de benzényle

C'est le *chlorure de vinyle* (dont on prépare le polychlorure de vinyle) qui est produit en quantités les plus considérables. Nous allons nous servir de l'exemple de cette production pour voir les problèmes auxquels se heurte l'industrie de la synthèse organique et les solutions qu'elle a trouvées.

La synthèse du chlorure de vinyle part soit de l'acétylène soit de l'éthylène :

$$HC \equiv CH \xrightarrow{+HCl} CH_2=CH-Cl$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{Cl_2} ClCH_2-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{} CH_2=CHCl$$

Le premier procédé ne comporte qu'une seul stade et ne laisse pas de déchets : les deux substances de départ s'incorporent entièrement au produit final. Cela est un grand avantage, car la protection de l'environnement est devenue aujourd'hui une préoccupation universelle. Mais ce procédé n'est pas tellement rentable, l'acétylène étant une matière première à prix de revient élevé.

Le second procédé part d'une autre matière première, moins coûteuse — l'éthylène — mais là le chlore (réactif pas tout à fait bon marché!) n'est utilisé qu'à moitié : le reste est perdu avec les déchets inutilisables.

Le procédé a été sensiblement amélioré lorsqu'on a trouvé le moyen de transformer le dichloréthane en chlorure de vinyle en l'absence d'alcali. La réaction est réalisée par pyrolyse (sous l'effet de hautes températures) :

$$Cl-CH_2-CH_2-Cl \xrightarrow{400 \text{ à } 500\,^\circ C} CH_2=CH-Cl+HCl$$

Encore un procédé perfectionné est celui de chloration oxydative : on prend comme réactifs le chlorure d'hydrogène et l'oxygène de l'air. La catalyse est assurée par le chlorure cuivrique qui agit par « transfert de chlore » : il participe d'abord à la chloration de l'éthylène pour retrouver ensuite la forme de chlorure cuivrique sous l'action de l oxygène et du chlorure d'hydrogène :

$$2CuCl_2 + CH_2=CH_2 \rightarrow 2CuCl + ClCH_2-CH_2Cl$$

$$2CuCl + 1/2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Ayant combiné les procédés décrits ci-dessus, on a abouti finalement à l'obtention industrielle du chlorure de vinyle par la voie suivante :

$$CH_2=CH_2+Cl_2 \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-Cl$$

$$CH_2=CH_2+2HCl+{}^1/_2O_2 \rightarrow ClCH_2-CH_2Cl+H_2O$$

$$2ClCH_2-CH_2Cl \rightarrow 2CH_2=CHCl+2HCl$$

$$2CH_2=CH_2+Cl_2+{}^1/_2O_2 \rightarrow 2CH_2=CHCl+H_2O$$

L'équation définitive s'obtient par sommation des trois précédentes. Le nouveau procédé représente donc une combinaison des procédés de chloration ordinaire et oxydative ainsi que de déshydrochloruration thermique du dichloréthane. La matière première utilisée (éthylène) est peu coûteuse, tout le chlore s'incorpore au

produit final, les déchets sont, en principe, absents (la restriction « en principe » est ici substantielle, car des déchets peuvent quand même apparaître au cours de processus secondaires). Un grand désavantage de ce procédé est le fait de présenter plusieurs stades, d'où l'intérêt d'un autre nouveau procédé de préparation du chlorure de vinyle qui part de l'éthane (encore moins cher que l'éthylène), tandis que la chloration, la chloration oxydative et la déshydrochloruration sont conduites dans un même réacteur.

La chloration oxydative du méthane conduit au tétrachlorure de carbone :

$$2CH_4 + 4Cl_2 + O_2 \rightarrow 2CCl_4 + 2H_2O$$

Le *tétrachlorure de carbone* (*tétrachlorométhane*) CCl_4 est un liquide incolore (Eb = 76,5 °C, $d_4^{20} = 1,59$). Bon solvant du caoutchouc, des graisses, des huiles, des résines, etc. Incombustible, il est utilisé dans les extincteurs de laboratoire, de bibliothèque, etc. Mais le phosgène que ces appareils dégagent en fonctionnant les rend dangereux en locaux fermés. Le tétrachlorure de carbone est également employé comme solvant industriel, pour le nettoyage chimique des vêtements et dans différentes synthèses.

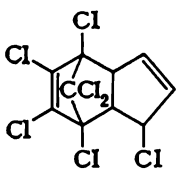
Il est préparé à partir du sulfure de carbone et du chlore :

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow{SbCl_5\ ;\ 70\ °C} CCl_4 + S_2Cl_2$$

Un autre procédé industriel, plus récent, est la chloration oxydative du méthane :

$$2CH_4 + 4Cl_2 + O_2 \rightarrow 2CCl_4 + 2H_2O$$

Des *dérivés polychlorés* s'emploient en agriculture comme insecticides. Ainsi, l'*heptachlore* (I) est appliqué contre le charançon de la betterave et l'*hexachlorobutadiène* (II) contre les parasites de la vigne :



I

$Cl_2C{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$

II

Jusqu'à une époque récente, tous les pays du monde ont fait un large usage de l'insecticide *DDT* (*dichloro-4,4'diphényltrichloréthane*). Actuellement, son emploi, ainsi que celui des autres insecticides organochlorés, est de plus en plus limité en raison de leur trop grande stabilité : utilisés imprudemment, ils peuvent être nocifs pour les insectes utiles, les animaux et l'homme.

§ 62. **Dérivés fluorés.** Les dérivés fluorés des hydrocarbures diffèrent des autres dérivés halogénés par leurs propriétés et procédés d'obtention.

Procédés d'obtention. La fluoration directe des hydrocarbures est impossible à réaliser, car ces derniers s'enflamment au contact de l'atmosphère de fluor. La réaction, hautement exothermique, peut donner lieu à une explosion. L'énergie dégagée en grande quantité est partiellement consommée pour rompre les liaisons carbone—carbone et le corps organique est détruit.

Malgré ces difficultés, il existe un grand nombre de procédés de synthèse des dérivés fluorés: leurs propriétés particulières rendent ces substances précieuses pour l'industrie moderne. Les dérivés fluorés sont donc obtenus à l'aide des procédés principaux suivants.

1° *Fluoration catalytique des hydrocarbures.* On fait passer un mélange d'hydrocarbures en phase vapeur et d'azote à travers une couche de trifluorure de cobalt à température élevée:

$$R-H+2CoF_3 \xrightarrow{300\ °C} R-F+2CoF_2+HF$$

Pour récupérer le trifluorure de cobalt, le difluorure de cobalt résultant de cette réaction est soumis à la fluoration:

$$2CoF_2 \xrightarrow{F_2\ ;\ 250\ °C} 2CoF_3$$

Par ce procédé on arrive à remplacer tous les hydrogènes d'un hydrocarbure en obtenant un *perfluoro-hydrocarbure* (*fluorocarbone*). Le préfixe *per* veut dire que tous les atomes d'hydrogène sont remplacés: CF_4 perfluorométhane, C_2F_6 perfluoréthane, etc.

2° La *fluoration « par jet »* est un procédé perfectionné. Un brûleur, muni de deux orifices d'admission de gaz, est alimenté par un orifice en fluor et, par l'autre, en un composé organique dilué par un gaz rare. On assiste alors à une combustion « douce » donnant des composés fluorosubstitués qui gardent le même squelette carboné.

3° *Action du fluorure d'hydrogène sur les alcènes*:

$$CH_2=CH_2 + HF \rightarrow CH_3—CH_2F$$

4° Un procédé largement répandu est l'obtention d'un mélange de fluorochloroalcanes par action du fluorure d'hydrogène ou du trifluorure d'antimoine en présence de pentachlorure d'antimoine $SbCl_5$ (*réaction de Swarts*):

$$CCl_4 + 2HF \rightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$

$$3CCl_4 + 2SbF_3 \rightarrow 3CF_2Cl_2 + 2SbCl_3$$

Le trifluorure d'antimoine est ensuite régénéré par action du fluorure d'hydrogène sur le trichlorure d'antimoine formé.

Si, il y a une cinquantaine d'années, on ne connaissait que quelques fluorocarbones, aujourd'hui les composés organofluorés se

comptent par milliers et cette branche de la chimie présente un développement accéléré.

Propriétés des dérivés fluorés. Les fluorocarbones bouillent à une température plus basse et sont plus volatils que les alcanes correspondants. Ainsi, le point d'ébullition du *n*-heptane est de 98 °C et celui du perfluoroheptane, de 82 °C. Les atomes de fluor exercent un effet stabilisant sur les autres halogènes de la molécule: l'atome de chlore du dichlorodifluorométhane n'est pas hydrolysable.

Les fluorocarbones ne brûlent pas, sont thermostables (jusqu'à 400 °C) et possèdent une grande résistance chimique aux acides et aux alcalis. Les atomes de fluor entourent le carbone des composés fluorés d'une barrière qui protège efficacement le squelette carboné contre l'action de différents réactifs.

Le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, les fluorocarbones résistent bien aux oxydants. Le sodium métallique fondu ne les décompose qu'à partir de 400 °C. La stabilité chimique des perfluorocarbones macromoléculaires est comparable à celle des métaux nobles, lui étant même supérieure.

Quelques dérivés fluorés et leurs applications. Le *dichlorodifluorométhane* (*Fréon-12*) CF_2Cl_2 est un gaz incolore (Eb = —30 °C). Couramment employé comme agent frigorigène dans les installations frigorifiques industrielles, les réfrigérateurs domestiques et dans les installations de climatisation. De plus, le Fréon-12 est largement utilisé, en sa qualité de solvant très volatil, pour obtenir des aérosols. Actuellement, pesticides, vernis, peintures etc., sont de plus en plus souvent pulvérisés sous forme d'aérosols.

Le *bromotrifluorométhane*, le *dibromodifluorométhane*, le *dibromo-1,2 tétrafluoréthane* s'emploient dans les extincteurs des avions à réaction, pour éteindre les propergols liquides. Ils sont moins toxiques que CCl_4.

Le *tétrafluoréthylène* $CF_2=CF_2$ est un gaz incolore (Eb = —78 °C, F = —142 °C). Il est préparé industriellement à partir du chloroforme et du fluorure d'hydrogène, le chlorodifluorométhane obtenu initialement étant pyrolysé entre 700 et 1000 °C:

$$CHCl_3 + 2HF \rightarrow CHF_2Cl + 2HCl$$
$$2CHF_2Cl \rightarrow CF_2=CF_2 + 2HCl$$

En présence de peroxydes le tétrafluoréthylène se polymérise aisément en *polytétrafluoréthylène* (*fluoroplaste-4* commercialisé sous le nom de *Téflon*).

Le *trifluorochloréthylène* $CF_2=CFCl$ est un gaz incolore (Eb = = —27 °C), obtenu par déchloration du trichlorotrifluoréthane:

$$CF_2Cl-CFCl_2 \xrightarrow{Zn} CF_2=CFCl+ZnCl_2$$

Ce produit sert de base à la préparation du polymère dit *fluoroplaste-3*.

§ 63. Effet inductif. En étudiant la structure et les propriétés des composés organiques ou des groupes fonctionnels, il est important de tenir compte de l'interaction des atomes à l'intérieur de la molécule.

C'est Alexandre Boutlérov qui émit le premier (en 1861) l'hypothèse de l'existence d'une interaction faisant intervenir non seulement les atomes directement liés entre eux, mais aussi ceux qui ne le sont pas. Ces idées furent développées par son disciple Vladimir Markovnikov (1869) qui, de plus, vint à la conclusion que l'interinfluence des éléments étant d'autant plus faible qu'ils étaient plus éloignés l'un de l'autre dans le chaîne des atomes liés. La théorie électronique (C. K. Ingold) a approfondi ces idées.

Lorsqu'une liaison σ se forme entre deux atomes à électronégativité différente, la densité électronique se déplace, à l'intérieur de la molécule, en direction de l'atome plus électronégatif. Alors, la molécule se polarise et des charges partielles apparaissent (v. § 11). Ainsi, par exemple, la densité électronique de la molécule de chlorure de méthyle est déplacée vers le chlore, ce qui peut être exprimé conventionnellement à l'aide des formules:

$$H_3C \dashrightarrow Cl \quad \text{ou} \quad \overset{\delta+}{C}H_3-\overset{\delta-}{Cl}$$

Si le chlore est lié à un carbone d'une chaîne saturée (comme dans le chloropropane), la densité électronique se déplace encore plus loin le long des liaisons σ reliant les carbones:

$$\overset{3}{H_3C} \rightarrow \overset{2}{C}H_2 \rightarrow \overset{1}{C}H_2 \rightarrow Cl$$

L'atome C-1 qui manque d'électrons attire ceux de l'atome C-2 qui, à son tour, attire ceux de l'atome C-3. Mais l'influence du chlore sur C-1 est supérieure à celle de C-1 sur C-2, la dernière étant à son tour plus forte que l'influence de C-2 sur C-3; ainsi, la part de la charge partielle (δ^+) qui caractérise la déficience en électrons va décroissant:

$$\overset{\delta'''+}{C}H_3-\overset{\delta''+}{C}H_2-\overset{\delta'+}{C}H_2-Cl \qquad \delta' > \delta'' > \delta'''$$

Le déplacement de la densité électronique le long des liaisons σ d'une molécule est appelé *polarisation inductive* ou *effet inductif* (*effet I*). Cet effet traduit la tendance des atomes ou leurs groupements à se séparer de leurs électrons ou à en accepter. Le déplacement inductif de la densité électronique s'effectue unilatéralement le long de la chaîne saturée (déplacement d'électrons σ), sans qu'il y ait transfert d'électrons de la couche électronique d'un atome dans celle d'un autre.

Si la densité électronique se déplace en direction du substituant (chlore par exemple), un tel substituant est dit *accepteur d'électrons*

et l'éffet qu'il produit, *effet négatif* désigné par $-I$. Si, par contre, l'effet du groupe fait croître la densité électronique sur le carbone voisin, c'est-à-dire si le groupe repousse les électrons (méthyle par exemple), un tel substituant est dit *donneur d'électrons*, son effet étant *positif* et désigné par $+I$.

Un exemple caractéristique de l'effet $-I$ est l'influence de l'halogène sur l'acidité des acides carboxyliques halogénosubstitués (v. § 140).

CHAPITRE X

COMPOSÉS HYDROXYLÉS ET LEURS DÉRIVÉS

Les produits de la substitution de l'hydrogène des hydrocarbures par un hydroxyle sont appelés *alcools*. Leur formule générale est R—OH

Les dérivés hydroxylés des hydrocarbures aromatiques sont dits *alcools aromatiques* si l'hydroxyle se trouve sur une chaîne latérale, et *phénols* si l'hydroxyle est lié à un carbone du noyau.

Suivant la nature du radical hydrocarbure, les alcools aliphatiques peuvent être *saturés* ou *insaturés*. D'après le nombre d'hydroxyles dans la molécule on distingue :

alcools monoatomiques

$CH_3—CH_2OH$	$CH_2=CH—CH_2OH$	$C_6H_5—CH_2OH$
alcool éthylique	alcool allylique	alcool benzylique

alcools diatomiques

$HOCH_2—CH_2OH$	$CH_3—CHOH—CH_2OH$
éthylène-glycol	propylène-glycol

alcools triatomiques

$HOCH_2—CHOH—CH_2OH$

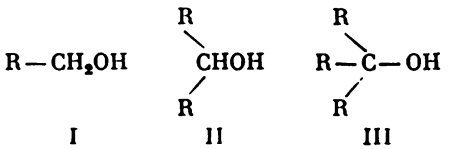
glycérol (glycérine)

Un carbone ne peut retenir solidement qu'un seul hydroxyle ; un hydroxyle ne peut se trouver sur un carbone porteur d'une liaison multiple ; mais ces règles ne sont pas sans exception.

ALCOOLS MONOATOMIQUES

§ 64. Isomérie. Nomenclature. L'*isomérie* des alcools est déterminée par la structure du radical (isomérie du squelette carboné) et par la position de l'hydroxyle (isomérie de position). Suivant la position de l'hydroxyle qui peut être porté par un carbone primaire, secondaire ou tertiaire, on distingue les alcools *primaires* (I), *secon-*

daires (II) et *tertiaires* (III):

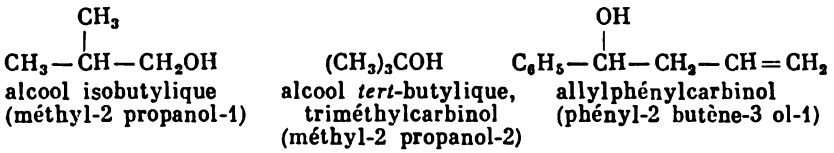


I II III

On fait largement usage de la *nomenclature rationnelle* des alcools. Leurs noms sont alors dérivés des radicaux hydrocarbures correspondants en combinaison avec le mot « alcool ». Ce procédé est commode dans le cas des radicaux peu compliqués: alcool méthylique CH_3OH, alcool isopropylique $CH_3—CHOH—CH_3$. Les alcools d'une structure plus complexe peuvent être considérés comme dérivés de l'alcool méthylique, appelé aussi *carbinol* (*nomenclature carbinolique*).

D'après la *nomenclature substitutive* actuelle on ajoute au nom de l'hydrocarbure la désinence *ol* et le chiffre indiquant l'atome de carbone qui porte l'hydroxyle. Ce carbone est obligatoirement inclu dans la chaîne principale et détermine le début de la numérotation.

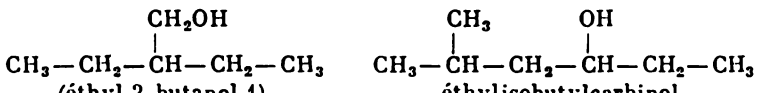
On trouvera ci-dessous quelques exemples où, à côté des noms triviaux et des noms dérivés du carbinol, sont présentés (entre parenthèses) les noms de la nomenclature substitutive:



alcool isobutylique (méthyl-2 propanol-1)

alcool *tert*-butylique, triméthylcarbinol (méthyl-2 propanol-2)

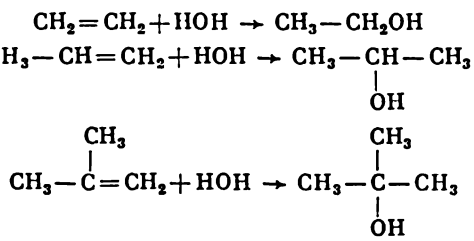
allylphénylcarbinol (phényl-2 butène-3 ol-1)



(éthyl-2 butanol-1)

éthylisobutylcarbinol (méthyl-5 hexanol-3)

§ 65. Obtention des alcools. 1° *Hydratation des oléfines* en milieu acide. C'est un procédé de grand intérêt industriel, car il permet d'obtenir des alcools à partir des gaz de crackage. L'éthylène donne un alcool primaire (l'alcool éthylique), alors que les autres oléfines ne produisent que des alcools secondaires ou tertiaires. L'addition suit la règle de Markovnikov:



L'industrie se sert de l'*hydratation directe*: un mélange d'oléfine et de vapeur d'eau est mis en contact avec un catalyseur phosphaté (v. § 32).

2° Un autre procédé industriel important est la *transformation enzymatique* des hydrates de carbone (v. § 68) qui conduit, parallèlement au produit principal — l'alcool éthylique—, aux alcools C_3 à C_5 et à d'autres produits.

3° *Hydrolyse des dérivés halogénés*:

$$RX + HOH \rightarrow ROH + HX$$

Cette réaction a été décrite en détail dans le paragraphe 60.

Ce procédé est important pour produire des alcools à partir d'hydrocarbures. L'hydrolyse d'un mélange de chloropentanes isomères (obtenus par chloration de l'isopentane) conduit à un mélange d'alcools pentyliques isomères dont on peut isoler par distillation l'isomère à point d'ébullition maximal, pentanol-1. Le mélange d'alcools pentyliques est utilisé comme solvant.

4° *Réduction des composés carbonylés.* La réduction des aldéhydes conduit aux alcools primaires et celle des cétones, aux alcools secondaires:

$$\underset{\text{aldéhyde acétique}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H} + 2H \rightarrow \underset{\text{alcool éthylique}}{CH_3-CH_2OH}$$

$$\underset{\text{acétone}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3} + 2H \rightarrow \underset{\text{alcool isopropylique}}{CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3}$$

Il existe également d'autres procédés courants de préparation des alcools: synthèses à partir des aldéhydes ou des cétones à l'aide de composés organomagnésiens et à partir des amines primaires par action de l'acide nitreux. Ces procédés seront décrits plus loin.

§ 66. Propriétés physiques. Associations alcooliques. Liaison hydrogène. Les termes inférieurs et moyens de la série des monoalcools saturés (C_1 à C_{11}) sont des liquides à point d'ébullition croissant avec l'encombrement de la molécule.

Les alcools supérieurs à partir de C_{12} sont des solides. Les alcools isostructuraux bouillent à une plus basse température que les alcools à structure normale. Les termes inférieurs de la série possèdent une odeur caractéristique d'alcool et une saveur brûlante. Les alcools moyens (C_4 à C_6) ont une odeur fétide, alors que les supérieurs sont inodores. La densité des alcools est normalement inférieure à l'unité. Seuls quelques alcools aromatiques présentent une densité supérieure. Les trois premiers termes de la série des alcools saturés sont miscibles

à l'eau en toutes proportions, la solubilité diminuant à mesure que le radical se complique. Comme les hydrocarbures, les alcools supérieurs sont pratiquement insolubles dans l'eau. Les constantes physiques de quelques alcools sont rassemblées dans le *Tableau 11*.

Tableau 11

Propriétés physiques de quelques alcools

Alcool	Formule	F. °C	Eb. °C	Densité relative, d_4^{20}
méthylique	CH_3OH	—98	64,7	0,79
éthylique	$CH_3—CH_2OH$	—117	78,3	0,79
propylique	$CH_3—CH_2—CH_2OH$	—127	97,2	0,80
isopropylique	$CH_3—CHOH—CH_3$	—88,5	82,2	0,78
allylique	$CH_2=CH—CH_2OH$		96,7	0,85
décylique	$CH_3—(CH_2)_8—CH_2OH$	6	228	0,80
cyclohexanol	$C_6H_{11}OH$	25,5	161,5	0,96
benzylique	$C_6H_5—CH_2OH$		205	1,04
β-phényléthylique	$C_6H_5—CH_2—CH_2OH$		220	1,02

Les points d'ébullition des alcools sont supérieurs à ceux des autres composés à masse moléculaire voisine:

	Masse moléculaire	Eb, °C
$CH_3—CH_3$	30	—88,6
CH_3Cl	50,5	—24,2
CH_3NH_2	31	—6,7
CH_3SH	48	+7,6
CH_3OH	32	+64,7

Cela les fait ressembler à l'eau qui bout à une température beaucoup plus haute que ne lui permet sa masse moléculaire (le sulfure d'hydrogène H_2S, analogue de l'eau, bout à —60 °C).

Pareillement aux molécules d'eau, les molécules d'alcools à l'état solide et liquide *sont associées* entre elles, la masse moléculaire s'en trouvant considérablement augmentée et la volatilité, diminuée en conséquence. Le passage à l'état gazeux détruit ces associations. Le phénomène d'association est expliqué par l'existence, entre les molécules, de liaison hydrogène.

La liaison hydrogène est un type de liaison particulier qui fait intervenir l'hydrogène des groupes fonctionnels comme —OH, —COOH, $—NH_2$ et des atomes électronégatifs (O, N, F, etc.) qui possèdent des paires d'électrons libres. L'hydrogène à charge positive partielle, provenant d'un groupe fonctionnel, entre en interaction

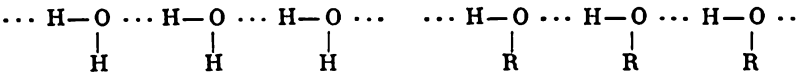
électrostatique avec un atome X à charge négative partielle, provenant d'un autre groupe fonctionnel. Plus la charge positive de l'hydrogène est grande, plus la formation de la liaison hydrogène (pont hydrogène) est facile. Ce type de liaison est d'habitude représenté par trois points:

$$\cdots H{-}X \cdots H{-}X \cdots H{-}X \cdots$$

La formation d'une telle liaison est conditionnée non seulement par l'électronégativité, mais aussi par les dimensions de l'atome. Ainsi, bien que les électronégativités de l'azote et du chlore soient proches (~3), la petite taille de l'atome d'azote et sa plus grande concentration en charge lui permettent de s'approcher du noyau de l'hydrogène plus près que ne le peut l'atome de chlore dont le rayon atomique est supérieur à celui de l'azote. Le chlore est donc moins porté que l'azote à former une liaison hydrogène.

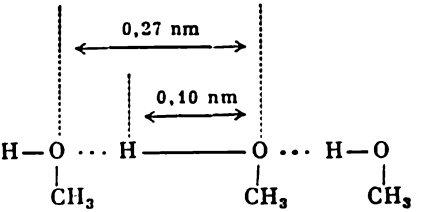
Les hydrogènes des molécules apolaires et des radicaux hydrocarbures ne forment pas la liaison de ce type.

La liaison O—H de l'hydroxyle étant polarisée, il existe une interaction intermoléculaire de l'hydrogène porteur d'une charge positive partielle et de l'oxygène qui porte une charge négative partielle:



association des molécules d'eau — association des molécules d'alcool

L'énergie de formation d'une liaison hydrogène ne dépasse pas d'habitude 20 à 30 kJ/mole, alors que l'énergie moyenne d'une liaison covalente varie entre 330 et 460 kJ/mole. La distance séparant les oxygènes de deux molécules d'alcool (ou d'eau) en état d'association est égale à 0,27 nm, alors que la distance moyenne entre les molécules de substances non associées à l'état liquide est de 0,34 nm. L'hydrogène est plus proche de l'oxygène avec lequel il forme la liaison covalente:



Lorsqu'un alcool est dissous dans l'eau, ses molécules forment de nouvelles liaisons hydrogène avec celles de l'eau.

Moins la chaîne carbonée d'un alcool est ramifiée, moins le carbone portant l'hydroxyle est chargé de groupes alcoyles et plus

l'association moléculaire est aisée; les alcools primaires et les alcools à structure normale ont donc les points d'ébullition maximaux. Ainsi, les points d'ébullition des alcools butyliques C_4H_9OH sont les suivants:

		Eb, °C			Eb, °C
Alcool	*n*-butylique	117,7	Alcool	*sec*-butylique	99,5
	isobutylique	107,3		*tert*-butylique	82,8

Si, dans un alcool, l'hydrogène de l'hydroxyle est remplacé par un autre atome (ou groupement d'atomes), cela se répercute immédiatement sur le point d'ébullition:

CH_3CH_2OH	CH_3CH_2Cl	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$
78,3 °C	13 °C	34,6 °C

Les exemples de la liaison hydrogène considérés plus haut concernent les liaisons intermoléculaires. Mais la liaison hydrogène peut également être intramoléculaire.

Des liaisons hydrogène stables sont formées par les acides carboxyliques (v. § 93). Leurs traces, dues à une polarité incomplète de la liaison H—C, ont été décelées dans le chloroforme $H-CCl_3$, dans l'acide cyanhydrique $H-C\equiv N$.

Les liaisons de ce type jouent un rôle de premier plan dans le cas des substances naturelles de grande importance biologique (protéines, enzymes, cellulose) et aussi dans celui des polyamides de synthèse.

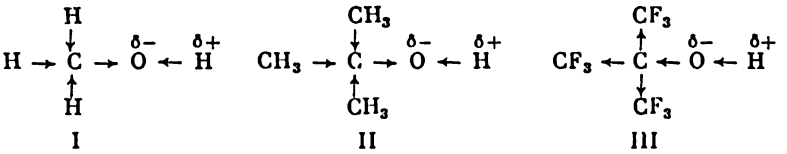
§ 67. **Propriétés chimiques des alcools.** L'*hydroxyle* — groupe fonctionnel des alcools — détermine les principales propriétés chimiques de ces composés. L'activité chimique des alcools est élevée. Grâce à leurs larges possibilités réactives et à la disponibilité des matières premières qui servent à les préparer, les alcools sont de précieux produits de départ dans la synthèse de nombreux composés aliphatiques.

Les liaisons carbone—oxygène et oxygène—hydrogène $\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$ sont polarisées, l'oxygène constituant l'extrémité négative du dipôle comme l'élément le plus électronégatif. Les atomes de carbone et d'hydrogène portent des charges positives partielles (les paramètres des liaisons sont donnés dans le *Tableau 2*, § 12).

Cette nature électronique de l'hydroxyle prédétermine son aptitude aux réactions hétérolytiques avec la rupture soit de la liaison C—O soit de la liaison O—H.

Les alcools sont des substances pratiquement neutres: ils ne colorent pas les indicateurs, n'entrent en réaction ni avec les alcalis en solution aqueuse ni avec les acides dilués. Mais il y a des réactions où les alcools manifestent quand même de très faibles propriétés d'acides ou de bases, étant donc amphotères comme l'eau.

Les *propriétés acides* des alcools sont un peu plus faibles que celles de l'eau. Les groupes alcoyles repoussent les électrons (I) et l'élimination du proton est alors moins aisée que s'il s'agissait de l'eau. Les propriétés acides des alcools tertiaires sont les moins accusées, comme le montre l'exemple du triméthylcarbinol (II). La présence d'un atome accepteur d'électrons dans le radical d'un alcool renforce ses propriétés acides. L'exemple en est donné par le dérivé perfluoré du triméthylcarbinol (III) qui possède des propriétés acides prononcées (décompose les carbonates):



I II III

L'influence exercée par les méthyles et les atomes de fluor sur l'acidité de l'hydrogène hydroxylique est un exemple de l'*effet inductif* (v. § 63).

Lorsqu'un alcool est soumis à l'action d'un métal alcalin en milieu anhydre, l'hydrogène de l'hydroxyle est éliminé et il se forme un *alcoolate*:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow \underset{\substack{\text{éthylate}\\\text{de sodium}}}{2C_2H_5ONa} + H_2$$

Les réactions des métaux alcalins avec les alcools sont moins rapides que les réactions des mêmes métaux avec l'eau.

D'autres métaux actifs peuvent également former des alcoolates (Ca, Mg, Al).

Les alcoolates ont la nature des *sels* d'un acide très faible (alcool) et d'une base. Ils sont hydrolysables en présence d'eau:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

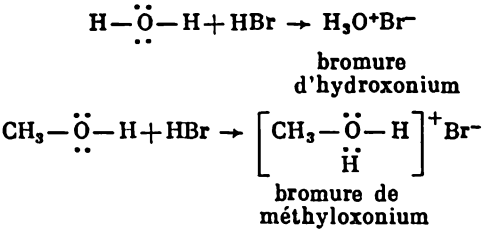
Les alcoolates de métaux alcalins ont un caractère ionique, le cation étant représenté par le métal alcalin et l'anion, par le groupe alcoxy R—O$^-$ (*anions alcoxy* ou, autrement, *ions alcoolates*):

CH_3O^-	$C_2H_5O^-$	$(CH_3)_2CHO^-$	$(CH_3)_3CO^-$
ion méthylate	ion éthylate	ion isopropylate	ion *tert*-butylate

Les solutions alcooliques d'alcoolates possèdent des propriétés basiques très prononcées. C'est pourquoi on y a souvent recours lorsqu'on a besoin d'un milieu réactionnel à forte basicité.

Les *propriétés basiques* des alcools se manifestent dans l'interaction avec les acides forts. Comme l'eau, les alcools forment dans

ce cas des *sels d'oxonium* :



Formation des éthers. Les éthers R—O—R′ résultent de l'interaction des alcoolates (des ions alcoolates plus exactement) avec les halogénures d'alcoyle :

$$R—O—Na + R'I \rightarrow R—O—R' + NaI$$

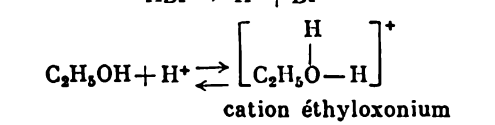
Ceci est un des principaux procédés d'obtention des éthers : réaction type de substitution nucléophile chez les dérivés halogénés. (Les éthers seront traités dans le paragraphe 76.)

Substitution de l'hydroxyle par un halogène. L'action des halogénures d'hydrogène sur les alcools est une des plus importantes réactions de substitution nucléophile :

$$ROH + HBr \rightleftharpoons RBr + H_2O$$

La réaction est réversible : hydrolysés par l'eau, les halogénures d'alcoyle se transforment en alcools. Quelles doivent donc être les conditions pour que l'équilibre se déplace vers la droite (formation du dérivé halogéné) ?

Comme on l'a déjà vu, l'interaction de l'alcool avec un acide fort conduit à l'apparition de l'ion alcoxonium qui se défait facilement d'une molécule d'eau (v. plus bas les réactions 1 et 2). On voit donc que le rôle de l'acide minéral consiste à fournir son proton à l'atome d'oxygène de l'alcool, ce qui favorise le détachement de l'hydroxyle :



Après, la réaction suit la voie normale de la substitution nucléophile SN_2 (alcools primaires) :

$$CH_3—CH_2—\overset{+}{O}H_2 + Br^- \rightleftharpoons CH_3—CH_2—Br + H_2O \qquad (1)$$

ou SN_1 (alcools tertiaires) :

première phase

$$(CH_3)_3C—\overset{+}{O}H_2 \xrightleftharpoons{\text{lentement}} (CH_3)_3C^+ + H_2O \qquad (2)$$

seconde phase

$$(CH_3)_3C^+ + Br^- \xrightarrow{\text{rapidement}} (CH_3)_3C-Br$$

Formation des esters. La formation des esters par interaction avec les acides est une réaction caractéristique des alcools. Les esters sont des dérivés des alcools dans lesquels l'hydroxyle est remplacé par un reste acide. Cette réaction est appelée *estérification*. Elle est réversible, les esters étant hydrolysables par l'eau qui se dégage lors de leur formation.

Esters d'acides minéraux. L'action de l'acide sulfurique concentré a pour effet la formation des esters de l'acide sulfurique, acides ou neutres. Les *alcoylsulfates acides* (*acides alcoylsulfuriques*) résultent de l'action de H_2SO_4 sur un alcool (le mécanisme de la réaction est pareil à celui de la préparation des halogénures d'alcoyle):

$$CH_3CH_2OH + HOSO_3H \rightleftarrows [CH_3CH_2-\overset{+}{O}H_2 + {}^-OSO_3H] \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \underset{\text{acide éthylsulfurique}}{CH_3CH_2-OSO_3H} + H_2O$$

Les esters neutres sont obtenus par plusieurs procédés. Ainsi, l'action de l'anhydride sulfurique sur le méthanol conduit au *sulfate de diméthyle*:

$$2CH_3OH + 2SO_3 \rightarrow (CH_3O)_2SO_2 + H_2O$$

Le sulfate de diméthyle est indispensable en tant que réactif dans les réactions de méthylation: c'est ainsi que l'on prépare, par exemple, les éthers méthyliques (v. § 76).

L'action de l'acide nitrique concentré sur les alcools conduit à ses esters (*nitrates*):

$$C_2H_5OH + HONO_2 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{nitrate}\\ \text{d'éthyle}}}{C_2H_5ONO_2} + H_2O$$

Cette réaction est difficile à réaliser dans la pratique du fait de l'action oxydante de l'acide nitrique. Les nitrates sont explosibles.

Esters d'acides carboxyliques. La réaction des alcools avec les acides carboxyliques s'accélère en présence d'un acide minéral en faible quantité (pour plus de précision v. § 109):

$$CH_3-C(=O)-OH + HOC_2H_5 \rightleftarrows \underset{\substack{\text{acétate}\\ \text{d'éthyle}}}{CH_3-C(=O)-OC_2H_5} + H_2O$$

Déshydratation des alcools. Parfois les alcools peuvent perdre une molécule d'eau. Cette eau peut en être éliminée par action des acides

sulfurique ou phosphorique concentrés. Les alcools tertiaires sont les plus aptes à la déshydratation, tandis que les primaires le sont le moins. Une illustration de ce qui vient d'être énoncé est fournie par les conditions de la déshydratation des alcools butyliques:

Alcool	*n*-butylique	H_2SO_4 à 75 %, 170 °C
	sec-butylique	H_2SO_4 à 60 %, 100 °C
	tert-butylique	H_2SO_4 à 20 %, 90 °C

On peut également déshydrater un alcool en faisant passer sa vapeur sur un catalyseur solide réchauffé (silicagel, kaolin, oxyde d'aluminium, oxyde de thorium).

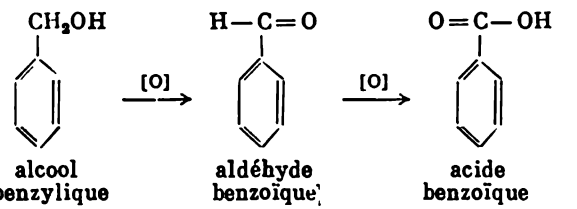
Il y a deux voies différentes que la réaction peut emprunter en fonction de ses conditions. Dans les conditions rigoureuses (à haute température) chaque molécule d'alcool perd une molécule d'eau, formant une molécule d'oléfine (*déshydratation intramoléculaire*). A plus basse température une molécule d'eau se détache de deux molécules d'alcool et il se forme un éther (*déshydratation intermoléculaire*):

$$\underset{\text{éthylène}}{CH_2=CH_2} \xrightarrow[\text{ou bien } H_2SO_4 ;\ 170\ °C]{Al_2O_3 ;\ 350\ °C} CH_3-CH_2OH \xrightarrow[\text{ou bien } H_2SO_4 ;\ 140°\ C]{Al_2O_3 ;\ 250\ °C} \underset{\substack{\text{éther}\\ \text{éthylique}}}{(CH_3CH_2)_2O}$$

Oxydation des alcools. Les alcools s'oxydent plus aisément que les hydrocarbures; c'est le carbone portant l'hydroxyle qui est oxydé en premier. Les alcools primaires et secondaires sont plus faciles à oxyder que les tertiaires, ce qui s'explique par la présence d'hydrogène sur le carbone porteur de l'hydroxyle.

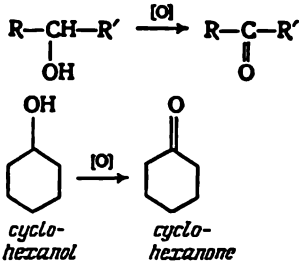
La nature de l'alcool ainsi que les conditions de la réaction déterminent la nature des produits qui résultent de l'oxydation. Un *alcool primaire* donne d'abord un aldéhyde et ensuite un acide à même nombre de carbones:

$$\underset{\substack{\text{alcool}\\ \text{propylique}}}{CH_3-CH_2-CH_2OH} \xrightarrow{[O]} \underset{\substack{\text{aldéhyde}\\ \text{propionique}}}{CH_3-CH_2-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup H}} \xrightarrow{[O]} \underset{\substack{\text{acide}\\ \text{propionique}}}{CH_3-CH_2-C\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup OH}}$$



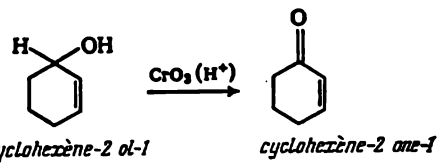
alcool benzylique — aldéhyde benzoïque — acide benzoïque

Un *alcool secondaire* donne une cétone :



Les *alcools tertiaires* sont plus résistants à l'oxydation, mais l'action des oxydants forts peut aboutir à la rupture d'une liaison C—C et à la formation de cétones et d'acides à moindre nombre de carbones que dans la molécule d'alcool initial.

En laboratoire, le mélange chromique constitue le meilleur oxydant des alcools primaires et secondaires qui les transforme en aldéhydes ou cétones. On s'en sert également pour oxyder les alcools insaturés en préservant leur double liaison, car ce réactif n'agit que lentement sur cette dernière :



La combustion des alcools conduit au dioxyde de carbone et à l'eau :

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$

Déshydrogénation catalytique des alcools. La transformation d'un alcool en aldéhyde ou cétone est possible également par déshydrogénation : on fait passer la vapeur d'alcool sur un catalyseur métallique (cuivre ou argent) à 300 °C sans ajouter un oxydant. Un exemple type d'une telle déshydrogénation est la transformation de l'alcool éthylique en aldéhyde acétique :

$$CH_3-CH_2OH \xrightarrow{Cu,\ 300\ °C} CH_3-C\overset{O}{\underset{H}{<}} + H_2$$

La réaction est endothermique. La température optimale peut être maintenue en brûlant une partie de l'hydrogène dégagé. Dans les installations industrielles on applique le principe de courant

continu avec un oxydant bon marché — l'air — en veillant soigneusement à ce qu'il ne se produise pas une oxydation plus poussée:

$$CH_3-OH \xrightarrow[\text{catalyseur}]{1/2\,O_2\,;} H-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

formaldéhyde

L'oxygène joue dans ce cas le rôle d'accepteur de l'hydrogène détaché sous l'action du catalyseur.

Réaction de Tchougaïev-Tsérévitinov. Cette réaction sert de base à la détermination analytique de l'« hydrogène actif » (hydrogène hydroxylique) dans les alcools. La réaction des alcools avec l'iodure de méthylmagnésium est conforme à l'équation suivante:

$$R-OH + CH_3MgI \rightarrow R-OMgI + CH_4$$

Connaissant la masse de la substance analysée et le volume de méthane dégagé, on peut déterminer le nombre d'hydroxyles d'une molécule d'alcool.

§ 68. **Monoalcools les plus courants.** De grandes quantités d'*alcool méthylique* (*méthanol*, *carbinol*) CH_3OH sont préparées industriellement à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène:

$$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$$

Cette réaction fut longtemps opérée sur oxyde de zinc ou de chrome entre 350 et 400 °C sous 300 kg/cm². Mais aujourd'hui un nouveau catalyseur (un mélange d'oxydes de zinc et de cuivre) permet de réaliser la synthèse dans des conditions plus douces (à 250 °C sous 70 kg/cm²), ce qui donne une importante économie, permettant de simplifier considérablement les appareils.

L'alcool méthylique est un produit secondaire de la distillation sèche du bois (d'où son autre nom d'*esprit de bois*). Aujourd'hui, ce procédé n'est appliqué qu'en traitement des déchets de bois.

La principale application industrielle du méthanol est la préparation de l'aldéhyde formique. On l'utilise également dans la synthèse des méthylants (chlorure de méthyle, sulfate de diméthyle), de la diméthylaniline et aussi pour obtenir l'acide acétique (v. § 95). La réaction du méthanol avec l'isobutylène conduit à l'éther méthyl-*tert*-butylique, antidétonant non toxique ajouté aux combustibles pour moteurs. L'alcool méthylique est employé comme solvant des corps organiques. Il est très toxique (quelle que soit la dose), provoque la cécité en faible quantité et entraîne la mort si la quantité absorbée est plus élevée.

L'*alcool éthylique* (*éthanol*, *méthylcarbinol*, *esprit de vin*) possède une forte odeur caractéristique et une saveur brûlante. L'alcool ordinaire (*alcool officinal*) renferme près de 4,5 % d'eau. Ce mélange azéotrope, inséparable par distillation, bout à 78,15 °C.

L'élimination de l'eau en vue d'obtenir l'alcool absolu (anhydre) est possible par voie chimique: on fait bouillir l'alcool avec de la chaux calcinée ou avec du sulfate de cuivre anhydre. Dans le procédé industriel, l'alcool officinal (rectifié) est additionné de benzène, le mélange étant ensuite soumis à la distillation. On sépare d'abord un azéotrope ternaire (alcool-eau-benzène) bouillant à 64,9 °C: c'est ainsi que toute l'eau est éliminée. Ensuite, à 68,3 °C, on procède à l'élimination complète du benzène sous forme d'azéotrope binaire alcool-benzène, après quoi l'alcool pur est isolé à son tour à 78,3 °C.

L'alcool absolu est miscible à l'essence en toutes proportions (ce qui n'est pas le cas de l'alcool officinal), cette faculté permettant de l'utiliser en tant que carburant auto. L'alcool absolu est un bon solvant de nombreux corps organiques, possède des propriétés antiseptiques, conserve les protéines.

Industriellement, il est obtenu soit par synthèse soit à partir de glucides complexes d'origine naturelle (amidon, cellulose).

Actuellement, le procédé de synthèse le plus courant est l'hydratation directe de l'éthylène (v. § 32).

Le principe du plus ancien procédé de fabrication de l'alcool — fermentation alcoolique des matières sucrées — consiste en ce que l'on soumet les glucides (dont le plus important est le glucose) à la décomposition (fermentation) en présence de microorganismes spéciaux (les levures). Le mécanisme de la fermentation est très compliqué. On peut le résumer comme suit:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$$

On peut prendre comme matières premières des baies, du raisin, de la mélasse de betterave qui renferment des matières sacchareuses à l'état libre (production des vins de raisin, de fruits, de baies) ou bien des substances amylacées: céréales, maïs, pommes de terre. L'amidon $(C_6H_{10}O_5)_x$ est d'abord hydrolysé en glucose (saccharifié) pour être soumis ensuite à la fermentation.

L'alcool pour usage industriel s'obtient aussi à partir de la cellulose qui est un polysaccharide. On hydrolyse les déchets de l'industrie de bois avec de l'acide sulfurique à 5 %, sous 10 kgf/cm^2. Les produits d'hydrolyse (c'est principalement le glucose) sont neutralisés par de la chaux (l'acide sulfurique précipitant sous forme de $CaSO_4$) et filtrés avant d'être soumis à la fermentation pour aboutir finalement à l'*alcool d'hydrolyse*:

$$\underset{\text{cellulose}}{(C_6H_{10}O_5)_x} \xrightarrow{\text{hydrolyse}} \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{fermentation}} \underset{\text{éthanol}}{C_2H_5OH}$$

Avec 1 tonne de sciure sèche on obtient la même quantité d'alcool qu'avec 1 tonne de pommes de terre ou avec 300 kg de grains.

L'alcool éthylique est un des plus importants produits utilisés dans l'industrie qui consomme près de 80 % de l'alcool produit. Dans notre pays, depuis le début des années trente l'alcool sert de matière de base pour la production du caoutchouc synthétique d'après le procédé Lébédev (v. § 41). (Actuellement la production du caoutchouc synthétique est de plus en plus réorientée vers les matières premières d'origine pétrolière.)

On connaît les applications de l'alcool en qualité de solvant d'extraction et de cristallisation; dans la production des peintures et vernis; comme désinfectant en médecine et aussi pour produire les eaux de Cologne et les parfums. L'alcool est largement consommé pour synthétiser éther, chlorure d'éthyle, esters d'acides organiques, chloroforme, iodoforme, etc. Comme on l'a déjà signalé plus haut, il est également utilisable comme combustible pour moteurs.

L'alcool à destination industrielle est dénaturé (rendu inbuvable) par addition de méthanol, de formol, de pyridine. Un tel alcool est très toxique.

Les *alcools propyliques*, *butyliques* et *amyliques* s'emploient en tant que solvants (en état libre ou sous forme d'acétates). Les esters de diacides et de monoacides supérieurs servent de plastifiants. On les fabrique à partir des matières premières fournies par l'industrie de traitement du pétrole.

Alcools gras supérieurs. Au début du XIX^{e} siècle le chimiste français Eugène Chevreul isola pour la première fois, à partir de la substance huileuse contenue dans la tête du cachalot, un alcool gras supérieur, $C_{16}H_{33}OH$, qu'il baptisa *cétylique* (du latin *cetus*, baleine). Cette substance a l'apparence d'un corps gras ($F = 50$ °C).

Suivant leur consistance et la longueur du radical, on distingue les alcools suivants: 1° C_6 à C_{12}: liquides sirupeux bouillant entre 157 et 263 °C; 2° C_{13} à C_{20}: substances onctueuses rappelant le saindoux ($F = 31$ à 66 °C) qui se rapprochent, par leurs propriétés, des hydrocarbures; 3° C_{21} à C_{40}: corps solides ($F = 69$ à 95 °C).

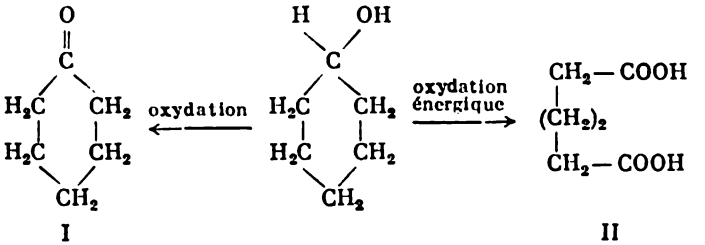
C'est l'huile de baleine qui demeura la source principale des alcools gras supérieurs jusqu'à la fin des années 1940. Aujourd'hui, de grandes quantités de ces alcools sont produites par procédés synthétiques. Leur production mondiale s'élève annuellement à 1 million de tonnes environ. Les matières premières sont d'origine pétrolière. Un des procédés de leur synthèse est la réduction des acides gras supérieurs obtenus par oxydation de la paraffine. Les alcools secondaires de ce type sont obtenus à l'aide de l'oxydation directe des *n*-paraffines par l'oxygène en présence d'acide borique. Les *n*-alcools primaires C_6 à C_{20} s'obtiennent par polymérisation de l'éthylène d'après Ziegler suivie d'oxydation et d'hydrolyse (v. § 136).

Les alcools gras supérieurs sont appliqués comme tensio-actifs: antiévaporants (protection des pièces d'eau), moussants (flottation

des minerais), etc. Ils sont de bons solvants. Leurs diéthers sont de bons plastifiants et lubrifiants pour moteurs d'aviation, utilisables entre —50 et +200 °C. Une grande quantité d'alcools gras supérieurs est consommée pour la production des détergents complètement dégradables par traitement biochimique des eaux d'égout et qui ne polluent donc pas les cours d'eau naturels. Ces alcools servent de base à la production des sels d'ammonium quaternaire qui désinfectent (stérilisent) l'eau y étant ajoutés en doses microscopiques: cela est d'une grande importance pour l'industrie alimentaire, lorsqu'il s'agit de transformer la viande, le poisson, les fruits et les légumes, de rincer les appareils, etc.

Le *cyclohexanol* $C_6H_{11}OH$ est, à température normale, un corps cristallin (F = 25.5 °C) d'odeur camphrée. Industriellement on l'obtient par hydrogénation catalytique du phénol (v. § 72).

L'oxydation du cyclohexanol conduit, suivant les conditions, à la cyclohexanone (I) ou à l'acide adipique (II) utilisés pour fabriquer les fibres synthétiques Capron et Nylon (v. §§ 86 et 188):



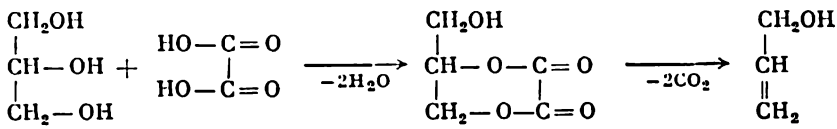
I II

L'*alcool allylique* (*propénol*) $CH_2=CH-CH_2OH$ représente les alcools non saturés. Il est obtenu industriellement par oxydation catalytique du propylène en acroléine suivie de la réduction de cette dernière:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[Cu,\ 270\ °C]{O_2} CH_2=CH-CHO \xrightarrow{[H]} CH_2=CH-CH_2OH$$

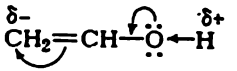
L'alcool allylique sert d'intermédiaire dans la synthèse du glycérol (v. § 69).

En laboratoire, on le prépare, au contraire, à partir du glycérol qui est chauffé en présence d'acide oxalique:



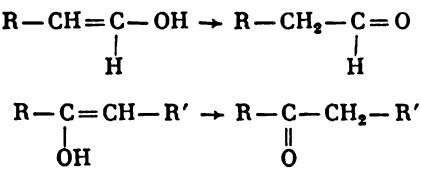
Les alcools insaturés du type alcool vinylique $CH_2=CHOH$, où l'hydroxyle est porté par un carbone participant à la double liaison (dits *énols*), sont instables à l'état libre, comme le préconise la règle

d'Eltékov. L'instabilité de l'alcool vinylique est due au fait que les paires électroniques libres de l'oxygène entrent en conjugaison avec les électrons π de la double liaison :



L'hydrogène hydroxylique dont la charge positive s'en trouve accrue, se détache facilement sous la forme d'un proton qui va s'additionner au carbone du groupe CH_2, ce carbone présentant un excédent de densité électronique.

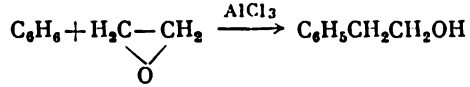
A l'instant même de leur formation ces alcools s'isomérisent en composés carbonylés — aldéhydes ou cétones :



Les éthers et les esters de ces alcools sont stables et trouvent des applications industrielles. Les éthers s'obtiennent par réaction des alcools avec l'acétylène (v. § 76) et les esters, par réaction des acides carboxyliques avec l'acétylène (v. § 109).

L'*alcool benzylique* (*phénylcarbinol*) $C_6H_5—CH_2OH$ est le plus simple alcool aromatique que l'on trouve comme tel ou sous forme de ses esters dans les essences de jasmin et d'autres fleurs. On l'utilise en parfumerie. Il est préparé par hydrolyse du chlorure de benzyle ainsi que par réduction de l'aldéhyde benzoïque.

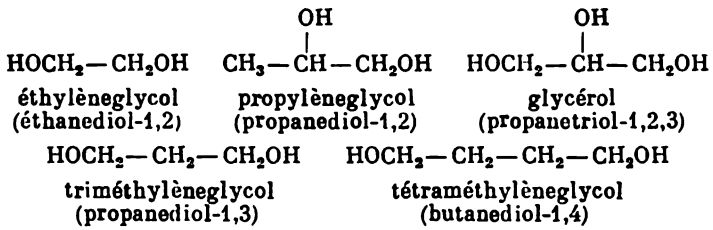
L'*alcool* β-*phényléthylique* (*phényléthanol*) $C_6H_5—CH_2—CH_2OH$ est le principal constituant de l'essence de rose. Utilisé en parfumerie. Synthétisé industriellement à partir de l'oxyde d'éthylène et du benzène :



POLYALCOOLS OU POLYOLS

§ 69. Nomenclature. Propriétés physiques. Quelques représentants. Les alcools diatomiques sont appelés *glycols* ou *diols*; les alcools triatomiques, *glycérols* ou *triols*. La position des hydroxyles est

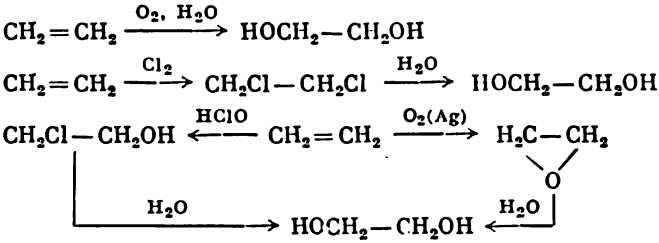
indiquée à l'aide de chiffres:



Les polyols présentent une bonne solubilité dans l'eau, mais sont peu solubles dans les solvants organiques. Leurs points d'ébullition sont élevés.

Les procédés de préparation des glycols sont analogues à ceux des monoalcools.

Ethylèneglycol ou *éthanediol*. Le plus important parmi les diols, l'éthylèneglycol est un liquide incolore bouillant à 197 °C, $d_4^{20} = 1{,}11$, miscible à l'eau en toutes proportions. Il existe plusieurs procédés industriels de sa préparation à partir de l'éthylène:



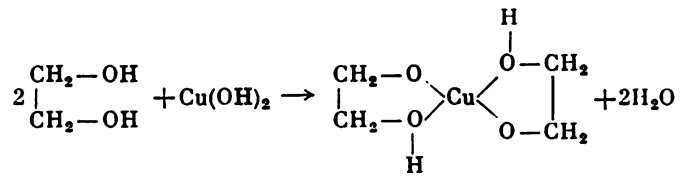
Il y a encore un procédé qui a de l'avenir: il part du gaz à l'eau 250 °C, 2000 kg/cm², catalyseur):

$$2CO + 3H_2 \rightarrow HO—CH_2—CH_2—OH$$

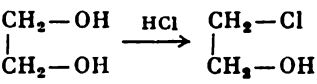
Les propriétés chimiques de l'éthylèneglycol et des polyols en général ressemblent à celles des monoalcools. Les diols peuvent engendrer deux séries de composés, suivant qu'un seul ou les deux hydroxyles participent à la réaction.

Pareillement aux monoalcools, les glycols ne colorent pas les indicateurs, mais l'acidité de l'éthylèneglycol est un peu plus accusée que celle de l'éthanol. Généralement, l'acidité croît avec le nombre d'hydroxyles. Les *glycolates* se forment non seulement sous l'action des métaux alcalins mais aussi par celle des hydroxydes de métaux lourds. Ainsi, la réaction de l'éthylèneglycol avec l'hydroxyde cuivrique fraîchement précipité conduit au glycolate de cuivre

(de couleur bleue). La formation des glycolates de métaux lourds est facile en raison non seulement de l'acidité relativement élevée de l'éthylèneglycol mais aussi grâce à la bonne stabilité de ces glycolates qui sont en fait des composés chélatés :



Les hydroxyles de l'éthylèneglycol peuvent être remplacés par un halogène. L'action du chlorure ou du bromure d'hydrogène a pour effet la substitution d'un seul hydroxyle, ce qui donne une *halohydrine* :



glycol éthylène-chlorhydrine

La substitution du second hydroxyle est moins aisée, n'étant possible que sous l'action de PCl_5 ou $SOCl_2$. L'éthylèneglycol sert à obtenir des polymères.

Cet alcool peut former des éthers aussi bien que des esters, dont certains ont trouvé une application industrielle, tel le *méthylcellosolve* $CH_3OCH_2CH_2OH$, liquide bouillant à 125 °C, employé comme solvant.

La solution aqueuse à 50 % d'éthylèneglycol est utilisée en tant que fluide réfrigérant pour moteurs d'auto qui ne gèle pas en hiver : antigel (point de congélation : —34 °C).

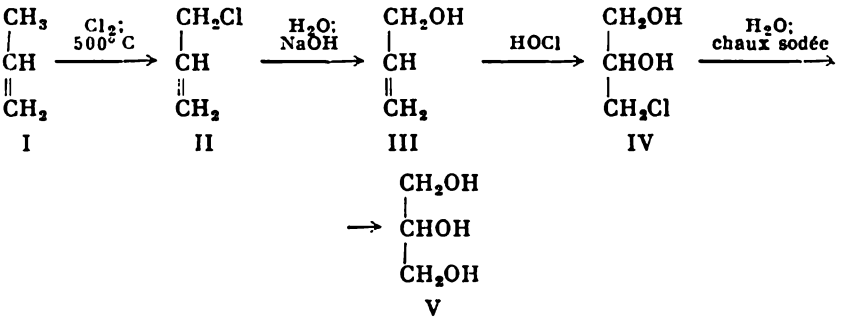
Le *glycérol* ou *propanetriol*-1,2,3 (appelé également dans le commerce *glycérine*) est le plus important des triols. Dans les conditions normales, c'est un liquide visqueux, très hygroscopique, de saveur douceâtre (F = 17 °C ; Eb = 290 °C, $d_4^{20} = 1{,}26$), soluble dans l'eau en toutes proportions.

Le glycérol entre dans la composition des graisses et d'autres substances formant les tissus animaux.

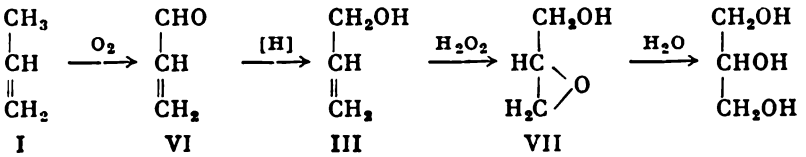
Le plus ancien procédé industriel de la préparation du glycérol est la saponification des graisses et des huiles (v. § 112). Un autre procédé, plus récent et plus répandu actuellement, part du propylène qui est un produit de traitement du pétrole. Les modes de transformation du propylène en glycérol peuvent être différents.

Par chloration thermique du propylène (I) on arrive au chlorure d'allyle (II) qui est hydrolysé en alcool allylique (III). Sous l'action de l'acide hypochloreux ($Cl_2 + H_2O$) l'alcool allylique est transformé en chloro-3 propanediol-1,2 (IV), le dernier étant hydrolysé

en glycérol (V) :



Un procédé plus avantageux est l'oxydation du propylène par l'oxygène de l'air (catalyseur Cu, 370 °C) en acroléine (VI) qui est réduite ensuite en alcool allylique (III). L'action du peroxyde d'hydrogène sur l'alcool allylique (III) conduit à l'alcool épihydrique (*glycidol*) (VII), l'hydrolyse duquel donne le glycérol :



L'action directe du peroxyde d'hydrogène sur l'acroléine conduit à l'aldéhyde glycérique qui est catalytiquement hydrogéné en glycérol :

$$CH_2=CH-CHO \xrightarrow{H_2O_2} CH_2OH-CHOH-CHO \xrightarrow{H_2/Ni} \rightarrow CH_2OH-CHOH-CH_2OH$$

Un autre procédé récent est la préparation du glycérol à partir du gaz à l'eau (gazogène) par chauffage sous pression en présence de catalyseur :

$$3CO + 4H_2 \rightarrow HO-CH_2-CHOH-CH_2-OH$$

La saponification des graisses alimentaires perd peu à peu sa valeur en tant que procédé de fabrication du glycérol.

Par ses propriétés le glycérol est à peu près identique à l'éthylèneglycol : il forme facilement les *glycérates* avec les hydroxydes de métaux lourds ; ses hydroxyles sont remplaçables par un halogène ; il peut engendrer des éthers et des esters. L'ester obtenu en combinant le glycérol et l'acide nitrique est improprement appelé *nitro-*

glycérine (trinitrine) :

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} \xrightarrow[H_2SO_4]{HONO\ et} \begin{array}{l} CH_2-ONO_2 \\ | \\ CH-ONO_2 \\ | \\ CH_2-ONO_2 \end{array}$$

A température ordinaire, c'est un liquide (F = 13 °C) sensible aux chocs et très explosif.

La décomposition de la nitroglycérine est une réaction fortement exothermique (3000 °C) qui dégage une grande quantité de gaz :

$$4\begin{array}{l} CH_2-ONO_2 \\ | \\ CH-ONO_2 \\ | \\ CH_2-ONO_2 \end{array} \longrightarrow 12CO_2+6N_2+10H_2O+O_2$$

Normalement, pour plus de stabilité et de sécurité, on empreigne de nitroglycérine une masse poreuse (terre à diatomées, farine de bois, etc.) et on en prépare des *dynamites*, dont on fait usage dans le génie militaire et minier.

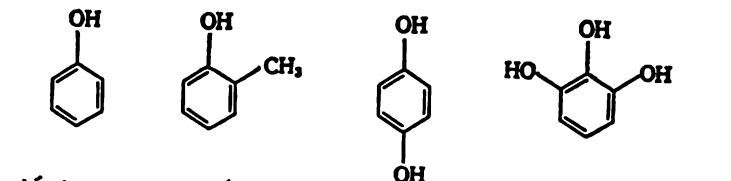
La condensation du glycérol et du diacide phtalique conduit aux composés macromoléculaires : résines glycérophtaliques (v. § 190).

Grâce à son hygroscopicité le glycérol est utilisé comme adoucissant dans la fabrication de produits pharmaceutiques et cosmétiques, ainsi que dans l'industrie du cuir et dans l'industrie textile. L'industrie alimentaire s'en sert pour édulcorer les liqueurs, etc.

PHÉNOLS ET NAPHTOLS

§ 70. Phénols. Isomérie. Propriétés physiques. Les *phénols* sont des composés aromatiques hydroxylés dans la molécule desquels, à la différence des alcools aromatiques, l'hydroxyle est directement fixé sur un carbone du noyau. La formule générale des phénols est Ar—OH où Ar est un radical aromatique.

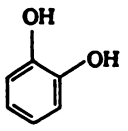
Il existe des phénols mono, di et polyatomiques suivant le nombre de groupes OH :



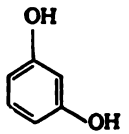
phénol (hydroxybenzène) — *o-crésol (hydroxy-2 toluène)* — *hydroquinol ou hydroquinone (dihydroxy-1,4 benzène)* — *pyrogallol (trihydroxy-1,2,3 benzène)*

L'isomérie des phénols est conditionnée par la position de l'hydroxyle.

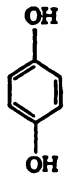
Comme les autres composés aromatiques disubstitués, les diphénols sont connus sous forme de trois isomères, *ortho*, *méta* et *para*, qui portent les noms triviaux suivants :



isomère ortho
pyrocatéchol
(dihydroxy-1, 2 benzène)
F = 105 °C



isomère méta
résorcinol
(dihydroxy-1, 3 benzène)
F = 110 °C



isomère para
hydroquinol
(dihydroxy-1, 4 benzène)
F = 171 °C

Les phénols sont des solides cristallins ou des liquides à haut point de fusion, possédant une forte odeur caractéristique. Leur densité est voisine de l'unité. Leurs propriétés physiques subissent l'influence de l'acidité de l'hydrogène hydroxylique qui est supérieure à celle des alcools. Les liaisons hydrogène des phénols sont plus résistantes, leurs points d'ébullition plus élevés, leur hydrosolubilité meilleure que dans le cas des alcools cycliques correspondants, par exemple :

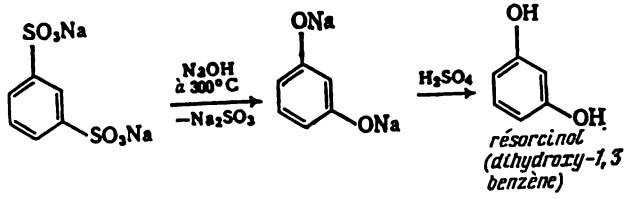
	Phénol	Cyclohexanol
Point de fusion, °C	41	25,5
Point d'ébullition, °C . . .	181	161
Solubilité dans l'eau à 20 °C, g/100 g	9,0	3,6

§ 71. Procédés d'obtention industrielle des phénols. Il y a beaucoup de phénols et de crésols (méthylphénols) dans l'huile moyenne du goudron de houille et dans le goudron végétal. On les extrait du goudron de houille sous forme de phénates par traitement avec de la lessive de soude caustique, pour précipiter ensuite par action des acides (v. § 72).

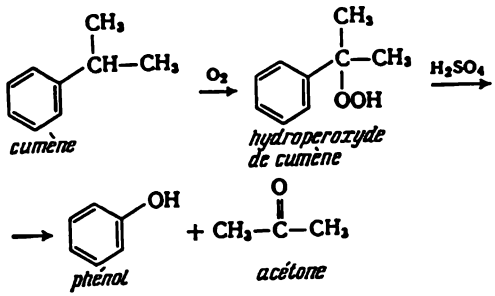
Le phénol est synthétisé comme tel à partir du benzène ou du cumène.

Un des plus anciens procédés de préparation des phénols consiste à fondre les benzènesulfonates de sodium en présence d'alcalis. Les phénates qui en résultent sont ensuite dissociés par des acides minéraux. De nos jours, ce procédé sert principalement à obtenir des

polyphénols :



Pour obtenir à l'échelle industrielle le plus simple des phénols, on emploie principalement le procédé au cumène (isopropylbenzène) $C_6H_5CH(CH_3)_2$, produit de l'alcoylation du benzène par le propylène (v. § 46). Le procédé est rentable, car il fournit, parallèlement au phénol, un autre produit de valeur, l'acétone. L'oxydation se fait par l'oxygène de l'air, l'hydroperoxyde de cumène qui en résulte étant dissocié par l'acide sulfurique :



C'est en U.R.S.S. que ce procédé a été mis au point en premier (1949). Il existe un procédé analogue permettant d'obtenir le résorcinol et l'hydroquinone à partir des diisopropylbenzènes. En laboratoire, le phénol est obtenu par hydrolyse de sels de diazonium (v. § 131).

§ 72. **Propriétés chimiques des phénols.** La structure des phénols est analogue à celle des alcools. Mais comme l'interaction de l'hydroxyle avec le noyau benzénique, auquel celui-là est directement lié, est bien forte, les phénols possèdent des propriétés spécifiques qui les distinguent des alcools aromatiques.

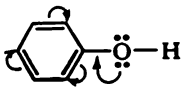
Pour voir les propriétés essentielles des phénols, considérons séparément les réactions de l'hydroxyle phénolique et celles du noyau benzénique.

Les réactions spécifiques de l'*hydroxyle phénolique* sont les suivantes.

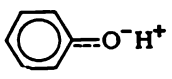
1° *Propriétés acides. Formation des phénates.* Comme les alcools, les phénols ne colorent pas les indicateurs, mais leurs propriétés acides, bien que faibles, sont plus accusées que celles des alcools et de l'eau :

$$C_6H_5OH > H_2O > C_2H_5OH$$

L'acidité plus poussée des phénols par rapport aux alcools s'explique par l'influence du noyau benzénique. La paire électronique non partagée de l'atome d'oxygène entre en conjugaison avec les électrons π du noyau benzénique (I). La densité électronique de l'atome d'oxygène se déplace alors partiellement vers la liaison O—C, ce qui fait croître la densité électronique du noyau benzénique en *ortho* et *para*. L'attraction de la paire d'électrons de la liaison O—H par l'atome d'oxygène s'en trouve amplifiée, favorisant l'apparition d'une grande charge positive sur l'hydrogène hydroxylique qui se détache alors sous la forme d'un proton (II) :



I



II

A la différence des alcools, les phénols réagissent avec les alcalis en solution aqueuse, formant des *phénates* (d'où l'ancien nom d'acide phénique ou carbolique attribué au plus simple des phénols).

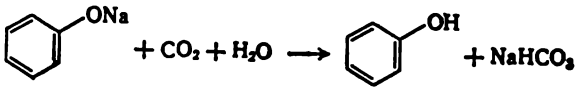
Comme tous les sels d'acides faibles et de bases fortes, les phénates sont facilement hydrolysables et leurs solutions aqueuses sont fortement alcalines :

$$Ar—OH + NaOH \rightleftharpoons \underset{\text{phénate de sodium}}{Ar—ONa} + H_2O$$

L'action des acides forts rend l'hydrolyse irréversible :

$$C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5OH + NaHSO_4$$

L'acidité des phénols peut paraître insignifiante si l'on la compare à celle des acides. Ainsi, l'acidité du phénol est 3000 fois environ moins forte que celle de l'acide carbonique. Les phénols sont donc insolubles dans les solutions aqueuses de carbures de métaux alcalins et ne peuvent dissocier les carbonates. L'action du gaz carbonique sur un phénate conduit, au contraire, au phénol libre :



L'ion phénate $C_6H_5O^-$ est une base moins forte que l'ion alcoolate, car dans ce premier la charge ionique est répartie entre tous les éléments du système conjugué.

L'acidité du phénol peut être renforcée par l'action des groupements accepteurs d'électrons liés au noyau (nitryle, halogènes, etc., v. § 122).

2° *Formation des éthers.* Dans le cas des phénols la formation des éthers est analogue à leur formation à partir des alcools. Les éthers purement aromatiques sont obtenus par réaction des phénates avec les halogénures d'aryle en présence d'un catalyseur activant l'halogène du noyau :

$$ArONa + RX \rightarrow Ar{-}O{-}R + NaX$$

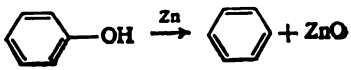
3° *Formation des esters.* Contrairement aux alcools, l'action directe des acides sur les phénols ne conduit pas aux esters. Normalement, ces derniers sont préparés par action de chlorures ou d'anhydrides d'acides :

$$C_6H_5OH + Cl{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + HCl$$

chlorure d'acétyle — acétate de phényle

4° *Echange de l'hydroxyle phénolique avec un halogène.* Cette réaction est pratiquement irréalisable, car la liaison C—O est plus stable dans les phénols que dans les alcools.

5° *Réduction.* Lorsque les phénols sont distillés en présence de poussière de zinc, l'hydroxyle est réduit, donnant lieu à l'hydrocarbure correspondant :

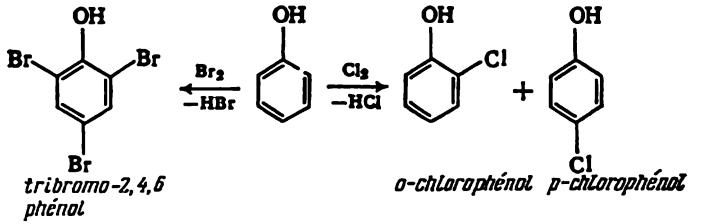


Réactions du *noyau benzénique* :

1° *Substitution électrophile.* L'hydroxyle est un des plus forts orienteurs *ortho-para* (v. § 47). Les phénols se prêtent aux réactions de substitution électrophile de l'hydrogène du noyau beaucoup plus facilement et dans des conditions beaucoup plus douces que le benzène.

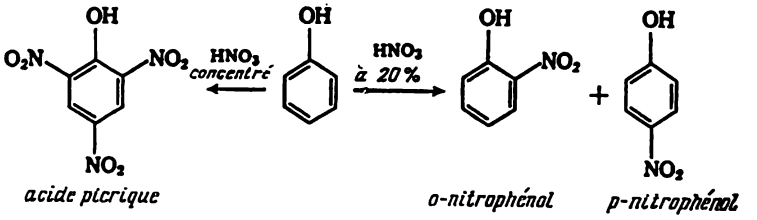
Ainsi, lorsque les phénols sont halogénés par l'eau bromée, trois hydrogènes du noyau sont remplacés par trois brômes et le tribromophénol formé est isolé sous la forme d'un précipité blanc (détermination qualitative des phénols) ; l'action du chlore conduit aux *o-* et

p-chlorophénols :

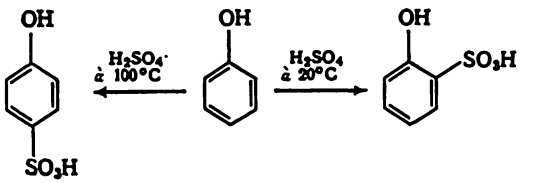


D'habitude, la réaction avec l'eau bromée ne s'arrête pas au stade du tribromo-2,4,6 phénol. Le brome étant en excès, il se forme un composé de structure tout à fait différente.

Les conditions de la *nitration* du phénol sont beaucoup plus douces que pour le benzène. L'action de l'acide nitrique dilué, à la température ambiante, conduit à un mélange de nitrophénols *ortho* et *para*. Le produit final de la nitration est le *trinitro*-2,4,6 *phénol* qu'on appelle aussi *acide picrique* :

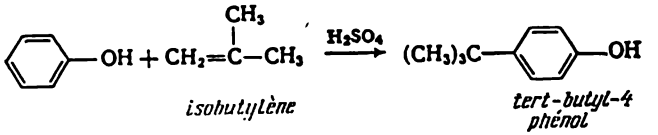


La *sulfonation* du phénol donne à température ambiante l'acide *o*-phénolsulfonique et, à température plus élevée, l'acide *p*-phénolsulfonique :

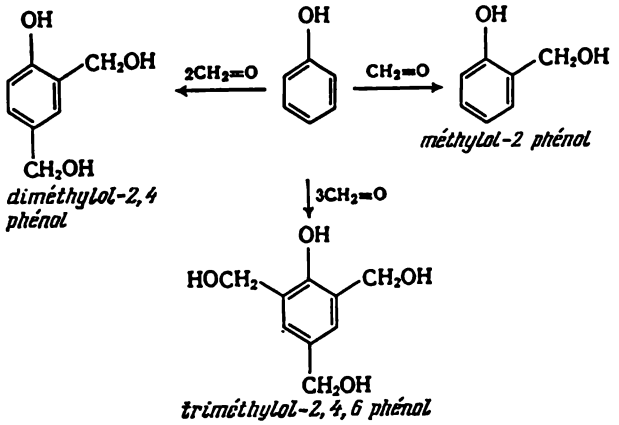


L'*alcoylation* d'après Friedel et Crafts ou bien par les alcènes ou les alcools en présence de chlorure d'aluminium, d'acide sulfurique et d'autres substances conduit, suivant les conditions, aux isomères *para* ou *ortho*. Ainsi, c'est l'isomère *para* qui se forme en présence

d'acide sulfurique :

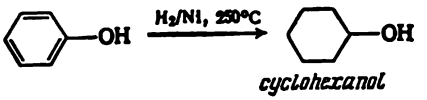


2° *Condensation* avec les aldéhydes peut avoir lieu aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, avec participation des hydrogènes en *ortho* et *para*. Une des réactions d'intérêt pratique est la condensation du phénol avec l'aldéhyde formique qui conduit aux alcools phénoliques :



La condensation plus poussée des alcools phénoliques donne les composés macromoléculaires : résines phénol-formol.

3° *Hydrogénation.* L'hydrogénation des phénols est aisée en présence de catalyseur de nickel. Elle conduit aux cyclohexanols correspondants :



Cette réaction est d'une grande importance pratique (v. § 68).

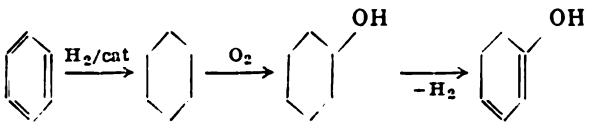
4° *Oxydation.* La présence dans les phénols de l'hydroxyle directement lié au noyau modifie très sensiblement le comportement du noyau aromatique vis-à-vis des oxydants. Les phénols s'oxydent facilement, donnant lieu à des mélanges de différents produits d'oxydation.

Le chlorure ferrique fait prendre une coloration violette au phénol, une coloration bleue aux crésols $CH_3C_6H_4OH$ et des teintes variées aux polyphénols. On utilise cette réaction pour la détermination qualitative des phénols.

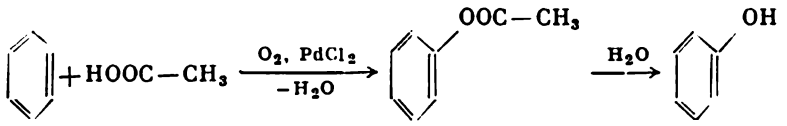
§ 73. **Quelques phénols.** Le *phénol* (*acide carbolique* ou *phénique*) C_6H_5OH est un corps cristallin incolore d'une odeur spécifique. A l'air il s'oxyde en prenant d'abord une coloration rose, brunissant ensuite, tandis que ses cristaux hygroscopiques sont sujets à la déliquescence. Le phénol est peu soluble dans l'eau froide et hautement soluble dans l'eau chaude. Il est miscible en toutes proportions à l'alcool, à l'éther et au benzène, possède des propriétés antiseptiques accusées, sa solution aqueuse servant de désinfectant. Il est toxique, peut provoquer des brûlures cutanées.

Le phénol est actuellement un des plus importants semi-produits dans le cadre de l'industrie de la synthèse organique; il sert de base à la production des résines phénol-formol, du cyclohexanol et des fibres synthétiques obtenues à partir de ce dernier (Capron, Nylon), à la synthèse de colorants, de médicaments, de l'acide salicylique, de certains herbicides, etc.

Le procédé le plus courant et le plus rentable de son obtention est celui au cumène: 85 % de la quantité produite l'est par ce procédé. Quelques procédés plus récents s'appuient sur le benzène en tant que matière première. Ainsi, on a mis au point un procédé au cyclohexanol:



Un autre procédé à bonne perspective est la condensation oxydative du benzène et de l'acide acétique en présence de chlorure de palladium (II):

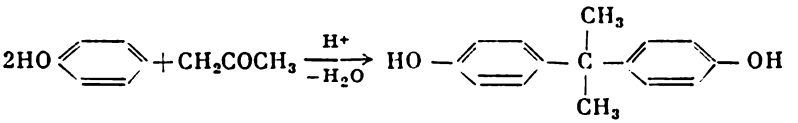


L'acétate de phényle formé est soumis à l'hydrolyse.

Le *pentachlorophénol* C_6Cl_5OH, produit de la chloration totale du phénol, est un bactéricide efficace, s'emploie pour conserver le bois, alors que son phénate sodique est utilisé comme herbicide.

La condensation du phénol avec l'acétone sur catalyseurs acides conduit au *diphénylolpropane* dont on fait usage dans la synthèse

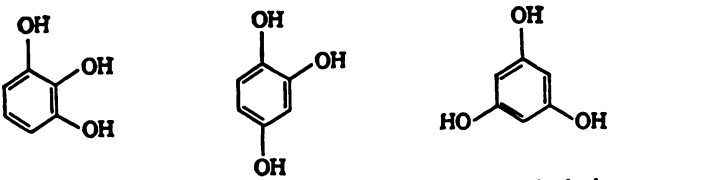
de polymères, d'antioxydants, d'herbicides :



Les *crésols* (*o-*, *m-*, *p-méthylphénols*) $CH_3C_6H_4OH$ sont tirés du goudron de houille sous forme d'un mélange dit *crésol brut*. On les utilise pour préparer des résines synthétiques et aussi dans la synthèse de colorants. Les crésols en émulsion aqueuse dans une solution savonneuse (*lysol*, *créoline*) sont des antiseptiques utilisés en médecine vétérinaire.

Les phénols di et triatomiques (*dihydroxy* et *trihydroxybenzènes*) sont des corps cristallins mieux solubles dans l'eau que les monophénols et qui prennent une teinte caractéristique en présence de chlorure ferrique.

Quelques trihydroxybenzènes sont représentés ci-dessous (pour les dihydroxybenzènes v. § 70) :

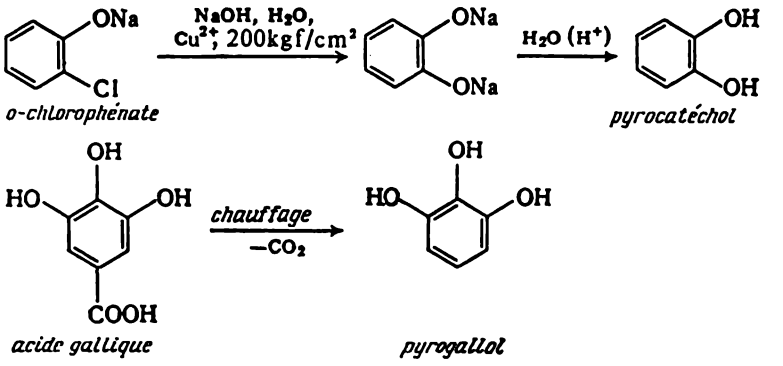


pyrogallol (trihydroxy-1,2,3 benzène) F = 133 °C

hydroxyhydroquinol (trihydroxy-1,2,4 benzène) F = 140 °C

phloroglucinol (trihydroxy-1,3,5 benzène) F = 219 °C

La préparation industrielle des di et triphénols se fait par le procédé déjà décrit de fusion alcaline des sulfonates de sodium ainsi que par certains procédés spécifiques, par exemple :



o-chlorophénate

pyrocatéchol

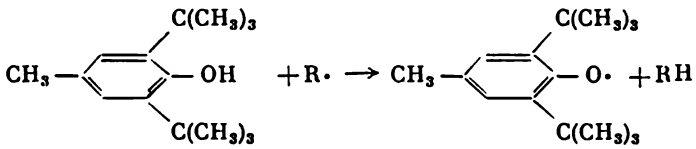
acide gallique

pyrogallol

Les polyphénols sont répandus dans la nature sous forme de leurs dérivés (matières colorantes des plantes, substances tannantes). Ils sont utilisés dans la synthèse de colorants et médicaments, pour obtenir des polymères, etc.

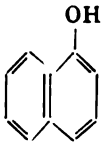
Plus il y a d'hydroxyles sur le noyau, plus son activité est élevée dans les réactions de substitution nucléophile. La présence de plusieurs hydroxyles, surtout en *ortho* et *para* l'un par rapport à l'autre, engendre une sensibilité particulière aux oxydants. De tels phénols sont très facilement oxydables, étant de bons réducteurs. Il faut surtout mentionner les bonnes propriétés réductrices de l'hydroquinone (dihydroxy-1,4 benzène) et du pyrogallol (trihydroxy-1,2,3 benzène) utilisés comme révélateurs en photographie. L'hydroquinone trouve également une autre application en tant qu'antioxydant: substance qu'on utilise pour éviter les phénomènes d'oxydation.

De nombreux alcoylphénols servent d'inhibiteurs de polymérisation ou d'oxydation, tel l'*ionol* (*méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol*) qui est capable de « capter » les radicaux:



Cette faculté de l'ionol est mise à profit pour prévenir l'oxydation des polymères et des huiles: l'ionol capte les particules radicalaires qui apparaissent comme intermédiaires de l'oxydation (v. § 81), la chaîne des processus d'oxydation étant ainsi rompue. En solution alcaline, le pyrogallol absorbe très facilement l'oxygène moléculaire (celui de l'air ou d'autres mélanges gazeux), propriété dont on se sert lors de l'analyse des mélanges gazeux en vue de doser l'oxygène.

§ 74. **Naphtols.** Parmi les dérivés hydroxylés du naphtalène il faut mentionner les α- et β-naphtols:

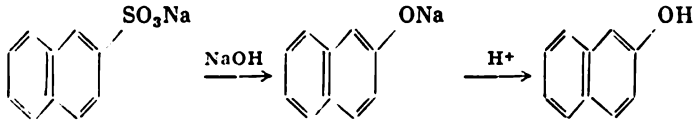


α-naphtol
(F = 96° C)
(Eb = 288° C)

β-naphtol
(F = 122 °C)
(Eb = 294 °C)

Ils possèdent les mêmes propriétés que les phénols, sont solubles en milieu alcalin, prennent une couleur en présence de chlorure ferrique $FeCl_3$ (violette pour l'α-naphtol, verte pour le β-naphtol).

Dans l'industrie on les prépare par fusion alcaline des naphtalènesulfonates de sodium correspondants :



acide β-naphtalènesulfonique — β-naphtol

Un large usage des naphtols et de leurs dérivés (surtout de leurs dérivés sulfonés) est fait dans la production des colorants azoïques.

ÉTHERS. ÉPOXYDES

§ 75. Nomenclature. Isomérie. Propriétés physiques des éthers. La molécule d'un éther renferme deux radicaux hydrocarbures liés entre eux par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène : R—O—R'.

Les radicaux peuvent être les mêmes ou différents (dans ce dernier cas les éthers sont dits *mixtes*), à chaîne ouverte, cycliques, aromatiques.

Généralement, les noms d'éthers sont construits à partir des noms de radicaux. Ainsi, $CH_3—O—C_2H_5$ éther méthyléthylique ; $CH_2=CH—O—C_2H_5$ éther vinyléthylique. Si les radicaux sont identiques, le nom est précédé du préfixe *di*, par exemple $C_6H_5—O—C_6H_5$ éther diphénylique (le préfixe est parfois omis). Parallèlement, on se sert de noms dérivés des hydrocarbures dans lesquels un atome d'hydrogène serait remplacé par un groupe *alcoxy* :

$CH_3—O—CH_2—CH_3$ méthoxyéthane — $C_6H_5—O—CH_3$ méthoxybenzène

On emploie aussi des noms triviaux : le phénate de méthyle $C_6H_5OCH_3$ s'appelle *anisol* et le phénate d'éthyle $C_6H_5OC_2H_5$, *phénétol*.

L'isomérie des éthers est fonction de la structure des radicaux

$CH_3—O—CH_2—CH_2—CH_3$ éther méthylpropylique — $CH_3—O—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$ éther méthylisopropylique

et de leur composition

$CH_3—CH_2—O—CH_2—CH_3$ éther éthylique — $CH_3=O=CH_2—CH_2—CH_3$ éther méthylpropylique

Les éthers saturés sont isomères des monoalcools saturés, par exemple $CH_3—O—CH_3$ et $CH_3—CH_2—OH$. Ils ont la même formule générale $C_nH_{2n+2}O$.

Les éthers ont des points d'ébullition moins élevés que leurs isomères alcools ou phénols, par exemple :

	Eb, °C
$CH_3—O—CH_3$	−23,7
$C_6H_5—O—CH_3$	155
CH_3CH_2OH	78,3
$CH_3C_6H_4OH$	191

Cela s'explique par le fait que les éthers ne présentent pas de liaisons hydrogène ni d'associations moléculaires, comme c'est le cas des alcools. A la différence des alcools inférieurs, les éthers ne sont pas aussi parfaitement miscibles à l'eau, bien que les premiers termes de la série soient partiellement hydrosolubles (pour l'éther éthylique la solubilité dans l'eau est de 7 %). Les éthers sont de bons solvants des corps organiques. Leur densité est inférieure à l'unité. Ils possèdent une odeur agréable.

§ 76. **Procédés d'obtention des éthers.** La préparation des éthers est possible par les réactions suivantes.

1° *Déshydratation des alcools* : le plus important procédé d'obtention industrielle des éthers (v. § 67) :

$$2R—OH \xrightarrow[\text{chauffage}]{H_2SO_4;} R—O—R + H_2O$$

On n'obtient par cette réaction que des éthers symétriques, car, en prenant deux alcools différents, on arriverait à un mélange de trois éthers difficilement séparable.

2° Le procédé de laboratoire le plus courant est la *synthèse de Williamson* : action des alcoolates sur les halogénures d'alcoyle. Ce procédé est applicable à la préparation des éthers symétriques aussi bien que des éthers asymétriques :

$$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5—O—CH_3 + NaI$$

$$C_6H_5ONa + C_2H_5Br \rightarrow C_6H_5—O—C_2H_5 + NaBr$$

Les iodures d'alcoyle peuvent bien être remplacés dans ce cas par des sulfates d'alcoyle, surtout en ce qui concerne la préparation des phénates :

$$C_6H_5ONa + (CH_3O)_2SO_2 \rightarrow C_6H_5OCH_3 + CH_3OSO_3Na$$

3° *Addition des alcools aux alcènes.* La réaction est pratiquée en milieu acide en présence de trifluorure de bore. L'addition suit la direction prescrite par le règle de Markovnikov :

$$CH_3—CH=CH_2 + HOC_2H_5 \xrightarrow{BF_3} CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—O—C_2H_5$$

éther éthylisopropylique

4° Les éthers alcoylvinyliques s'obtiennent par chauffage (150 °C) de l'acétylène avec des alcools et un alcali solide sous 15 ou 16 kgf/cm² (*réaction de Favorski-Chostakovski*, 1943) :

$$CH \equiv CH + HOCH_2-CH_3 \longrightarrow \underset{\text{éther éthylvinylique}}{CH_2=CH-O-C_2H_5}$$

Comme dans le cas de l'addition de l'eau, cette réaction est également possible en milieu alcalin en présence de sels mercuriques (Favorski, 1887).

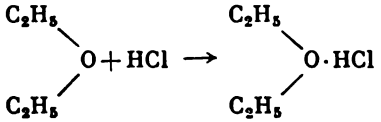
§ 77. **Propriétés chimiques des éthers.** Les éthers sont sensiblement moins réactifs que les alcools. La liaison oxygène-carbone est bien solide et difficile à rompre.

1° Une réaction caractéristique des éthers est leur *décomposition par chauffage* en présence d'iodure d'hydrogène, l'iode se fixant sur le radical inférieur :

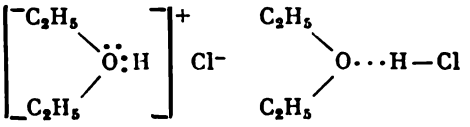
$$C_6H_5O-CH_3 + III \rightarrow C_6H_5OH + CH_3I$$

La décomposition n'est provoquée ni par les solutions aqueuses d'alcalis ni par les acides dilués.

2° Les acides forts forment avec les éthers des produits d'addition :



Ordinairement, on attribue à ces composés la structure des *sels d'oxonium* (I), bien que l'absence de conductibilité électrique soit en contradiction avec cette formule, ce qui conduit à penser que l'addition s'effectue plutôt par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène (II) :



I II

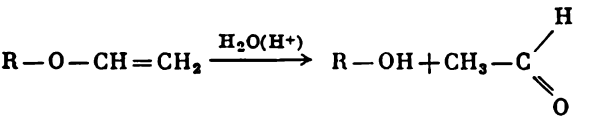
3° Les éthers sont fréquemment sujets à l'*auto-oxydation* lorsqu'ils sont stockés au contact de l'air, et particulièrement à la lumière. Le processus faisant intervenir l'oxygène moléculaire est assez lent et conduit à des hydroperoxydes :

$$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 \xrightarrow{O_2} \underset{\text{hydroperoxyde d'éther éthylique}}{CH_3-\overset{\overset{OOH}{|}}{CH}-O-CH_2-CH_3}$$

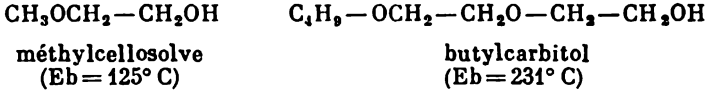
Les peroxycomposés sont explosibles, surtout si on les chauffe. Lorsque l'éther est distillé, le peroxyde non volatil s'accumule dans le résidu et peut provoquer une explosion. C'est pour cette raison que l'éther à distiller est préalablement lavé à la soude caustique ou traité avec des réducteurs (Na_2SO_3, $FeSO_4$, etc.) pour le débarasser des peroxydes.

4° Les éthers vinyliques ont tendance à se polymériser et sont d'importants semi-produits utilisés pour fabriquer des composés macromoléculaires.

5° Contrairement aux éthers saturés, les éthers vinyliques sont facilement hydrolysables en milieu acide, donnant, à la place de l'alcool vinylique instable, l'aldéhyde acétique (v. § 68):



Les éthers étant de bons solvants des substances organiques et chimiquement stables, on les emploie souvent en tant que milieu réactionnel. Cela concerne avant tout l'éther éthylique et les éthers cycliques: le tétrahydrofuranne et le dioxanne. Les éthers monoalcoylés d'éthylèneglycol (*cellosolves*) et de diéthylèneglycol (*carbitols*), à point d'ébullition élevé, sont employés pour dissoudre les éthers de cellulose:



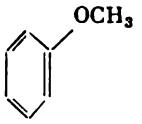
méthylcellosolve (Eb = 125° C)

butylcarbitol (Eb = 231° C)

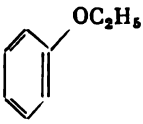
§ 78. Ethers les plus importants. L'*éther éthylique* (*éther* tout court, *éther sulfurique*, *oxyde d'éthyle*) est un liquide d'une odeur caractéristique (Eb = 34,6 °C, F = —116,3 °C; $d_4^{20} = 0{,}714$). Cette substance est facilement inflammable. Mélangées à de l'air, ses vapeurs sont explosibles; elle est sujette à l'auto-oxydation. Elle est à conserver avec soin et à manipuler avec prudence. On l'utilise comme solvant de nombreux corps organiques. Cet éther présente un effet anesthésique, c'est pourquoi on l'emploie lors des opérations chirurgicales.

Les éthers phénoliques et naphtoliques possèdent une odeur agréable qui détermine leur emploi en parfumerie. Les plus importants dans ce cas sont le *phénate de méthyle* (*anisol*) et le *phénate d'éthyle* (*phénétol*) qu'on utilise comme solvants et aussi dans la synthèse de

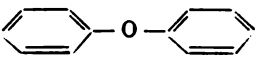
certains colorants, médicaments, etc. :



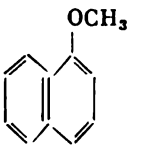
anisol
(Eb = 155° C)



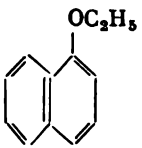
phénétol
(Eb = 172° C)



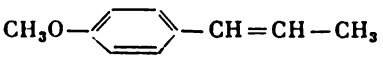
éther diphénylique
ou phénoxybenzène
(Eb = 259° C, odeur
de géranium)



néroline
(F = 72° C, Eb =
= 275° C, odeur
d'orange)



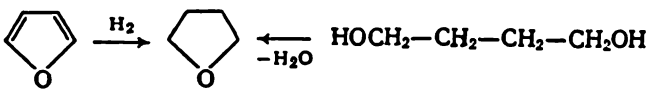
néonéroline
(F = 37° C, Eb =
= 275° C, odeur
d'acacia)



anéthol
(F = 23° C)

Les phénates à chaîne latérale insaturée sont répandus dans la nature : ainsi, on trouve l'anéthol dans l'essence d'anis et de fenouil et l'*eugénol* dans l'essence de girofle.

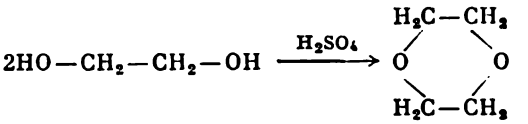
Le *tétrahydrofuranne* (*oxyde de tétraméthylène*) C_4H_8O est un éther cyclique bouillant à 66 °C, miscible à l'eau. On l'obtient par hydrogénation de l'hétérocycle pentagonal du furanne ou par déshydratation du butanediol-1,4 :



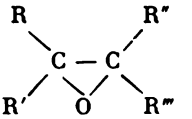
furanne — *tétra-hydrofuranne* — *butanediol-1,4*

On l'utilise souvent comme solvant en chimie organique : par exemple, lors de la réduction par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, dans les réactions de Grignard où il remplace l'éther éthylique.

Le *dioxanne* $C_4H_8O_2$ est un liquide (Eb = 101,5 °C, $d_4^{20} = 1{,}03$) miscible à l'eau, à l'éther, au benzène. Bon solvant des corps organiques et de nombreuses substances minérales. Toxique. Peut former des peroxydes explosifs au cours du stockage. Est obtenu à partir de l'éthylèneglycol par action de l'acide sulfurique :

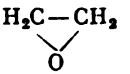


§ 79. **Epoxydes.** Les éthers cycliques avec un anneau à trois chaînons (α-oxydique) sont appelés *époxydes*. On les appelle également *oxydes d'alcènes*. Leur formule générale peut être écrite comme suit :

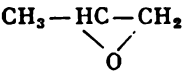


où R, R', R'' et R''' représentent l'hydrogène ou des radicaux, identiques ou non.

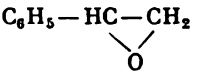
A titre d'exemple, on peut mentionner les composés ci-dessous dont les noms illustrent bien le procédé de dénomination des époxydes :



oxyde d'éthylène

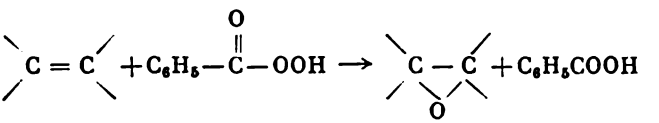


oxyde de propylène



oxyde de styrène

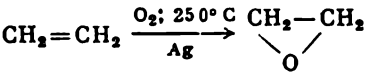
Les époxydes sont surtout obtenus à l'aide de la *réaction de Prilejaev* : action d'un acide percarboxylique (perbenzoïque, par exemple) sur une oléfine :



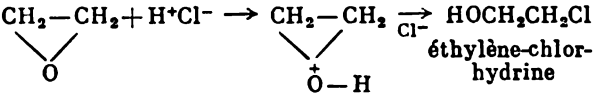
A la différence des éthers à chaîne ouverte et des éthers cycliques à grands cycles, les époxydes sont des substances très réactionnelles. Comme le cycle du cyclopropane, leur noyau à 3 chaînons est instable et se rompt facilement sous l'effet de différents réactifs. Leurs réactions caractéristiques sont celles d'addition nucléophile, en milieu acide le plus souvent. Le plus important parmi les époxydes est l'*oxyde d'éthylène* ou *époxyéthane*.

§ 80. **Oxyde d'éthylène dans l'industrie chimique.** L'*oxyde d'éthylène* ou *époxyétane* est un corps gazeux, facilement liquéfiable (Eb = 10,7 °C, d_4^{20} = 0,89), parfaitement soluble dans l'eau, avec laquelle il forme l'hydrure solide $C_2H_4O \cdot 7H_2O$ (F = 12,8 °C). Mélangé à de l'air, devient explosif. Toxique.

Industriellement, l'oxyde d'éthylène est surtout préparé en oxydant l'éthylène par l'oxygène de l'air à température élevée et en présence de catalyseur d'argent :

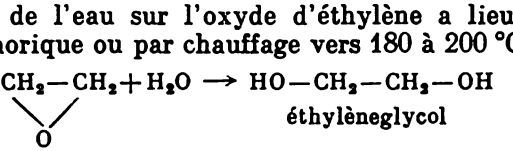


L'oxyde d'éthylène est une substance particulièrement réactive qui entre facilement en réactions, en laissant rompre son cycle époxyde. Ses réactions types sont celles d'addition des molécules possédant un hydrogène mobile (eau, chlorure d'hydrogène, acide cyanhydrique, alcools, acides carboxyliques). Le mécanisme général de toutes ces réactions peut être ramené à l'activation de l'oxyde d'éthylène par le proton (addition sur l'atome d'oxygène), cette activation précédant et favorisant l'attaque du carbone par le nucléophile :



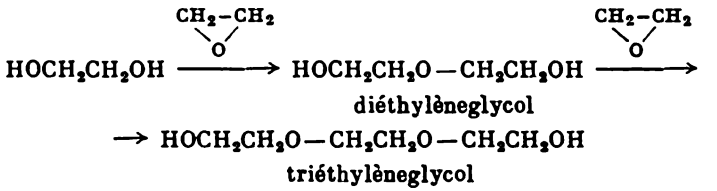
éthylène-chlorhydrine

L'addition de l'eau sur l'oxyde d'éthylène a lieu en présence d'acide phosphorique ou par chauffage vers 180 à 200 °C :



éthylèneglycol

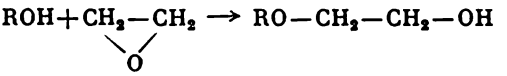
L'éthylèneglycol qui en résulte possède également un hydrogène actif qui peut poursuivre la réaction avec l'oxyde d'éthylène :



diéthylèneglycol

triéthylèneglycol

La réaction avec les alcools suit un mécanisme analogue conduisant aux éthers d'éthylèneglycol :



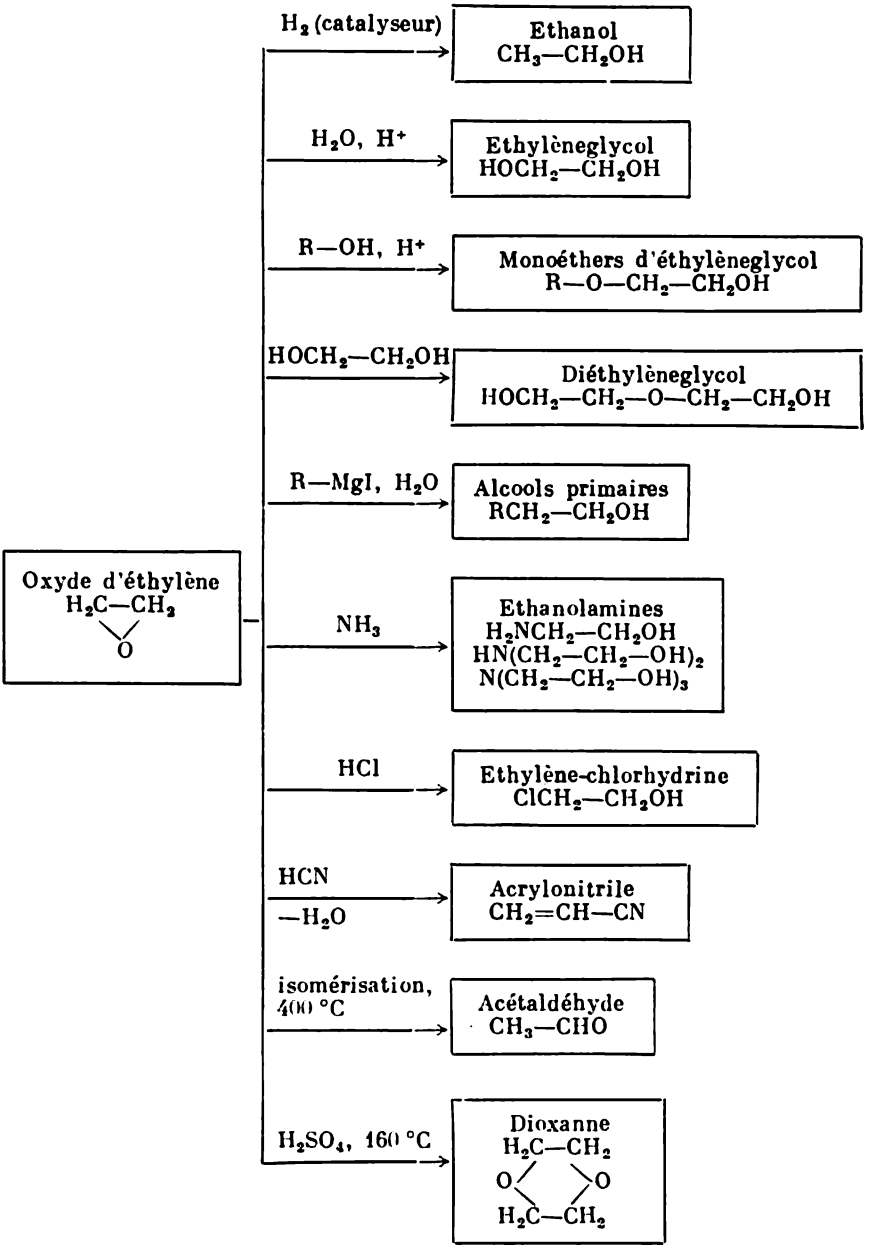
Si la même réaction est appliquée aux alcools supérieurs (C_8 à C_{10}), cela donne des corps à propriétés tensioactives.

Une réaction importante est celle avec l'ammoniac, conduisant aux éthanolamines (v. § 158).

L'oxyde d'éthylène est un des plus précieux intermédiaires dans le cadre de la synthèse organique. On l'utilise avant tout pour produire l'éthylèneglycol et ses éthers, les éthanolamines, des tensioactifs. A partir du glycol on synthétise des éthers et des polyéthers employés comme solvants, lubrifiants, plastifiants. Les polyglycols sont également appliqués en qualité d'agents de transfert de chaleur à hautes températures et dans la chromatographie gaz-liquide comme phases stationnaires.

Schéma 5

Applications industrielles de l'oxyde d'éthylène



Les principales applications de l'oxyde d'éthylène sont présentées sur le *Schéma* 5. On l'utilise aussi pour désinfecter des moyens de transport et des locaux d'habitation.

Les propriétés chimiques des autres époxydes sont identiques à celles de l'oxyde d'éthylène. Son plus proche homologue, l'*oxyde de propylène*, est préparé dans l'industrie de la façon suivante:

$$C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{C}}HCH_3 \xrightarrow{CH_2=CH-CH_3}$$

$$\longrightarrow CH_2\underset{\displaystyle O}{\diagup\!\diagdown}CH-CH_3 + C_6H_5-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3$$

Le méthylphénylcarbinol obtenu est déshydraté en styrène. On obtient à la fois deux produits utiles. De tels procédés « concomitants » sont particulièrement intéressants du point de vue économique et aussi à cause de l'absence de déchets.

L'oxyde de propylène ne peut être obtenu par l'action directe de l'oxygène sur le propylène, car là l'oxygène se fixe sur le carbone en α (v. § 69).

PEROXYDES ORGANIQUES

§ 81. Obtention des peroxydes d'alcoyle. Propriétés chimiques. Les peroxydes organiques peuvent être considérés comme dérivés organiques du peroxyde d'hydrogène HO—OH où un hydrogène (*hydroperoxydes*) ou les deux (*peroxydes d'alcoyle*) seraient remplacés par des alcoyles:

RO—OH	RO—OR
hydroperoxydes	peroxydes d'alcoyle

1° *Auto-oxydation.* Vers la fin du dernier siècle le biochimiste russe Alexei Bakh avait établi que certains corps organiques mis en contact avec l'air présentaient un phénomène d'auto-oxydation. Le mécanisme de l'auto-oxydation fut étudié par Sémionov (1927) qui démontra qu'il s'agissait dans ce cas de réactions en chaîne radicalaires. La réaction est amorçable par des vapeurs de mercure, par la lumière UV, etc.:

$$R-H + X\cdot \longrightarrow R\cdot + HX \quad \text{(initiation de la chaîne)}$$

(propagation de la chaîne)
$$\begin{cases} R\cdot + O_2 \longrightarrow R-O-O\cdot \\ R-O-O\cdot + H-R \longrightarrow R-O-O-H + R\cdot \end{cases}$$

(rupture de la chaîne)
$$\left.\begin{array}{l} R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R \\ R-O-O\cdot + R\cdot \longrightarrow R-O-O-R \end{array}\right\}$$

Le radical libre qui amorce la réaction en chaîne arrache un atome d'hydrogène faisant partie du groupe le plus réactif (CH ou CH_2), donnant un radical libre qui fixe l'oxygène moléculaire.

L'oxydation des alcanes et des cycloalcanes est relativement aisée. L'attaque porte surtout sur le carbone tertiaire :

$$\underset{\text{isobutane}}{(CH_3)_3CH} \xrightarrow{O_2} \underset{\substack{\text{hydroperoxyde}\\ \text{de } \textit{tert}\text{-butyle}}}{(CH_3)_3C-OOH}$$

Chez les alcènes, c'est l'atome de carbone en position allylique qui s'oxyde facilement :

$$\underset{\text{butène-1}}{CH_3-CH_2-CH=CH_2} \xrightarrow{O_2} \underset{\substack{\text{hydroperoxyde}\\ \text{de butène-1 yle}}}{CH_3-\underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{CH}}-CH=CH_2}$$

Chez les hydrocarbures aromatiques, c'est le carbone de la chaîne latérale le plus proche du noyau benzénique qui est attaqué (v. § 71), la formation de l'hydroperoxyde de cumène.

2° *Addition du peroxyde d'hydrogène sur les oléfines* :

$$(CH_3)_2C=CH_2+HO-OH \longrightarrow \underset{\displaystyle OOH}{\underset{|}{(CH_3)_2C}}-CH_3$$

3° *Alcoylation du peroxyde d'hydrogène* par les sulfates d'alcoyle en présence d'alcalis :

$$(CH_3O)_2SO_2+HO-OH \xrightarrow{KOH} \underset{\substack{\text{hydroperoxyde}\\ \text{de méthyle}}}{CH_3-OOH}+CH_3O-OSO_2K+H_2O$$

$$CH_3-OOH+(CH_3O)_2SO_2 \xrightarrow{KOH} \underset{\substack{\text{peroxyde}\\ \text{de méthyle}}}{CH_3O-OCH_3}+CH_3O-OSO_2K+H_2O$$

4° La réaction de l'alcool *tert*-butylique avec le peroxyde d'hydrogène en milieu acide peut aboutir à l'hydroperoxyde ou au peroxyde de *tert*-butyle :

$$(CH_3)_3C-OH+HO-OH \xrightarrow{H^+} \underset{\substack{\text{hydroperoxyde}\\ \text{de } \textit{tert}\text{-butyle}}}{(CH_3)_3C-OOH}$$

$$(CH_3)_3C-OOH+(CH_3)_3C-OH \longrightarrow \underset{\text{peroxyde de } \textit{tert}\text{-butyle}}{(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3}+H_2O$$

Les hydroperoxydes possèdent des *propriétés acides* plus prononcées que les alcools. Ainsi, ils forment des sels avec les solutions

alcalines concentrées. En milieu aqueux les hydroperoxydes se comportent en oxydants: ils réagissent facilement avec l'iodure d'hydrogène par exemple, en dégageant de l'iode. Cette réaction est utilisée pour le dosage iodométrique des hydroperoxydes:

$$CH_3—OOH + 2HI \rightarrow CH_2OH + I_2 + H_2O$$

La réaction des peroxydes avec l'iodure d'hydrogène est moins aisée. Ils se dissocient facilement en alcoxyles libres:

$$(CH_3)_3C—O—O—C(CH_3)_3 \rightarrow 2(CH_3)_3CO\cdot$$

Les hydroperoxydes d'alcoyles inférieurs sont des liquides instables et explosifs. Ainsi, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle (Eb = 33 °C sous 17 mm Hg) porté à plus de 100 °C se décompose en explosant. Chauffé avec précaution, il forme un alcoxyle libre:

$$(CH_3)_3C—OOH \rightarrow (CH_3)_3CO\cdot + \cdot OH$$

Les alcoxyles libres servent d'initiateurs de polymérisation en chaîne.

Les peroxydes d'acides et leurs dérivés — *peracides* et *peroxydes d'acyle* — seront décrits plus loin (v. § 107).

CHAPITRE XI

ALDÉHYDES ET CÉTONES

Le groupe fonctionnel des composés de ce type est le *carbonyle* $\diagup C=O$. On appelle *aldéhydes* les composés dont la molécule renferme un carbonyle lié à un radical organique et à un hydrogène : $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$, le groupe $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ (ou $-CHO$) étant dénommé *groupe* ou *fonction aldéhyde*. Les composés dans lesquels le carbonyle est lié à deux radicaux hydrocarbures : $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$, sont appelés *cétones*, le groupe $\diagup C=O$ étant nommé dans ce cas *groupe cétonique* ou *fonction cétone*. Son autre nom est *groupe oxo*, les aldéhydes et cétones portant le nom générique d'*oxodérivés*.

La molécule de ces composés peut contenir un ou plusieurs carbonyles. Suivant la nature du radical lié au carbonyle, les composés carbonylés peuvent être saturés, insaturés (si le radical renferme une liaison multiple), aromatiques ou hétérocycliques.

§ 82. Isomérie et nomenclature. *Isomérie et nomenclature des aldéhydes.* C'est la structure du radical hydrocarbure qui détermine l'isomérie des aldéhydes.

Leurs noms les plus usuels sont dérivés des acides carboxyliques correspondants : aldéhyde formique (formaldéhyde), aldéhyde acétique (acétaldéhyde), aldéhyde butyrique (butyraldéhyde).

La *nomenclature rationnelle* considère les aldéhydes à chaîne ramifiée comme dérivés de l'aldéhyde acétique. Les *noms substitutifs* actuels des aldéhydes sont dérivés des hydrocarbures correspondants, la présence de la fonction aldéhyde étant signalée par la désinence *al*. C'est le carbone du groupe aldéhyde qui détermine le début de la numérotation. Quelques noms d'aldéhydes sont donnés dans le *Tableau 12*.

Tableau 12

Quelques noms d'aldéhydes et de cétones

Formule	Nom	
	courant ou rationnel	officiel
	Aldéhydes	
$H-CHO$	Formique (formaldéhyde)	Méthanal
CH_3-CHO	Acétique (acétaldéhyde)	Ethanal
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CHO$	Isovalérique (isopropylacétique)	Méthyl-3 butanal
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{\underset{\vert}{C}}}}-CHO$	Triméthylacétique	Diméthyl-2,2 propanal
$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{C}}-CHO$	Méthacrylique	Méthyl-2 propénal
$C_6H_5-CH_2-CHO$	Phénylacétique	Phényl-2 éthanal
	Cétones	
$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3$	Acétone, diméthylcétone	Propanone
$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3$	Méthylpropylcétone	Pentanone-2
$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	Méthylisopropylcétone	Méthyl-3 butanone-2
$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-CH_3$	Diéthylcétone	Pentanone-3
$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_2-CH=CH_2$	Méthylallylcétone	Pentène-4 one-2

Isomérie et nomenclature des cétones. L'isomérie des cétones dépend de la structure des radicaux et de la position du groupe cétone sur la chaîne carbonée.

Les *noms rationnels* des cétones sont formés avec les noms des radicaux auxquels on ajoute la terminaison *cétone*. D'après la *nomenclature substitutive actuelle*, le groupe cétone est indiqué à l'aide de

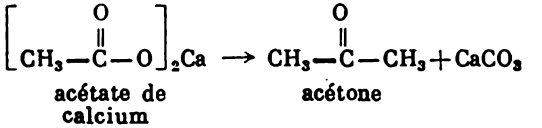
la désinence *one* suivie du chiffre désignant le numéro du carbone carbonylique. La numérotation débute par l'extrémité de la chaîne la plus proche du groupement cétonique.

Les aldéhydes et les cétones sont des isomères. La formule générale des cétones et aldéhydes saturés est $C_nH_{2n}O$.

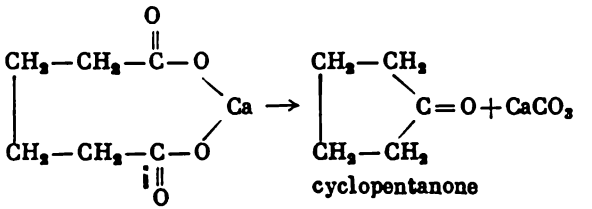
§ 83. **Procédés d'obtention.** On prépare les composés carbonylés à l'aide des procédés suivants.

1° *A partir des alcools.* L'oxydation des alcools primaires conduit aux aldéhydes et celle des alcools secondaires, aux cétones (v. § 67). Ce procédé est fréquemment utilisé en laboratoire (le mélange chromique servant d'oxydant) pour synthétiser des cétones et des aldéhydes facilement volatils (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, cyclohexanone), évacués du milieu réactionnel au fur et à mesure de leur formation. Les procédés industriels utilisent l'oxygène de l'air en présence d'un catalyseur. On se sert aussi de la déshydrogénation catalytique des alcools (v. § 67).

2° *Décarboxylation des acides carboxyliques et de leurs sels.* La distillation sèche des sels de calcium (ou de baryum) d'acides carboxyliques est le procédé général de préparation de toutes les cétones. Les sels de monoacides donnent des cétones à chaîne ouverte et les sels de diacides fournissent des cétones cycliques. La molécule de la cétone formée contient un carbone de moins que la molécule de sel initial :

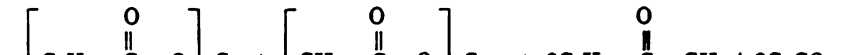


acétate de calcium — acétone



adipate de calcium — cyclopentanone

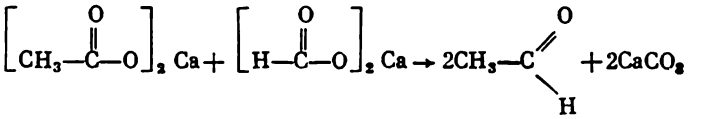
Les mélanges de deux sels différents donnent des cétones asymétriques :



acétophénone

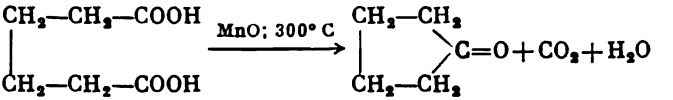
Cette réaction conduit simultanément à l'acétone $(CH_3)_2C=O$ et à la benzophénone $(C_6H_5)_2C=O$.

S'il y a un sel de l'acide formique (formiate) parmi les réactifs, la réaction conduit à un aldéhyde :



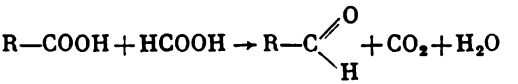
acétate de calcium — formiate de calcium

Il existe un procédé plus récent et plus perfectionné, où les cétones sont obtenues des acides : ce procédé consiste à faire passer un acide en phase vapeur sur un catalyseur (on préfère dans ce cas l'oxyde manganeux ou l'oxyde de thorium) :

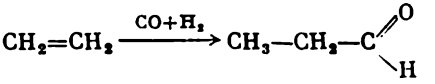


cyclopentanone

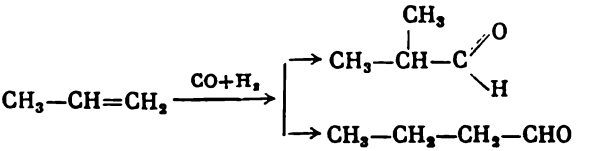
On obtient de différents aldéhydes en se servant de l'acide formique auquel on mélange d'autres acides :



3° *Hydroformylation des alcènes* (*réaction oxo*, *carbonylation*). Dans ce cas les aldéhydes s'obtiennent par addition aux oléfines d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène (gaz de synthèse). La réaction est opérée en présence de dicobalt-octacarbonyle $[Co(CO)_4]_2$ à 140 °C sous 200 kgf/cm² :



Les homologues de l'éthylène fournissent des aldéhydes à chaîne linéaire ou ramifiée :



Il existe des procédés industriels faisant appel à l'oxyde de carbone en présence de carbonyles métalliques : on obtient ainsi des aldéhydes, des acides, des éthers et des alcools.

4° *Oxydation* des hydrocarbures par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs. Le procédé est de plus en plus fréquemment

utilisé par l'industrie : préparation de l'acétaldéhyde à partir de l'éthylène (v. § 86), de l'acétone à partir du cumène (v. § 71).

5° *Hydratation des hydrocarbures acétyléniques d'après Koutchérov* (v. § 37). On peut également arriver aux aldéhydes et cétones par l'intermédiaire des éthers vinyliques :

$$CH{\equiv}CH + CH_3OH \xrightarrow[\text{(pression)}]{KOH} CH_2{=}CH{-}OCH_3 \xrightarrow[-CH_3OH]{H_2O(H^+)} CH_3{-}C(=O){-}H$$

$$R{-}C{\equiv}CH + CH_3OH \xrightarrow{KOH} R{-}C(OCH_3){=}CH_2 \xrightarrow[-CH_3OH]{H_2O(H^+)} R{-}C(=O){-}CH_3 + CH_3OH$$

6° *Hydrolyse*, en présence d'acides ou de bases, des dérivés halogénés dans lesquels les deux halogènes de la molécule sont portés par un même carbone. On obtient des aldéhydes si les deux halogènes se trouvent sur un carbone primaire et des cétones, s'ils sont portés par un carbone secondaire :

$$CH_3{-}C(Cl)_2{-}H \xrightarrow{\text{hydrolyse}} \left[CH_3{-}C(OH)_2{-}H\right] \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3{-}C(=O){-}H$$

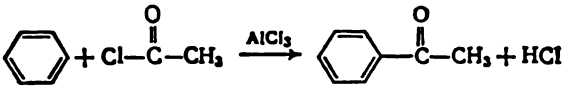
$$CH_3{-}C(Cl)_2{-}CH_3 \xrightarrow{\text{hydrolyse}} \left[CH_3{-}C(OH)_2{-}CH_3\right] \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3{-}C(=O){-}CH_3$$

7° *Réduction des chlorures d'acides carboxyliques.* Les chlorures d'acide sont beaucoup plus aptes à la réduction que les acides correspondants. On obtient alors des aldéhydes :

$$R{-}C(=O){-}Cl \xrightarrow[(130°\,C)]{H_2/Pd} R{-}C(=O){-}H + HCl$$

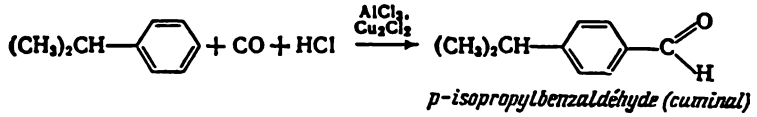
Pour éviter une réduction ultérieure de l'aldéhyde formé, le catalyseur de palladium est empoisonné partiellement avec du soufre. C'est un procédé de laboratoire.

8° *Synthèse des cétones aromatiques d'après Friedel-Crafts* à partir des hydrocarbures aromatiques et des chlorures d'acide en présence de chlorure d'aluminium (*acylation*) :



acétophénone

9° *Introduction directe du groupe aldéhyde dans le noyau benzénique.* La formylation d'après Gattermann est effectuée en soumettant un hydrocarbure aromatique à l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et de chlorure d'hydrogène en présence de chlorure d'aluminium et de sels cuivreux. La réaction est plus aisée dans le cas des homologues du benzène et conduit principalement aux isomères *para* :



p-isopropylbenzaldéhyde (cuminal)

§ 84. Structure du groupe carbonyle. Propriétés physiques des aldéhydes et des cétones. Le groupe fonctionnel des aldéhydes et cétones renferme une double liaison C=O (liaison à 4 électrons).

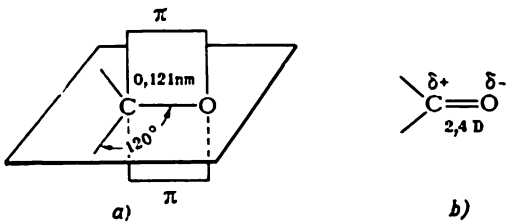


Fig. 27. Structure du carbonyle

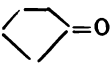
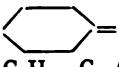
Le carbone sp^2 du carbonyle a une configuration plane (fig. 27, *a*). A la différence de la double liaison carbone—carbone, la liaison C=O est fortement polarisée, la densité électronique de la liaison π étant déplacée en direction de l'oxygène qui est plus électronégatif que le carbone (fig. 27, *b*).

Les moments dipolaires des aldéhydes et cétones sont voisins à 2,4 D, étant donc sensiblement supérieurs à celui des alcools qui est de l'ordre de 1,7 D.

La polarité du carbonyle se répercute sur les propriétés physiques des composés carbonylés. Beaucoup d'aldéhydes et de cétones présentent une bonne hydrosolubilité. Les composés inférieurs (acétaldéhyde, acétone) sont parfaitement miscibles à l'eau. Leurs points d'ébullition sont supérieurs à ceux des hydrocarbures, mais inférieurs aux points d'ébullition des alcools correspondants, ce qui témoigne de l'absence d'une association moléculaire significative chez les composés carbonylés. Les aldéhydes inférieurs possèdent une odeur âcre. De nombreux aldéhydes et cétones supérieurs ont

Tableau 13

Propriétés physiques de quelques aldéhydes et cétones

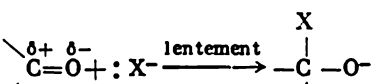
Nom courant	Formule	F, °C	Eb, °C	Densité relative, d_4^{20}
Aldéhyde formique	H—CHO	—92	—20	0,81 (à —20 °C)
Aldéhyde acétique	CH_3—CHO	—121	+21	0,80
Aldéhyde propionique	CH_3—CH_2—CHO	—81	+49	0,807
Acroléine	CH_2=CH—CHO	—87	+52,5	0,84
Aldéhyde benzoïque	C_6H_5—CHO	—26	+180	1,05 (à 15 °C)
Acétone	CH_3—C(=O)—CH_3	—94	+56,2	0,792
Méthyléthylcétone	CH_3—C(=O)—C_2H_5	—86	+80	0,805
Cyclopentanone		—58	+130	0,94
Cyclohexanone		—40,5	+155,6	0,94
Acétophénone	C_6H_5—C(=O)—CH_3	+20	+202	1,028

une odeur agréable qui rappelle le parfum des fleurs; on les emploie en parfumerie.

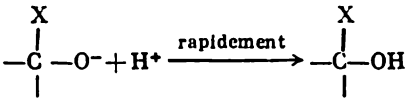
Les constantes physiques de quelques aldéhydes et cétones sont rassemblées dans le *Tableau 13*.

§ 85. **Propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones.** La polarité du carbonyle détermine ses réactions: c'est une des fonctions les plus réactives. Sont caractéristiques du carbonyle: 1° réaction d'addition sur la double liaison du carbonyle; 2° réactions de substitution de l'hydrogène carbonylique par des groupements azotés; 3° réactions de condensation.

L'addition sur le carbonyle suit le *mécanisme nucléophile*. Le carbone carbonylique électropositif entre d'abord en interaction avec la paire d'électrons libre du nucléophile (interaction lente):

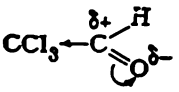


La seconde phase, rapide, consiste en l'addition du proton (ou d'un autre cation) sur l'anion formé :

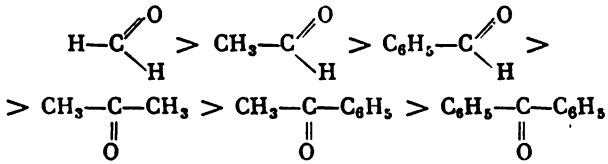


L'aptitude réactionnelle des composés carbonylés et la vitesse de réaction sont fonction de la valeur de la charge positive sur le carbone carbonylique. Plus cette valeur est élevée, plus la fixation du nucléophile est rapide.

La densité électronique du carbone carbonylique se ressent de la présence de substituants dans son voisinage. Les substituants accepteurs d'électrons font diminuer la densité électronique : la charge positive du carbone carbonylique augmente, favorisant l'addition nucléophile qui s'accélère. La charge positive du carbone carbonylique est donc plus élevée dans l'aldéhyde trichloracétique (chloral) que dans l'acétaldéhyde, d'où une activité plus grande du groupe aldéhyde du composé chloré :

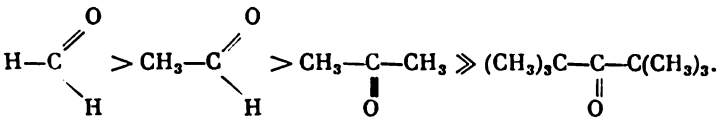


Les substituants donneurs d'électrons inhibent, au contraire, les réactions d'addition, car ils font croître la densité électronique sur le carbone carbonylique, sa charge positive s'en trouvant diminuée. Les alcoyles sont des donneurs d'électrons et la charge positive du carbone carbonylique de l'acétaldéhyde est donc moins élevée que dans le formaldéhyde. Les aryles sont des donneurs d'électrons encore plus accusés et les aldéhydes ou cétones aromatiques sont moins actifs que les aliphatiques. Ainsi, l'activité des composés carbonylés va décroissant dans la série ci-dessous :

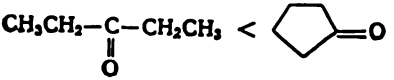


La taille des radicaux liés au carbonyle exerce aussi un certain effet sur l'aptitude réactionnelle de ce dernier : leur encombrement trop grand risque d'empêcher le réactif de s'approcher du carbone carbonylique. Le groupe aldéhyde est plus accessible à l'attaque que le groupe cétone, l'atome d'hydrogène ne constituant pas un grand obstacle à la progression des réactifs ; les aldéhydes sont donc plus

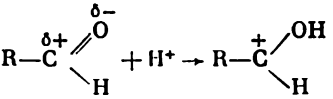
actifs que les cétones :



Les réactions des cétones acycliques sont moins rapides que celles de leurs analogues cycliques à cause des empêchements stériques dus aux groupes alcoyles :



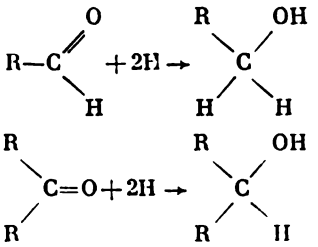
Souvent, des réactions des aldéhydes et des cétones ne peuvent avoir lieu qu'en milieu acide (*catalyse acide*). L'addition du proton fait croître la charge positive sur le carbone carbonylique :



Les différents réactifs polaires s'additionnent sur le carbonyle suivant le schéma général présenté plus haut (p. 222-223).

Voyons les plus importantes réactions de ce type.

1° *Addition de l'hydrogène* avec formation d'alcools. Les aldéhydes donnent des alcools primaires et les cétones, des alcools secondaires :

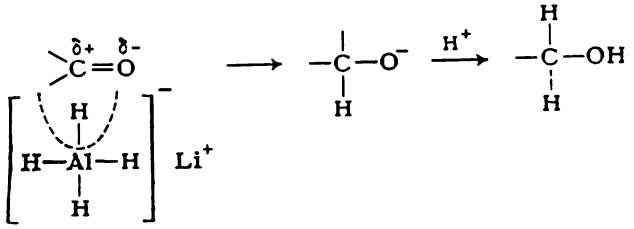


L'hydrure double d'aluminium et de lithium et le borohydrure de sodium sont de bons réducteurs des fonctions carbonyles. Ces réducteurs ne rompent pas la double liaison des aldéhydes insaturés.

L'hydrure d'aluminium et de lithium est sensible à l'eau et aux acides. On l'emploie dissous dans l'éther absolu, le tétrahydrofuranne ou la pyridine.

L'hydrogène des hydrures complexes qui porte une charge négative partielle est transféré, avec sa paire électronique de liaison, sur le carbone carbonylique électropositif. Le second hydrogène qui vient compléter la réduction ne provient pas du réducteur mais de

l'acide (ou du solvant protonique) résultant de la décomposition du mélange réactionnel :

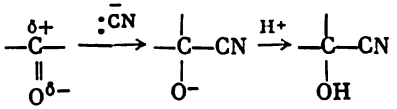


Les trois autres hydrogènes de l'hydrure sont utilisés pour réduire d'autres molécules carbonylées. Ainsi, 1 mole d'hydrure d'aluminium et de lithium réduit 4 moles de composé carbonylé.

Lors de l'hydrogénation catalytique (sur Ni, Pt, Pd, chromite de cuivre) la double liaison C=C des aldéhydes et cétones non saturés est également réduite.

2° *Addition du cyanure d'hydrogène.* Cette réaction a pour effet la formation de *cyanhydrines* (*hydroxynitriles* ou *nitriles d'α-hydroxyacides*).

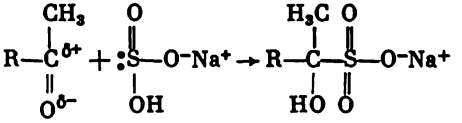
L'ion cyanure attaque le carbone du carbonyle et l'anion qui en résulte fixe le proton :



En pratique, le mélange réactionnel est constitué par un composé carbonylé, du cyanure de sodium et un acide minéral fort en petite quantité, car l'acide cyanhydrique ne peut réagir en raison de sa faible dissociation.

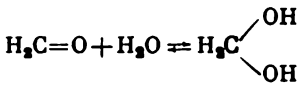
Les cyanhydrines servent d'intermédiaires dans la synthèse des hydroxyacides, des acides aminés, etc.

3° Le bisulfite de sodium s'additionne facilement en solution aqueuse sur les aldéhydes, les méthylcétones et les cétones cycliques peu complexes, donnant des *composés bisulfitiques* :



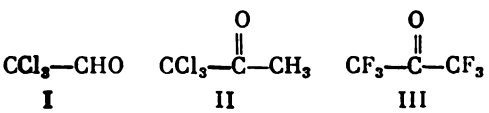
Ces composés cristallisent facilement, sont insolubles dans un excès de bisulfite de sodium. Ils sont hydrolysables en milieu acide ou alcalin et régénèrent les composés carbonylés dont ils dérivent. Grâce à ces propriétés ils sont employés pour purifier les aldéhydes et les cétones ou les isoler à partir de mélanges.

4° *Addition de l'eau.* Le formaldéhyde fixe aisément l'eau à température ambiante (sans catalyseur), engendrant l'*hydrate de formaldéhyde*:



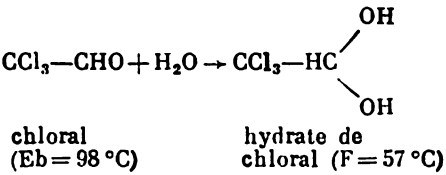
On n'a jamais parvenu à isoler un hydrate d'aldéhyde à l'état libre. C'est la chaleur dégagée lors de la dissolution du formaldéhyde ou de l'acétaldéhyde dans l'eau qui témoigne du fait que cette réaction a réellement lieu. Les méthodes spectrales n'ont pas montré la présence de carbonyle dans les solutions aqueuses de formaldéhyde. Le spectre d'une telle solution est semblable au spectre d'un glycol.

Les cétones et aldéhydes halogénosubstitués: chloral (I), trichloracétone (II) et hexafluoro-acétone (III)



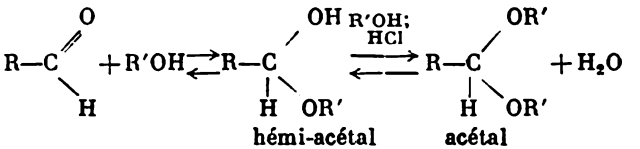
sont plus aptes à l'addition de l'eau que les substances non substituées et leurs hydrates peuvent être isolés à l'état libre.

La formation de l'*hydrate de chloral* est conforme au schéma suivant:



chloral (Eb = 98 °C) — hydrate de chloral (F = 57 °C)

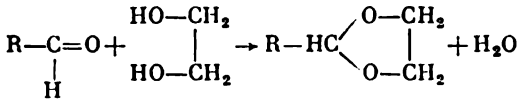
5° *Addition des alcools.* Les aldéhydes sont capables de fixer les alcools. D'abord on voit se former des *hémi-acétals*: éthers incomplets de *gem*-diols ou diols géminés (dans ces diols un carbone porte deux fonctions à la fois). Le chauffage avec un excès d'alcool en présence de chlorure d'hydrogène conduit aux éthers complets à caractère hydraté, *acétals*:



hémi-acétal — acétal

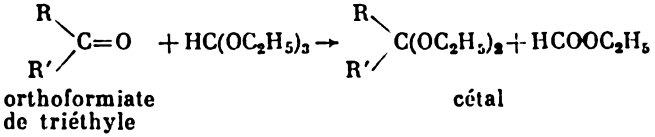
Les acétals sont stables et peuvent être isolés à l'état libre. A la différence des éthers ordinaires, ils sont hydrolysés par action des acides en alcool et aldéhyde. Ils ne se dissocient pas en milieu alcalin.

Souvent, l'*acétalisation* est utilisée pour « protéger » le groupe aldéhyde. Les acétals cycliques d'éthylèneglycol ont une importance particulière dans ce cas-là :



Il est parfois nécessaire de protéger un des groupes actifs de la molécule d'une substance en réaction contre l'effet du réactif. Pour le faire, on transforme préalablement ce groupe en groupement stable dans les conditions de la réaction, mais facilement régénérable après coup.

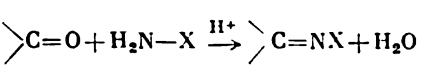
L'interaction directe avec les alcools, conduisant aux *cétals* (composés analogues aux acétals), n'est pas typique des cétones. Les cétals ne se forment que par la réaction avec l'alcool méthylique ou l'éthylèneglycol. D'habitude, on les obtient à l'aide de la réaction avec les orthoformiates :



orthoformiate de triéthyle — cétal

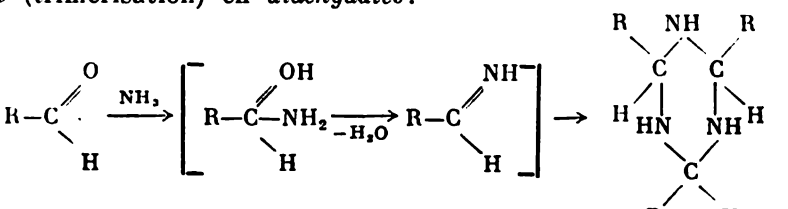
6° *Addition des composés organomagnésiens* (*réactifs de Grignard*). C'est une des réactions types des aldéhydes et cétones que l'on considérera dans le *Chapitre XVII*, § 135.

Réactions de substitution de l'oxygène carbonylique. 1° Les aldéhydes et les cétones réagissent volontiers avec les composés dont la molécule renferme le groupement NH_2. Ces réactions conduisent à l'eau et aux dérivés renfermant le groupement $-C(=N-X)-$:



où X = OH, NH_2, etc.

a) *Réaction avec l'ammoniac*, caractéristique de nombreux aldéhydes. Les produits d'addition formés initialement sont peu stables, très vite ils se déshydratent en *aldimines* (*aldimides*) et se polymérisent (trimérisation) en *aldéhydates* :

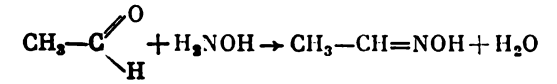


aldimine — aldéhydate

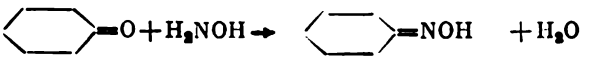
L'action des acides minéraux dilués décompose ces composés avec dégagement d'aldéhyde libre.

La réaction des cétones avec l'ammoniac est plus compliquée.

b) *Réaction avec l'hydroxylamine.* Par action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou les cétones on aboutit aux *oximes d'aldéhydes* (*aldoximes*) ou *de cétones* (*cétoximes*):

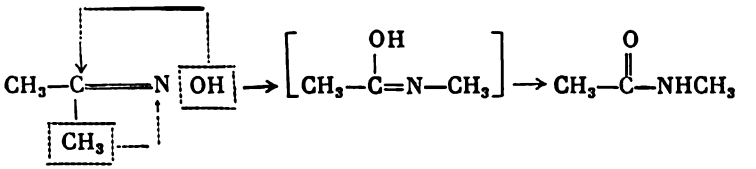


acétaldoxime



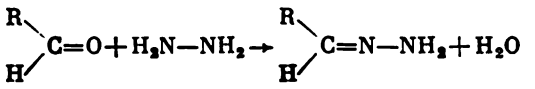
cyclohexanoneoxime

Les cétoximes sont aptes à une modification de la structure chimique dite *transposition de Beckmann* (1886) qui a lieu en milieu acide. En général, la transposition se ramène à ce qu'un des radicaux se trouvant sur le carbone carbonylique passe sur l'azote, alors que l'hydroxyle est transféré sur le carbone du carbonyle. Comme l'hydroxyle ne peut être stable se trouvant à côté d'une double liaison (règle d'Eltékov), l'hydrogène hydroxylique passe sur l'azote. Il en résulte un amide:

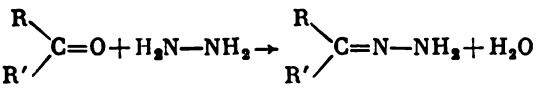


acétoxime amide

c) *Réaction avec l'hydrazine* conduit aux *hydrazones*:



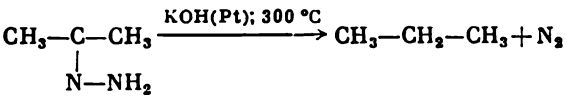
hydrazone d'aldéhyde



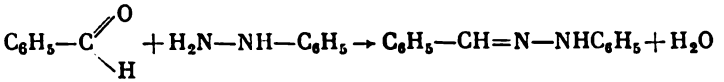
hydrazone de cétone

Le chauffage des hydrazones avec de la potasse en présence de platine a pour effet la formation d'hydrocarbures et le dégagement d'azote libre. Cette réaction fut découverte quasi simultanément par le chimiste russe N. Kishner (1911) et le chimiste allemand

L. Wolff (1912). On l'appelle *réaction de Kishner-Wolff*:

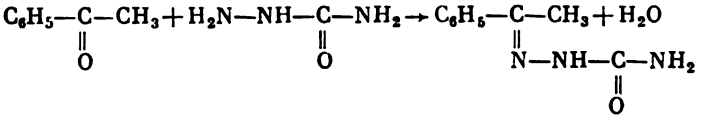


d) *Réaction avec la phénylhydrazine* conduit aux *phénylhydrazones*:



phénylhydrazine — phénylhydrazone de benzaldéhyde

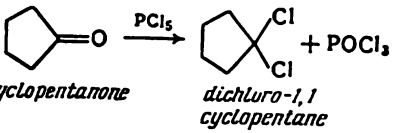
e) *Réaction avec le semicarbazide* donne des *semicarbazones*:



semicarbazide — semicarbazone d'acétophénone

Les oximes, les hydrazones, les phénylhydrazones et les semicarbazones sont des solides cristallins à points de fusion caractéristiques. Cette particularité est utilisée pour l'identification des aldéhydes et cétones.

2° *Substitution de l'oxygène carbonylique par le chlore.* La réaction est réalisée à l'aide du pentachlorure de phosphore:



cyclopentanone — *dichloro-1,1 cyclopentane*

Réactions de polymérisation. La polymérisation des aldéhydes s'accompagne de la rupture de la double liaison du carbonyle: l'oxygène d'une molécule se lie au carbone carbonylique d'une autre molécule. Il en résulte des produits linéaires ou cycliques. Ainsi, la solution aqueuse de formaldéhyde mise en repos forme peu à peu un précipité blanc. C'est un polymère linéaire, le *paraformaldéhyde* (*polyoxyméthylène* ou *paraforme*):

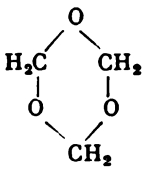
$$n\mathrm{CH_2{=}O} + \mathrm{H_2O} \rightarrow \mathrm{HOCH_2[{-}OCH_2{-}]_{n-2}OCH_2OH}$$

$n = 10$ à 50

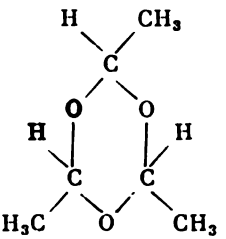
Le chauffage du paraformaldéhyde vers 150 °C conduit au formaldéhyde monomère. Actuellement, on a appris à opérer la polymérisation de façon à obtenir un haut polymère précieux, le *polyformaldéhyde*.

Chauffé avec un acide dilué, le formaldéhyde se polymérise en *trioxyméthylène* (*trioxane*) cyclique.

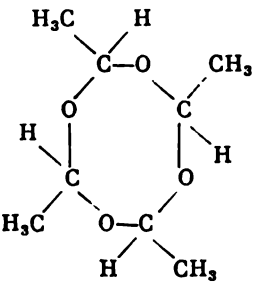
L'aldéhyde acétique soumis à l'action des acides (H_2SO_4, HCl) produit un trimère cyclique, le *paraldéhyde*, et un tétramère, le *métaldéhyde* (« alcool solidifié »). Le dernier s'obtient par polymérisation de l'acétaldéhyde au-dessous de 0 °C :



trioxyméthylène



paraldéhyde
(F = 10 °C,
Eb = 124 °C)



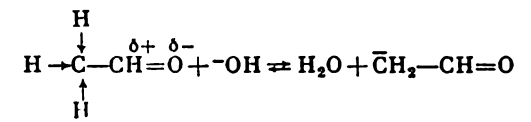
métaldéhyde
(point de sublimation = 112 ° C)

En chauffant ces polymères en présence d'acides minéraux dilués, on observe leur dépolymérisation en aldéhyde de départ.

Les aldéhydes aromatiques, dont la fonction aldéhyde est directement liée au noyau benzénique, ne sont pas polymérisables. Les composés dans lesquels le groupe aldéhyde est éloigné du noyau benzénique, se comportent comme les aldéhydes aliphatiques.

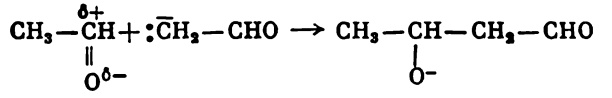
Réactions de condensation. Dans les molécules d'aldéhydes et de cétones les hydrogènes se trouvant sur le carbone voisin du carbonyle (position α) acquièrent, sous l'effet du carbonyle, une charge positive partielle, ce qui leur communique la faculté de se détacher sous forme de proton. L'aldéhyde ou la cétone se transforme alors en carbanion. Par conséquent, les aldéhydes et les cétones sont aptes aux réactions de condensation qui suivent le mécanisme de l'addition nucléophile et conduisent à la formation de nouvelles liaisons C—C.

1° *Condensation aldéhyde-aldéhyde.* Cette réaction a lieu entre le carbonyle d'une molécule (*composante carbonylique*) et l'hydrogène α d'une autre molécule (*composante méthylénique*). Sous l'action de bases, la molécule de composé carbonylé se transforme en carbanion, l'ion hydroxyle arrachant un proton au carbone α :



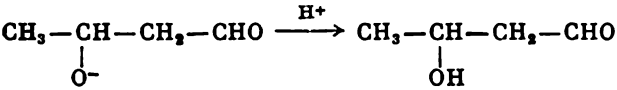
carbanion

Le carbanion qui se forme est un nucléophile. Il entre en interaction avec le carbonyle d'une autre molécule d'oxodérivé d'après le schéma général de la réaction avec un nucléophile :



ion alcoolate

L'ion alcoolate arrache un proton à l'eau pour former un β-hydroxyaldéhyde :

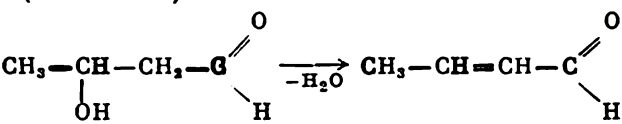


aldol (hydroxy-3 butanal)

Le produit de la condensation de deux molécules d'acétaldéhyde est appelé *aldol* (abréviation de l'« aldéhyde-alcool ») : sa molécule renferme à la fois deux fonctions, aldéhyde et alcool. La réaction ci-dessus porte le nom de *condensation aldolique* (*aldolisation*).

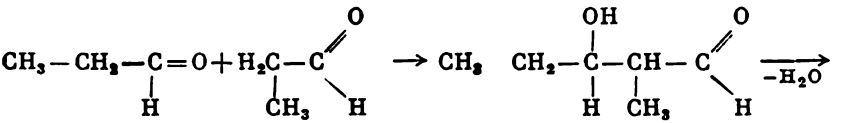
Si l'aldéhyde ne possède pas d'hydrogène α — $(CH_3)_3C—CHO$, Ar—CHO, etc.— l'aldolisation ne peut avoir lieu.

Chauffé, l'aldol peut perdre son eau en se transformant en *aldéhyde crotonique* (*butène-2 al*) :

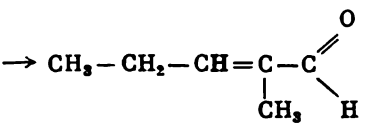


La condensation qui s'accompagne d'élimination d'eau et de formation d'un composé carbonylé insaturé a reçu le nom de *condensation crotonique* (*crotonisation*).

Les homologues de l'aldéhyde acétique se condensent de la même façon, toujours au dépens des hydrogènes α :



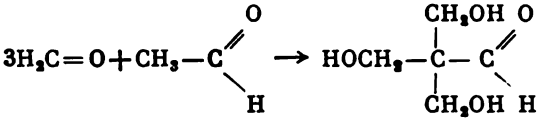
hydroxy-3 méthyl-2 pentanal



méthyl-2 pentène-2 al

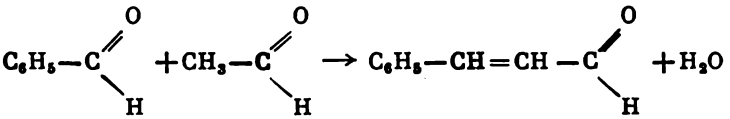
Les composés qui en résultent présentent une *conjugaison* de la double liaison C—C et de la double liaison C—O, étant de ce fait particulièrement favorisés énergétiquement d'où la facilité d'une telle réaction.

Les molécules d'aldéhydes différents peuvent également réagir entre elles. Ainsi, le formaldéhyde se condense avec d'autres aldéhydes en formant des *aldols polyatomiques*:



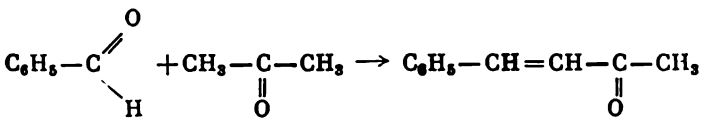
Cette réaction se produit en présence de carbonates de métaux alcalins (K_2CO_3, Na_2CO_3).

Les aldéhydes aromatiques qui portent le groupe aldéhyde sur le noyau ne peuvent se condenser entre eux, ne possédant pas d'hydrogène α. Mais ils peuvent entrer en condensation crotonique avec les aldéhydes aliphatiques qui ont un tel hydrogène:



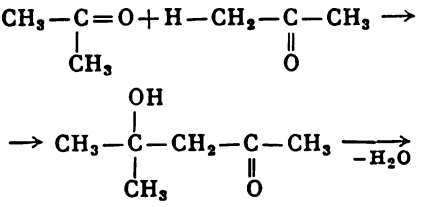
aldéhyde cinnamique

2° *Condensation aldéhyde-cétone.* Dans ce cas la cétone joue le rôle de composante méthylénique, car le groupe oxo des cétones est moins actif que celui des aldéhydes:

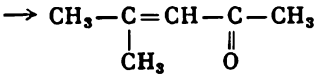


benzalacétone

3° *Condensation cétone-cétone.* Les plus actives des cétones peuvent se condenser pareillement aux aldéhydes :



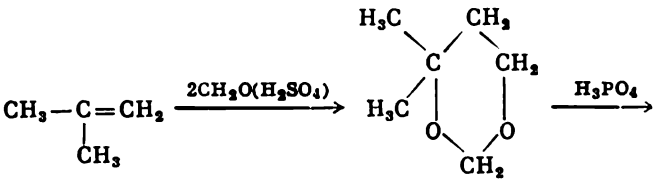
diacétone-alcool
(hydroxy-4 méthyl-4 pentanone-2)



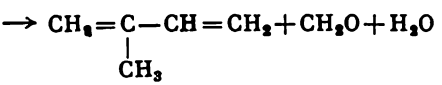
oxyde de mésityle
(méthyl-4 pentène-3 one-2)

4° *Condensation des aldéhydes et cétones avec des hydrocarbures.*

a) *Condensation avec les alcènes.* Lorsque l'aldéhyde formique en excès réagit avec l'isobutylène en présence d'acide sulfurique, on voit se former le diméthyl-4,4 dioxane-1,3. L'intérêt de ce dernier consiste en ce qu'il sert de base à la préparation de l'*isoprène*, produit d'une grande importance industrielle que l'on obtient par action de l'acide phosphorique à 200 °C :

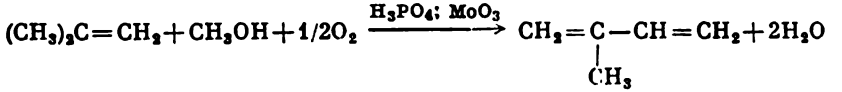


isobutylène — diméthyl-4,4 dioxane-1,3



isoprène

Actuellement, on a mis au point un procédé industriel à une phase où l'isoprène est obtenu à partir de l'isobutylène et du méthanol :

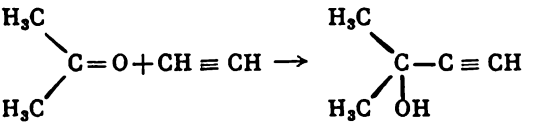


b) *Condensation avec l'acétylène et les alcynes-1.* La réaction se produit en présence d'alcalis caustiques pulvérulents ou d'alcoolates

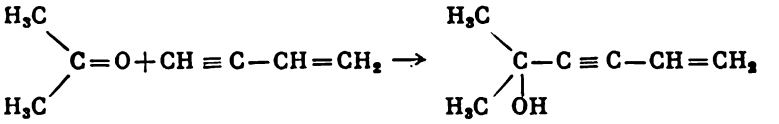
de métaux alcalins (*réaction de Favorski*) :

$$2H_2C{=}O + CH{\equiv}CH \longrightarrow HOCH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH$$

butynediol-1,4



diméthyléthynylcarbinol



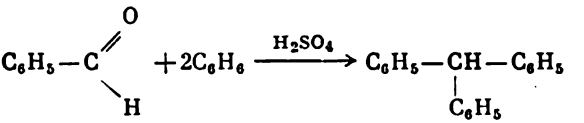
vinylacétylène — diméthylvinyléthynylcarbinol

Ces réactions aboutissent à des alcools acétyléniques, produits de départ de différentes synthèses.

c) *Condensation avec les hydrocarbures aromatiques.* Cette condensation conduit aux composés de la série des *di* et *triphénylméthanes* :

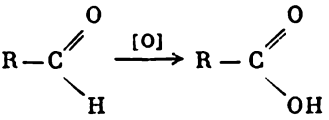
$$C_6H_6 + CH_2{=}O + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + H_2O$$

diphénylméthane



triphénylméthane

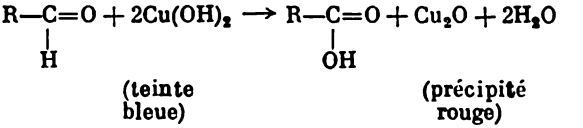
Oxydation des aldéhydes et cétones. Les aldéhydes et les cétones réagissent différemment à l'action des oxydants. La présence de l'hydrogène dans la fonction aldéhyde détermine la facilité de l'oxydation de cette fonction en carboxyle, ce qui donne des acides à même nombre de carbones :



Les aldéhydes sont oxydés par des oxydants faibles, comme la solution ammoniacale d'oxyde d'argent qui renferme le complexe $[Ag(NH_3)_2]OH$. Une couche d'argent métallique — miroir — se dépose alors sur les parois du récipient en verre :

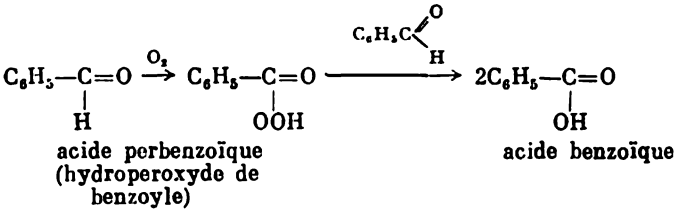
$$R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}H + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}ONH_4 + 2Ag + 3NH_3 + H_2O$$

Cette réaction et la réduction de la liqueur de Fehling (solution tartrique d'hydroxyde cuivrique) ou de l'hydroxyde cuivrique fraîchement précipité sont utilisées pour identifier les aldéhydes :

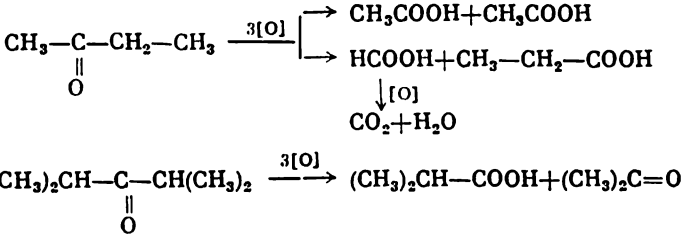


Les cétones ne participent pas à de telles réactions.

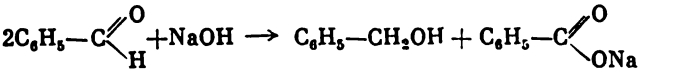
De nombreux aldéhydes sont facilement oxydés par l'oxygène de l'air. Au cours de la réaction il se forme des intermédiaires peroxydés. C'est l'oxydation du benzaldéhyde qui est le mieux étudiée :



Les cétones sont beaucoup moins faciles à oxyder. Elles résistent à l'action des oxydants faibles et de l'oxygène de l'air. Dans des conditions rigoureuses leur liaison C—C peut se rompre sous l'effet d'un oxydant fort, donnant un mélange de produits variés (acides et cétones) à plus faible nombre de carbones que chez la cétone initiale. Les produits d'oxydation permettent de juger de la structure de la cétone de départ :



La *réaction de Cannizzaro* (1853) est caractéristique des aldéhydes dépourvus de l'hydrogène α : il s'agit de l'oxydation d'une molécule au dépens d'une autre sous l'effet d'un alcali concentré, la première s'oxydant en acide et l'autre se réduisant en alcool :



La réaction de Cannizzaro dite *croisée* (les réactions de ce type furent étudiées par le chimiste organicien soviétique Vladimir Rodio-

nov) s'effectue à partir d'un mélange d'aldéhyde formique et d'un aldéhyde supérieur :

$$C_6H_5—CHO + HCHO + NaOH \rightarrow C_6H_5—CH_2OH + HCOONa$$

Là l'aldéhyde aromatique est réduit et l'aldéhyde formique, oxydé.

Les aldéhydes aliphatiques porteurs d'un hydrogène α se comportent autrement : attaqués par un alcali, ils se condensent d'abord en aldols dont se forment ensuite des composés macromoléculaires. Néanmoins, la transformation d'oxydoréduction pareille à celle décrite ci-dessus est également possible (sous l'action de l'éthylate d'aluminium : *réaction de Tichtchenko*, 1906). Elle conduit à des esters :

$$2CH_3—C\begin{matrix}=O\\ -H\end{matrix} \xrightarrow{Al(OC_2H_5)_3} CH_3—C\begin{matrix}=O\\ -OC_6H_5\end{matrix}$$

Sous l'effet du cyanure de calcium l'aldéhyde benzoïque se condense en *benzoïne* (*Condensation benzoïnique*, Zinine, 1839) :

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}} + \underset{\underset{O}{\|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}—C_6H_5 \xrightarrow{KCN} C_6H_5—\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{H}{\overset{|}{C}}}—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$$

benzoïne

Autres réactions. Comme on l'a déjà signalé en parlant des réactions de condensation, la présence du carbonyle fait croître la mobilité des hydrogènes α à l'intérieur de la molécule. Ainsi, un hydrogène α est facilement remplacé par un halogène (chlore, brome, iode) :

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 + HCl$$

chloracétone

Les produits de substitution se distinguent également par une activité élevée de l'halogène en α.

En caractérisant les propriétés chimiques des aldéhydes et des cétones, on a souligné la similitude de ces composés qui résulte de la présence du carbonyle dans leur molécule. Mais il faut aussi mentionner les traits qui les différencient : cela concerne surtout leur comportement vis-à-vis des oxydants. Les aldéhydes sont les seuls à avoir une réaction colorée avec l'acide fuchsine-sulfureux. La polymérisation est leur réaction caractéristique.

§ 86. **Termes principaux des aldéhydes et des cétones.** L'*aldéhyde formique* (*formaldéhyde*, *méthanal*) est un gaz d'une forte odeur irritante qui se forme lors d'une combustion incomplète de nombreux corps organiques. Ses traces sont toujours présentes

dans la fumée d'où l'effet conservant de cette dernière (viandes, poissons fumés).

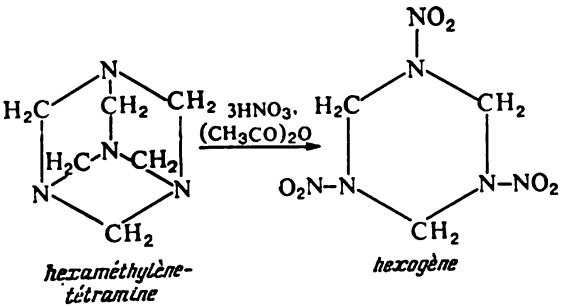
La préparation industrielle du formaldéhyde part du méthanol : la vapeur alcoolique mélangée à de l'air est envoyée sur un catalyseur de cuivre (ou d'argent) porté à une température élevée. L'oxydation partielle du méthane est un autre procédé, de moindre importance.

Le formaldéhyde est conservé en solution aqueuse à 40 %, dite *formol* ou *formaline*, ou bien sous forme de composés solides : le *trioxyméthylène* (*trioxane*) $(CH_2O)_3$ ou le *paraformaldéhyde* $(CH_2O)_n$.

Ses propriétés chimiques se ressentent de l'absence d'un radical organique dans la molécule : ainsi, à la différence des autres aldéhydes, le formaldéhyde donne, par réaction avec l'ammoniac, un composé cyclique, l'*hexaméthylènetétramine* (*urotropine*) :

$$6CH_2O + 4NH_3 \longrightarrow C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$$

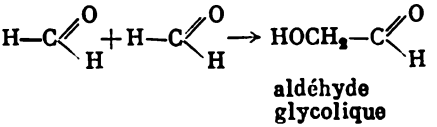
La réaction fut découverte par Boutlérov (1860). L'urotropine est un corps cristallin, à température de sublimation de 230 °C utilisé en thérapeutique comme antiseptique des voies urinaires et, en grandes quantités, pour produire des polymères. En agissant sur l'urotropine par l'acide nitrique, on obtient l'*hexogène* (*cyclonite*) qui est un explosif puissant :



Le formaldéhyde participe aussi à la réaction de Cannizzaro (v. § 85) :

$$2HCH{=}O \rightarrow CH_3OH + HCOONa$$

Sous l'effet de l'hydroxyde de calcium l'aldéhyde formique entre en réaction d'aldolisation :



L'aldéhyde glycolique se condense ensuite en monosaccharide.

La réaction du formaldéhyde avec les phénols a été décrite au paragraphe 72.

L'aldéhyde formique trouve un large emploi dans la production des polymères. Etant toxique pour les microorganismes, il est utilisé comme désinfectant, par exemple en qualité d'assainisseur de sémences (il détruit les spores du charbon des céréales). En outre, il est employé dans l'industrie du cuir (tannage des peaux), pour conserver les préparations anatomiques, etc.

L'*aldéhyde acétique* (*acétaldéhyde* ou *éthanal*) est un liquide à bas point d'ébullition (20,8 °C), sentant le feuillage vert.

Dans l'industrie, on l'obtient d'après la réaction de Koutchérov à partir de l'acétylène (v. § 37), ainsi que par oxydation de l'éthanol ou par isomérisation de l'oxyde d'éthylène. Le procédé le plus récent est l'oxydation directe de l'éthylène par l'oxygène de l'air:

$$CH_2{=}CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{PdCl_2;CuCl_2} CH_3{-}CHO$$

Là l'oxydation est pratiquement effectuée par le chlorure palladeux, l'oxygène et le chlorure cuivrique servant à régénérer l'oxydant. Le processus se divise en phases suivantes:

$$CH_2{=}CH_2 + PdCl_2 + H_2O \rightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$

$$2CuCl_2 + Pd \rightarrow 2CuCl + PdCl_2$$

$$2CuCl + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$

Le schéma du procédé donné plus haut est la somme de ces trois équations.

L'acétaldéhyde sert à préparer l'acide acétique, l'acétate d'éthyle (par condensation d'après Tichtchenko), le méthaldéhyde (alcool solidifié), le paraldéhyde et l'alcool éthylique.

En agissant sur l'acétaldéhyde par un excès de chlore, on obtient le chloral:

$$CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=O\\ \diagdown H\end{matrix} + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_3 \rightarrow C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=O\\ \diagdown H\end{matrix} + 3HCl$$

Le *chloral*, liquide bouillant à 98 °C, forme avec l'eau un hydrate stable — l'*hydrate de chloral* $CCl_3CH(OH)_2$ (v. § 85) — corps cristallin (F = 57 °C) qui est un des rares exemples de *gem*-diol stable.

L'action des alcalis en solution aqueuse conduit à la rupture de la liaison C—C du chloral pour aboutir au *chloroforme* (*trichlorométhane*):

$$CCl_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!=O\\ \diagdown H\end{matrix} + NaOH \longrightarrow CHCl_3 + HCOONa$$

On s'en sert à l'échelle industrielle pour obtenir le chloroforme à partir de l'acétaldéhyde ou de l'éthanol. L'alcool est d'abord oxydé

en acétaldéhyde par l'hypochlorite de calcium (chlorure de chaux). L'acétaldéhyde est chloré en chloral qui se dissocie en milieu alcalin, donnant le chloroforme.

L'*aldéhyde benzoïque* (*benzaldéhyde*) est un liquide huileux incolore, à odeur d'amande amère. Dans la nature on le rencontre sous forme d'un glucoside, l'amygdaline, dans les amandes amères (v. § 152).

La préparation industrielle du benzaldéhyde se fait par chloration du toluène en chlorure de benzylidène suivie de l'hydrolyse de ce dernier :

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5-CHCl_2 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

ou bien par oxydation catalytique du toluène :

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow{\text{oxydant}} C_6H_5-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$$

On a déjà mentionné les propriétés chimiques particulières de l'aldéhyde benzoïque dues à l'absence dans sa molécule d'hydrogène en α (v. § 85).

De même, sa réaction avec le chlore suit une autre voie que dans le cas des aldéhydes aliphatiques : ici c'est l'hydrogène du groupe aldéhyde qui est remplacé :

$$C_6H_5-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} C_6H_5-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

chlorure de benzoyle

Cette réaction est utilisée pour la production du chlorure de benzoyle. Etant un composé aromatique, le benzaldéhyde participe aux réactions types du noyau benzénique, pouvant être nitré, etc. Le groupe aldéhyde est un orienteur *méta*.

Le benzaldéhyde est employé dans la synthèse de colorants, d'odorants, etc.

L'*acétone* (*diméthylcétone*, *propanone*), liquide d'odeur forte, est miscible à l'eau en toutes proportions, dissout parfaitement les corps organiques.

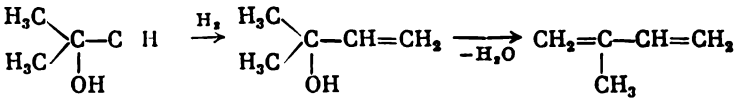
Autrefois, l'industrie la préparait par distillation sèche de l'acétate de calcium (v. § 83). Aujourd'hui, quelques autres procédés sont également pratiqués : la cétonisation catalytique de l'acide acétique, la fermentation acétonobutylique des sucres, la déshydrogénation catalytique de l'alcool isopropylique préparé du propylène ainsi que l'oxydation directe du propylène :

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[(PdCl_2;\ Cu_2Cl_2)]{O_2} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Mais c'est le procédé au cumène, permettant de produire simultanément le phénol et l'acétone (v. § 71), qui est le plus important des procédés industriels.

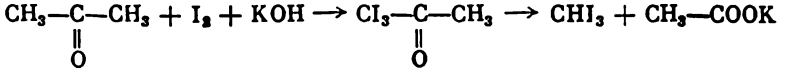
L'acétone est appliquée comme solvant des vernis, de la pellicule cinématographique, de l'acétate de cellulose, de l'acétylène. On l'utilise dans la fabrication de la poudre sans fumée en tant que gélifiant ; elle est employée pour synthétiser chloroforme, iodoforme, cétène, etc.

Le produit de la condensation de l'acétone avec l'acétylène, le *diméthyléthynylcarbinol* (v. § 85), sert à préparer l'isoprène :



Le *diméthylvinyléthynylcarbinol*, produit de la condensation de l'acétone avec le vinylacétylène (v. § 85), s'emploie pour fabriquer les polymères vinylacétyliques, des colles (colle Nazarov), des vernis, etc.

La formation de l'*iodoforme* par action d'une solution d'alcali et d'iode est utilisée pour la détermination qualitative de l'acétone :

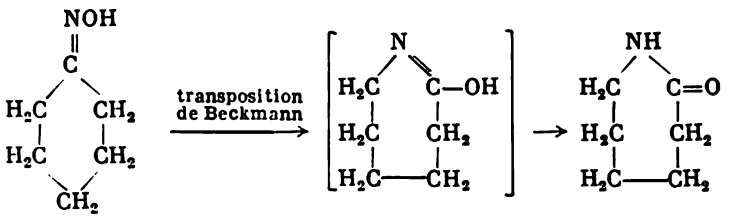


L'iodoforme est un corps cristallin, jaune, d'odeur caractéristique.

Cette même réaction est typique des homologues de l'acétone (*méthylcétones*) et, en général, des composés dont la molécule renferme le groupe CH_3-C- ou CH_3-CH-.

La *cyclohexanone*, liquide bouillant à 155,6 °C, est obtenue par déshydrogénation du cyclohexanol ou par oxydation du cyclohexane.

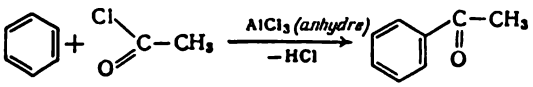
On l'utilise pour produire le *caprolactame* à partir duquel on obtient les fibres synthétiques commercialisées sous le nom de Capron :



cyclohexanone-oxime caprolactame

Une oxydation vigoureuse de la cyclohexanone conduit à l'acide adipique à partir duquel on prépare le Nylon.

L'*acétophénone* (*méthylphénylcétone*) possède une odeur agréable rappelant la fleur d'oranger, qui détermine son emploi dans les savons parfumés. Elle est synthétisée d'après Friedel-Crafts:



ou en oxydant l'éthylbenzène par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{O_2} C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + H_2O$$

Il existe des synthèses variées où l'acétophénone est utilisée. Soumise à l'action du chlore, elle donne la *chloracétophénone*:

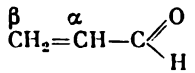
$$C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2} C_6H_5{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2Cl$$

C'est un corps cristallin (F = 52 °C), un des plus puissants lacrymogènes. Fut employé au cours de la Première Guerre mondiale comme toxique de combat.

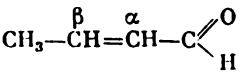
COMPOSÉS CARBONYLÉS NON SATURÉS

Si un carbonyle et une double liaison coexistent dans la molécule d'un corps, leur influence mutuelle communique à ce corps des propriétés particulières. Les *systèmes conjugués* C=C—C=O et *cumulés* C=C=O sont les plus intéressants à ce point de vue. Par contre, lorsque le carbonyle est éloigné de la double liaison, chacun des groupes garde son individualité et manifeste ses propriétés habituelles.

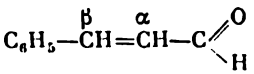
§ 87. Aldéhydes et cétones conjugués (α, β-insaturés). Généralement, de tels composés sont préparés par crotonisation des aldéhydes et cétones (v. § 85). C'est ainsi que l'on a obtenu les oxodérivés suivants:



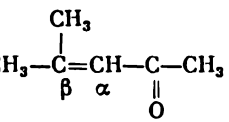
acroléine



aldéhyde crotonique



aldéhyde cinnamique



oxyde de mésityle

La formation des composés carbonylés α,β-insaturés s'accompagne de l'apparition dans la molécule d'un système de doubles liaisons conjuguées :

$$\overset{4}{C}=\overset{3}{C}-\overset{2}{C}=\overset{1}{O}$$

L'addition sur de tels systèmes, en fonction des conditions opératoires et de la nature du réactif, peut s'effectuer en 1,2 ; 3,4 ou 1,4. En d'autres termes, elle peut porter soit sur le carbonyle seul, soit uniquement sur la double liaison C—C, soit, enfin, sur l'un et l'autre à la fois.

La double liaison C=C des composés α,β-insaturés est plus active que dans le cas des doubles liaisons isolées. On peut l'hydrogéner non seulement catalytiquement mais aussi par l'hydrogène naissant (amalgame de soduim en solution hydroalcoolique, zinc dans l'acide acétique). L'hydrogénation des aldéhydes α, β-insaturés conduit à des aldéhydes saturés et à des alcools insaturés. Le produit final de l'hydrogénation est un alcool saturé :

$$CH_3-CH=CH-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} \begin{cases}\xrightarrow{H_2/Ni} CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}\\ \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3-CH=CH-CH_2OH\end{cases} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

L'hydrogénation des cétones α,β-insaturées porte sur la double liaison C=C :

$$(CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{H_2/Pd} (CH_3)_2CH-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Les composés carbonylés α,β-insaturés présentent quelques réactions types du carbonyle : formation de cyanhydrines, oximes, hydrazones, etc.

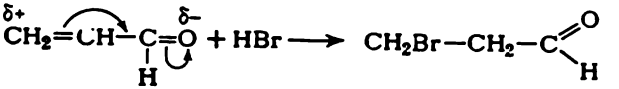
Les oxydants attaquent simultanément le carbonyle et la double liaison, mais le carbonyle est le seul à s'oxyder lors de l'attaque par l'oxyde d'argent humide :

$$CH_2=CH-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} \xrightarrow{Ag_2O} CH_2=CH-C\begin{cases}=O\\-OH\end{cases} + 2Ag$$

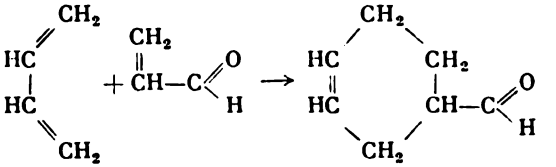
Les halogènes s'additionnent sur la liaison C=C :

$$CH_2=CH-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases} + Br_2 \longrightarrow CH_2Br-CHBr-C\begin{cases}=O\\-H\end{cases}$$

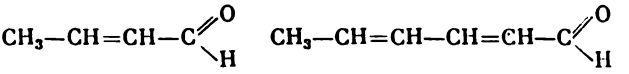
Sous l'effet du carbonyle, l'addition de l'halogénure d'hydrogène *déroge à la règle de Markovnikov*:



Les composés α,β-insaturés peuvent participer aux réactions de Diels-Alder en qualité de diénophiles:

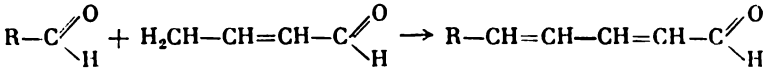


L'activité élevée de la double liaison $C=C$ en α,β s'explique par sa conjugaison avec le groupe carbonyle $\overset{\beta}{C}=\overset{\alpha}{C}-C=O$. L'effet de la conjugaison peut également se faire sentir à travers plusieurs liaisons conjuguées. Ainsi, les aldéhydes crotonique (I) ou sorbique (II)



I II

participent à la condensation au dépens de leur hydrogène méthylique (tout comme l'aldéhyde acétique):

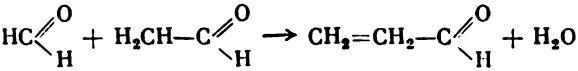


Les corps à propriétés chimiques semblables et dont chacun diffère du voisin d'un vinyle —CH=CH—, ont reçu le nom de *vinylogues*.

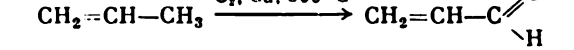
Mentionnons quelques aldéhydes α,β-insaturés parmi ceux qui présentent le plus d'intérêt.

Acroléine (*propénal*) $CH_2=CH-CHO$: liquide de forte odeur irritante, bouillant à 52 °C.

Dans l'industrie, on l'obtient par condensation du formaldéhyde avec l'aldéhyde acétique:

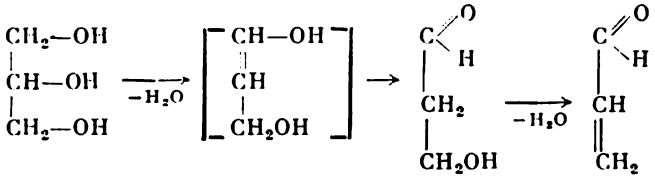


ou par oxydation catalytique du propylène:



En laboratoire, l'acroléine est préparée par chauffage à partir du glycérol en présence de déshydratants (bisulfate de potassium

$KHSO_4$) :



On l'utilise dans certaines synthèses et pour préparer des matières plastiques transparentes et dures.

Aldéhyde crotonique (*crotonal*, *butène-2 al*) : liquide de forte odeur piquante, Eb = 102 °C. Il est obtenu par crotonisation de l'acétaldéhyde.

L'oxydation aisée de l'aldéhyde crotonique conduit à l'*acide crotonique* $CH_3—CH=CH—COOH$ dont les esters servent à préparer des polymères. L'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique le transforme en aldéhyde butyrique et butanol-1.

§ 88. Cétènes. On appelle *cétènes* les composés dans lesquels la liaison carbonylique et la double liaison C=C sont cumulées.

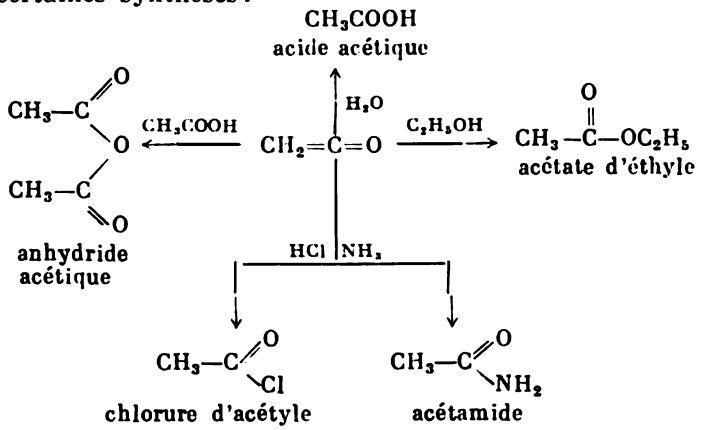
Le plus simple et le plus important composé de ce type est le *cétène* $H_2C=C=O$, obtenu industriellement par déhydratation de l'acide acétique en présence de phosphate d'aluminium :

$$CH_3—COOH \xrightarrow[-H_2O]{700°\,C} CH_2=C=O$$

En laboratoire, on le prépare par pyrolyse de l'acétone :

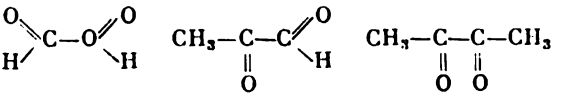
$$CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3 \xrightarrow{700°\,C} CH_3—\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot + CH_3\cdot \longrightarrow CH_2=C=O + CH_4$$

Le cétène est un gaz liquéfiable à —41 °C, très toxique. Il fait partie des substances les plus réactives. On l'utilise comme acétylant dans certaines synthèses :



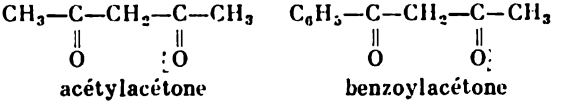
COMPOSÉS DICARBONYLÉS. CHÉLATES

§ 89. Propriétés. Quelques représentants. Les plus simples composés possédant deux carbonyles voisins (composés α-dicarbonylés) sont :



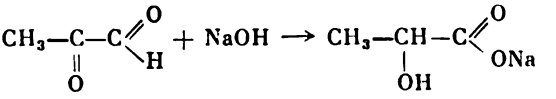
glyoxal — méthylglyoxal — diacétyle (butanedione-2,3)

Parmi les plus simples composés β-dicarbonylés (les carbonyles se trouvant en 1,3) on peut mentionner :



acétylacétone — benzoylacétone

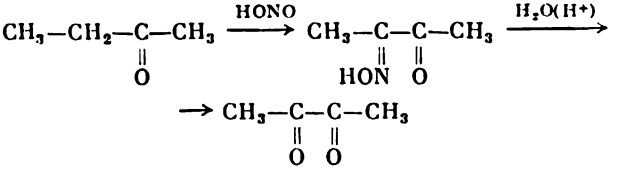
Les carbonyles peuvent également occuper d'autres positions. Leur disposition relative influe sur les propriétés des substances. Les composés possédant deux carbonyles en α sont colorés en jaune, ce qui est un indice de la conjugaison des liaisons π. Ils sont chimiquement très actifs, présentant la réaction de Cannizzaro intramoléculaire en solution alcaline :



méthylglyoxal — lactate de sodium

On va passer en revue quelques composés dicarbonylés.

Diacétyle (*diméthylglyoxal*) $CH_3—CO—CO—CH_3$: liquide jaune, Eb = 88 °C. Obtenu à partir de la méthyléthylcétone par action de l'acide nitreux, à froid (c'est l'hydrogène méthylénique en α qui participe à la réaction), la mono-oxime formée se décomposant par la suite

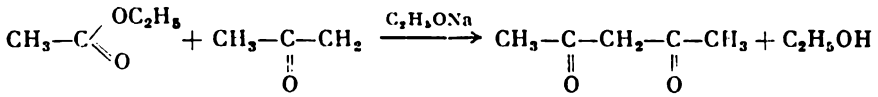


La *diacétyldioxime* (*diméthylglyoxime*) $CH_3—C(=NOH)—C(=NOH)—CH_3$ (*réactif de Tchougaïev*) forme un précipité rose avec les ions Ni. Le chimiste

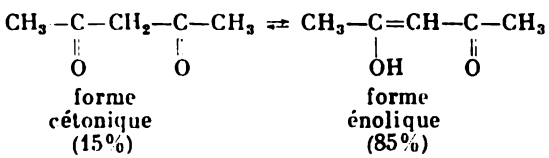
russe Lev Tchougaïev découvrit cette réaction en 1905. Elle est utilisée en chimie analytique pour l'identification et le dosage du nickel.

Les composés portant les carbonyles en β présentent des propriétés particulières.

Comme on l'a mentionné plus haut, le carbonyle active les hydrogènes en α, les rend plus mobiles. Or, dans le cas des composés β-dicarbonylés les hydrogènes α se trouvent entre deux carbonyles, ce qui les rend encore plus mobiles. L'exemple d'un composé β-dicarbonylé est fourni par l'*acétylacétone* $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$. C'est un liquide incolore, Eb = 139 °C, $d_4^{20} = 0{,}98$. On l'obtient en condensant l'acétate d'éthyle avec l'acétone :



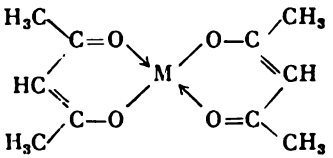
L'acétylacétone est constituée par un mélange équilibré de molécules appartenant à deux types différents : les molécules d'acétylacétone et celles de son isomère, cétal insaturé de la série éthylénique, dit *énol*, dans lequel l'hydroxyle est porté par un carbone participant à la double liaison :



Ce phénomène, la *tautomérie céto-énolique*, fera l'objet d'un examen plus poussé au paragraphe 148.

La forme énolique de l'acétylacétone possède des propriétés acides plus prononcées que celles d'un alcool, c'est pourquoi l'acétylacétone forme facilement avec les bases des dérivés métalliques : *énolates*.

Les cations de métaux polyvalents (cuivre, béryllium, aluminium, chrome, fer) forment avec l'acétylacétone des énolates stables où le métal se trouve dans le noyau. De tels composés sont connus sous le nom de *chélates* (du grec *khêle*, pince) :



acétylacétonate métallique

Pour plus de précisions sur la nature des liaisons désignées par une flèche se référer au paragraphe 120.

Il est prouvé aujourd'hui que le cycle chélaté des acétylacétonates est d'une nature aromatique, toutes ses liaisons étant égalisées.

L'ion cuivre (II) est un agent de chélation type. Si l'on mélange l'acétylacétone à de l'hydroxyde cuivrique fraîchement précipité, ce dernier retourne d'abord en solution pour précipiter ensuite sous forme d'acétylacétonate de cuivre bleu foncé qui est peu soluble (sa structure est analogue à celle donnée ci-dessus). Les chélates sont presque insolubles dans l'eau mais se dissolvent bien dans les solvants organiques. Beaucoup de réactifs organiques utilisés à l'heure actuelle dans la chimie analytique pour déceler et doser des ions métalliques sont des substances aptes à former des chélates, comme c'est le cas du diméthylglyoximate de nickel.

Une autre application des composés chélatés est la préparation de métaux d'une pureté extrême.

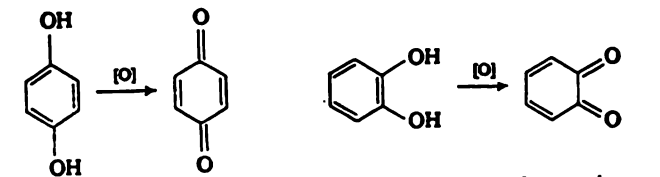
QUINONES

§ 90. Propriétés. Quelques représentants. Les diphénols portant les hydroxyles en *ortho* et *para* s'oxydent facilement en formant les dicétones cycliques, *quinones*. Le système de liaisons caractéristique de ces composés est appelé *groupement quinonique*:

groupement o-quinonique *groupement p-quinonique*

Le cycle quinonique n'est pas aromatique. C'est un système cyclique conjugué et les quinones possèdent les propriétés des composés insaturés ainsi que celles des cétones.

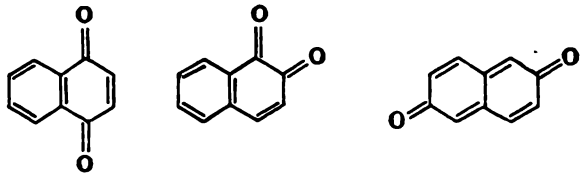
L'oxydation de l'hydroquinone donne la *p*-benzoquinone et l'oxydation du pyrocatéchol peut conduire à l'*o*-benzoquinone:



hydroquinone *p-benzoquinone* *pyrocatéchol* *o-benzoquinone*

Les *naphtoquinones* résultent de l'oxydation du naphtalène par le mélange chromique ou, mieux encore, de l'oxydation des dihydro-

xy-1,4, -1,2 ou -2,6 naphtalènes ou des aminophénols correspondants :

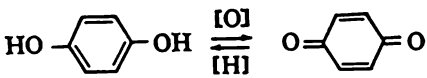


p-naphtoquinone *o-naphtoquinone* *amphi-naphtoquinone*

Le groupement quinonique est contenu dans de nombreux colorants synthétiques, on le rencontre aussi dans beaucoup de composés organiques naturels de structure complexe.

La *p-benzoquinone* fut préparée par le chimiste russe Alexandre Voskressenski (1838) à partir de l'acide quinique, d'où son nom de quinone. C'est un corps cristallin jaune clair, d'odeur spécifique ; sa vapeur irrite la muqueuse.

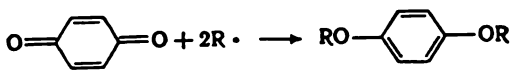
L'hydroquinone et la quinone présentent une transformation mutuelle. Leur interconversion est en fait une réaction d'oxydoréduction :



hydroquinone *quinone*

La préparation industrielle de l'hydroquinone est basée sur la réduction de la quinone, cette dernière étant obtenue par oxydation de l'aniline $C_6H_5NH_2$.

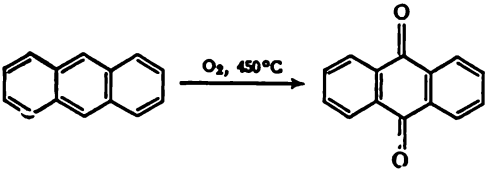
La quinone stabilise parfaitement les monomères au cours du stockage. Elle réagit facilement avec les radicaux libres, les fixant et interrompant ainsi la croissance de la chaîne polymère :



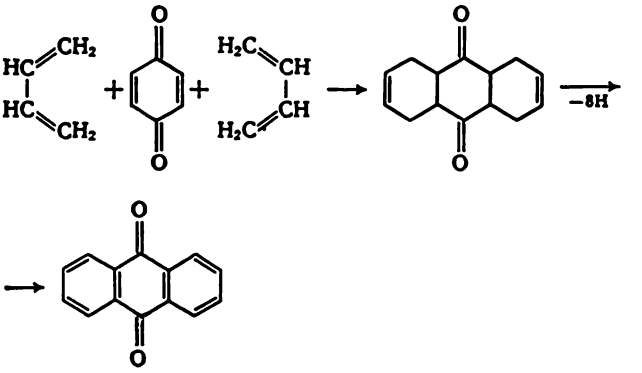
On l'utilise aussi comme inhibiteur de la polymérisation radicalaire.

L'*anthraquinone* se présente sous forme de cristaux jaunes (F = 286 °C). Dans l'industrie on la prépare soit par oxydation de

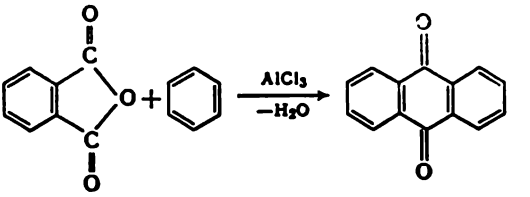
l'anthracène sur catalyseur au vanadium (V_2O_5) :



soit par synthèse diénique à partir du butadiène et de la quinone (les quinones sont de bons diénophiles : leur double liaison se trouve en conjugaison avec le carbonyle)



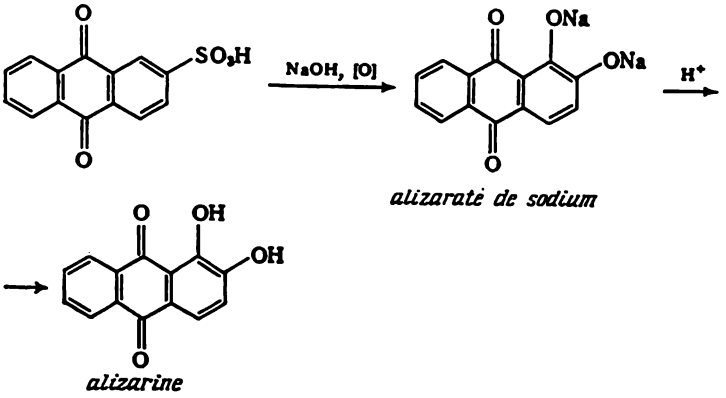
ou bien encore par condensation du benzène avec l'anhydride phtalique (v. § 106) :



L'industrie utilise l'anthraquinone pour synthétiser des colorants : l'alizarine par exemple.

L'*alizarine* est connue depuis la haute antiquité. C'est la *dihydroxy-1,2 anthraquinone*. Jadis on la tirait des racines de la garance. Sa synthèse à partir de l'anthraquinone fut réalisée pour la première fois par Gräbe et Liebermann en 1868. Ce procédé, légèrement modifié, est toujours appliqué dans l'industrie. Son principe consiste à agir simultanément sur l'acide β-anthraquinonesulfonique par un

alcali et un oxydant (air ou chlorate de sodium) :



L'alizarine est un exemple de colorant à mordant.

La teinture sur mordançage est un procédé de coloration qui suppose un prétraitement des tissus avec des mordants (sels d'acides et de bases faibles, tanin, etc.). Lorsque le tissu est soumis par la suite à l'action de la vapeur d'eau, les mordants forment avec l'alizarine des combinaisons stables du type chélaté. La couleur obtenue peut changer sous l'effet du mordant.

A l'heure actuelle, l'alizarine a perdu sa valeur, mais l'anthraquinone peut fournir d'autres colorants surpassant l'alizarine en qualité et éclat de la teinture.

CHAPITRE XII

ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS DÉRIVÉS

On appelle *acides carboxyliques* les composés portant dans leur molécule le groupe fonctionnel $-C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ ou, en abrégé, —COOH. Ce groupe est appelé *carboxyle*: mot dérivé des noms des groupes qui le constituent (*carbo*nyle $>C=O$ et hydr*oxyle* —OH).

Les acides carboxyliques peuvent être considérés comme dérivés des hydrocarbures, obtenus par remplacement de l'hydrogène par un carboxyle: R—COOH.

L'hydrogène carboxylique a un caractère acide. On distingue, d'après le nombre de carboxyles, les acides *monobasiques*, *dibasiques* et *polybasiques* (respectivement, mono, di et polyacides). Suivant la nature du radical associé au carboxyle, les acides peuvent être saturés, insaturés, aromatiques, etc.

MONOACIDES CARBOXYLIQUES SATURÉS

§ 91. Isomérie. Nomenclature. La formule générale de la série homologue des monoacides saturés est $C_nH_{2n+1}COOH$ ou $C_nH_{2n}O_2$.

Les monoacides à radicaux alcoyles ou alcényles sont appelés *acides gras*, car certains d'entre eux entrent, sous forme d'esters, dans la composition des lipides (graisses et huiles animales ou végétales).

L'isomérie des monoacides, tout comme celle des aldéhydes, est conditionnée par la structure du radical.

Pour les termes inférieurs de la série des acides carboxyliques on se sert surtout de *noms courants*: acide formique, acétique, butyrique, etc.

Le préfixe *iso* s'emploie pour dénommer les acides ramifiés qui portent un méthyle latéral sur l'avant-dernier carbone de l'extrémité de la chaîne éloignée du carboxyle (en d'autres termes, possèdent le groupement $\begin{matrix}H_3C\\ \\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!CH-$).

La *nomenclature rationnelle* considère les acides complexes comme dérivés de l'acide acétique ou d'un autre acide simple.

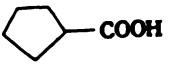
D'après la *nomenclature substitutive*, le nom d'un acide carboxylique s'obtient en combinant le mot *acide* avec l'adjectif formé par adjonction de la désinence *oïque* au nom de l'hydrocarbure correspondant. Le carbone carboxylique détermine le début de la numérotation et fait partie des atomes de la chaîne principale (*Tableau 14*).

Tableau 14

Quelques acides carboxyliques

Formule	Noms	
	courants et rationnels	substitutifs actuels
$H-COOH$	Acide formique	Acide méthanoïque
CH_3-COOH	Acide acétique	Acide éthanoïque
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-COOH$	Acide isobutyrique (diméthylacétique)	Acide méthyl-2 propanoïque
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-COOH$	Acide isovalérique (isopropylacétique)	Acide méthyl-3 butanoïque
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH=CH-CH_2-COOH$		Acide méthyl-5 hexène-3 oïque

Souvent les acides sont dénommés selon un autre procédé: ils sont alors considérés comme produits de substitution d'un hydrogène de l'hydrocarbure par un carboxyle. Dans ce cas l'acide acétique devient acide méthanecarboxylique; l'acide propionique, acide éthanecarboxylique et l'acide cyclique à radical cyclique pentagonal, acide cyclopentane-carboxylique:



Les radicaux acides (*acyles*, désignation triviale) ont la forme du groupe monovalent R—CO— formé à partir de la molécule d'acide par élimination de l'hydroxyle. Leurs noms proviennent des noms d'acides:

$H-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$	$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$	$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$	$C_6H_5-\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{C}}-$
formyle	acétyle	propionyle	benzoyle

Pour former le nom d'un sel, on remplace, dans le nom de radical, la désinence *yle* par *ate*. Ainsi, les sels des acides dont les radicaux viennent d'être énumérés seront dénommés : formiate, acétate, propionate, benzoate.

§ 92. **Procédés d'obtention.** 1° *Procédés basés sur l'oxydation.* L'oxydation de certaines substances organiques conduit à la formation d'acides. Nous avons déjà vu nombre de réactions de ce type. L'oxydation vigoureuse des alcènes (par $KMnO_4$, CrO_3) s'accompagne de la rupture de leur molécule à l'emplacement de la double liaison. Celle des alcools primaires et des aldéhydes conduit aux acides à même nombre de carbones, tandis que l'oxydation des cétones a pour résultat la formation des acides à moindre nombre de carbones que dans la cétone initiale (v. §§ 67, 85).

Les acides de la série aromatique résultent de l'oxydation des homologues du benzène : le carbone latéral lié au noyau benzénique s'oxyde en carboxyle (v. § 46).

L'oxydation des alcanes supérieurs du pétrole joue un grand rôle au point de vue de l'obtention des acides gras supérieurs. La matière première est alors la paraffine (mélange d'alcanes supérieurs). A 100 °C, on fait passer de l'air à travers la paraffine fondue en présence de catalyseurs (sels de manganèse). Les molécules d'alcanes se décomposent et il se forme un mélange d'acides.

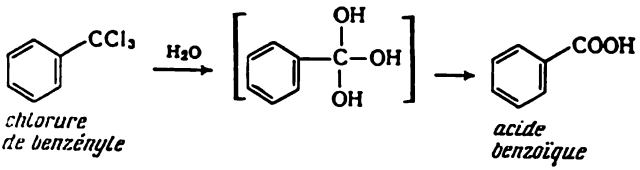
2° *Procédés basés sur l'hydrolyse.* La saponification des nitriles en milieu acide ou alcalin donne d'abord des amides qui sont ensuite hydrolysés en acides :

$$C_6H_5{-}CH_2{-}C{\equiv}N \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}CH_2{-}C(=O){-}NH_2 \xrightarrow[-NH_3]{HOH} C_6H_5{-}CH_2{-}COOH$$

cyanure de benzyle — amide phénylacétique — acide phénylacétique

On obtient par ce procédé des acides dont la chaîne se trouve rallongée d'un carbone par rapport à l'halogénure d'alcoyle qui a servi à préparer le nitrile (v. § 60).

L'hydrolyse des dérivés trihalogénés portant les trois halogènes sur un même carbone conduit également à des acides :



chlorure de benzényle — *acide benzoïque*

3° *Carboxylation des organométalliques* (v. § 135).

4° *Carbonylation des alcènes.* En agissant sur les alcanes par l'oxyde de carbone et l'eau à haute température, sous pression et

en présence de catalyseur de nickel, on peut préparer des acides à partir des produits de craquage du pétrole :

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[\text{à } 300°\text{ C; } 150\text{ kgf/cm}^2]{CO+H_2O} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

Ce procédé est surtout commode pour préparer les acides gras supérieurs.

Il existe également beaucoup d'autres procédés de synthèse des acides.

§ 93. Propriétés physiques. Comme le montre le *Tableau 15*, les acides possèdent des points d'ébullition et de fusion anormalement élevés (même par rapport aux alcools). Ce fait s'explique par l'existence d'une association considérable due à la liaison hydrogène. Les acides forment les liaisons de ce type par interaction de

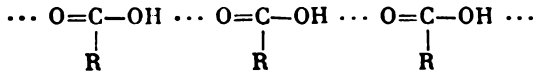
Tableau 15

Propriétés physiques de quelques monoacides carboxyliques saturés

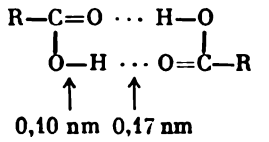
Acide	Formule	F, °C	Eb, °C	Densité relative, d_4^{20}	Constante de dissociation dans l'eau à 25 °C, $K_a \cdot 10^{-5}$
formique	H—COOH	+8,40	100,7	1,22	17,7
acétique	CH_3—COOH	+16,7	118,1	1,049	1,75
propionique	C_2H_5—COOH	—22,0	141,1	0,99 (à 15 °C)	1,3
butyrique	C_3H_7—COOH	—7,90	163,5	0,96	1,5
isobutyrique	CH_3—CH(—CH_3)—COOH	—47,0	154,5	0,95	1,4
valérique	C_4H_9—COOH	—34,5	187,0	0,94	1,4
caproïque	C_5H_{11}—COOH	—3,90	205,8	0,92	1,32
œnanthique	C_6H_{13}—COOH	—7,50	223,5	0,918	1,28
palmitique	$C_{15}H_{31}$—COOH	+64,0	390 (décomp)	0,84 (à 80 °C)	
stéarique	$C_{17}H_{35}$—COOH	69,4	360 (décomp)	0,84 (à 80 °C)	
cyclopentane-carboxylique	—COOH	—4	215	1,05	
cyclohexane-carboxylique	—COOH	+31	232	1,03 (à 34 °C)	
benzoïque	C_6H_5—COOH	122,0	249,0		6,5
phénylacétique	$C_6H_5CH_2$—COOH	76,7	265		5,6

l'hydrogène hydroxylique d'une molécule avec l'hydrogène carbonylique d'une autre.

Les liaisons hydrogène des acides sont plus résistantes que celles des alcools, car la liaison O—H est plus polarisée dans les molécules d'acides. L'association moléculaire peut être linéaire



mais l'association cyclique (dimère) est plus fréquente. Dans le cas de tels dimères la distance entre les noyaux de deux oxygènes est égale à 0,27 nm (même valeur que pour les alcools associés), alors que les distances hydrogène-oxygène peuvent être différentes:



La plupart des acides restent associés sous forme de dimères non seulement à l'état solide ou liquide mais aussi à l'état gazeux ou en solution dans un hydrocarbure. Les dimères ne se dissocient en monomères qu'à une température très élevée.

On peut voir sur le *Tableau 15* que la valeur des points d'ébullition croît régulièrement avec la taille du radical hydrocarbure. En général, les points de fusion présentent aussi une croissance, mais là on observe une certaine alternance: le point de fusion d'un acide à nombre pair de carbones est généralement supérieur à ceux de deux acides voisins à nombre impair de carbones (fig. 28). Les acides à chaîne linéaire bouillent à une température plus haute que leurs isomères à chaîne ramifiée. La densité des acides décroît à mesure que la taille du radical augmente. Les acides cycliques sont moins denses que les acycliques.

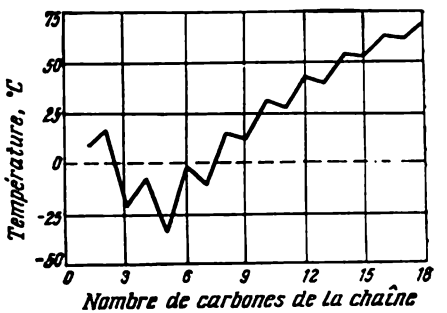


Fig. 28. Points de fusion des acides carboxyliques

Les acides inférieurs possèdent une odeur forte et aigre. Les moyens (C_4 à C_8) sentent le rance. Les acides gras supérieurs (à partir de C_8) et les acides aromatiques sont inodores.

L'hydrosolubilité des acides inférieurs est bonne. La solubilité dans l'eau décroît parallèlement à l'augmentation de la taille du radical.

Le radical hydrocarbure est hydrophobe (repousse l'eau, comme le font les hydrocarbures). A partir de C_9 les acides deviennent pratiquement insolubles dans l'eau. Par contre, tous les acides sont solubles dans les solutions aqueuses d'alcalis, formant des sels. Comme les hydrocarbures, les acides supérieurs présentent une bonne solubilité dans l'éther et le benzène.

Les cristaux des acides gras supérieurs (stéarique par exemple) glissent sous les doigts (sont gras au toucher). Ce phénomène est

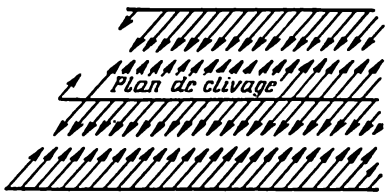


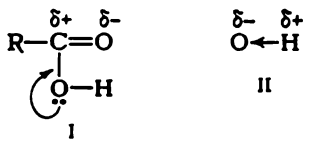
Fig. 29. Orientation des molécules dans les cristaux d'acides gras

expliqué de la façon suivante. Les molécules dans les cristaux sont disposées par séries parallèles, leurs carboxyles étant orientés face à face (fig. 29). Le plan des groupes méthyles est appelé *plan de clivage* des cristaux. Les liaisons entre méthyles sont moins résistantes que les liaisons entre carboxyles. Le glissement s'effectue le long du plan de clivage.

§ 94. **Structure du carboxyle. Propriétés chimiques.** Au point de vue formel, le carboxyle est une combinaison de deux groupes : carbonyle C=O et hydroxyle OH. Se trouvant côte à côte, ces groupes exercent une grande influence mutuelle et les propriétés du carboxyle ne sont pas une simple somme des propriétés du carbonyle et de l'hydroxyle. La fonction carboxyle est un vrai nouveau groupe fonctionnel avec ses propres caractères. Les acides carboxyliques possèdent des propriétés que l'on n'observe ni chez les aldéhydes et cétones ni chez les alcools.

Le groupe hydroxyle des acides se défait de son proton plus facilement que l'hydroxyle des alcools. Cette acidité plus accusée est due à l'effet du groupe carbonyle polaire. Le carbone carbonylique électropositif tend à compenser le déficit en électrons, en attirant non seulement les paires d'électrons des liaisons R—C et C=O mais aussi les doublets électroniques libres de l'oxygène hydroxylique. L'attraction de la paire électronique de la liaison O—H (I) par l'oxygène hydroxylique s'en trouve renforcée et la charge positive

de l'hydrogène (II) augmente:



I II

Les acides carboxyliques se dissocient en *anion carboxylate* et proton:

$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH \rightleftharpoons R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O^- + H^+$$

Leurs solutions aqueuses présentent l'équilibre:

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + \underset{\text{ion hydroxonium}}{H_3O^+}$$

Cet équilibre est caractérisé par la *constante d'acidité* K_a:

$$K_a = \frac{[RCOO^-]\,[H_3O^+]}{[RCOOH]}$$

On se sert de la grandeur K_a pour comparer la force des acides (v. *Tableau 15*).

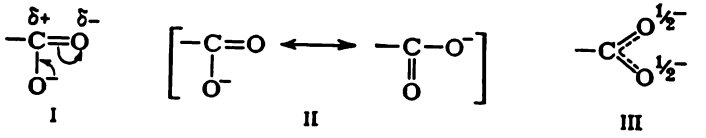
Les solutions aqueuses des acides carboxyliques font virer les indicateurs. Ce sont des électrolytes. Comparés aux acides minéraux forts, les acides carboxyliques sont faibles, bien que leur caractère acide soit plus accusé que celui des alcools ou de l'eau (exception faite de l'acide formique de force moyenne).

Le radical associé au carboxyle peut aussi exercer son influence sur la force des acides (facilité d'élimination du proton). Si l'on examine les valeurs des constantes de dissociation (*Tableau 15*), on verra que c'est l'acide formique qui est le plus fort, ses homologues lui cédant en force. Cela se comprend si l'on tient compte du fait que les alcoyles, donneurs d'électrons, diminuent la charge sur le carbone carboxylique et, partant, son effet sur le groupe OH.

L'introduction de groupes accepteurs d'électrons dans le radical, surtout en α, renforce les propriétés acides (v. § 140). La présence d'une double liaison en α,β fait croître considérablement la force des acides carboxyliques et favorise la formation de l'ion carboxylate. Les acides aromatiques sont plus forts que les aliphatiques: ainsi, l'acide benzoïque C_6H_5—COOH dépasse en force l'acide acétique.

L'analyse structurale aux rayons X a montré que les oxygènes de l'anion carboxylate se trouvent à la même distance du carbone: les liaisons s'égalisent lors de la formation de l'anion. L'anion carboxylate est un exemple type de la mésomérie. Sa structure peut

être illustrée par plusieurs formules: la formule I montre les déplacements électroniques, II représente les formules limites; III montre les liaisons égalisées:

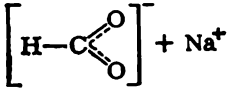


I II III

Comme on le sait déjà, la délocalisation des électrons s'accompagne d'une décroissance de l'énergie. La formation de l'anion carboxylate est donc énergétiquement favorisée, et c'est la deuxième raison pour laquelle l'acidité des acides carboxyliques est plus élevée que celle des alcools. La formule III montre d'une façon particulièrement évidente que les liaisons C—O ne sont ni simples ni doubles: elles sont égalisées.

Ainsi, aucune des liaisons C—O ne présente un caractère carbonylique.

Pour le formiate de sodium, la longueur des deux liaisons C—O de l'anion carboxylate est la même et égale à 0,127 nm. Les deux oxygènes sont donc équivalents:



L'activité du carbonyle dépend de la valeur de la charge positive sur le carbone, alors que dans le carboxyle la charge positive du carbone est compensée dans une large mesure du fait de la conjugaison avec les paires d'électrons libres de l'oxygène hydroxylique. L'influence de l'hydroxyle rend le carbonyle incapable des réactions avec les nucléophiles.

Les liaisons C—O des dérivés fonctionnels des acides ne présentent pas la même égalisation que dans l'anion carboxylate, c'est pourquoi les dérivés des acides du type esters RCOOR′ peuvent intervenir dans certaines réactions caractéristiques des composés carbonylés.

Pour les acides, les réactions les plus typiques sont celles qui font intervenir leurs propriétés acides: réactions s'accompagnant de la rupture de la liaison O—H, ainsi que celles de substitution de l'hydroxyle.

Le reste de la molécule peut participer aux réactions correspondant à sa structure: présence d'une liaison multiple, d'un noyau aromatique, d'autres groupes fonctionnels. Nous allons examiner les plus importantes réactions des acides.

1° *Formation des sels* (rupture de la liaison O—H). Les acides carboxyliques réagissent facilement avec les bases, les oxydes basiques et les métaux actifs. L'hydrogène carboxylique est alors remplacé par le métal, ce qui donne des sels :

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + Mg \rightarrow (RCOO)_2Mg + H_2$$

Comme tous les sels d'acides faibles, les sels des acides carboxyliques sont aisément hydrolysables. Voilà pourquoi les solutions aqueuses de sels de métaux alcalins présentent une réaction alcaline :

$$[CH_3COO]^-Na^+ + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + Na^+ + HO^-$$

Etant plus forts que les acides carboxyliques, les acides minéraux déplacent ces premiers, réagissant avec leurs sels :

$$[CH_3COO]^-Na^+ + H^+ + Cl^- \rightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

Les acides carboxyliques résistent à l'action des acides minéraux concentrés, exception faite pour l'acide formique décomposé par l'action de l'acide sulfurique concentré avec dégagement de l'oxyde de carbone :

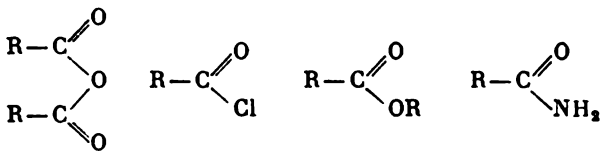
$$H—COOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$$

On a déjà eu l'occasion de considérer plusieurs propriétés des sels des acides carboxyliques en parlant d'autres classes de composés organiques : il s'agit de la formation d'hydrocarbures par leur fusion avec des alcalis, de la distillation sèche conduisant à des cétones et aldéhydes.

Par eux-mêmes, les acides sont thermostables, mais si un puissant accepteur d'électrons est présent à côté du carbone α, la décarboxylation commence déjà entre 100 et 150 °C. C'est ainsi que l'acide trichloracétique devient du chloroforme en dégageant CO_2 :

$$CCl_3—COOH \rightarrow CHCl_3 + CO_2$$

2° *Formation des dérivés fonctionnels* (rupture de la liaison C—OH). En remplaçant l'hydroxyle par de différents groupes, on obtient des dérivés fonctionnels des acides :



anhydrides — chlorures d'acide — esters — amides

Ces composés ont cela de commun que, par hydrolyse, ils retrouvent leur forme initiale d'acides. La préparation de ces dérivés ainsi

que leurs propriétés, seront examinées à part (v. §§ 103, 105, 108, 113, 115).

3° *Action des halogènes sur les acides* (*réaction de Hell-Volhard-Zélinski*). En présence de brome et de faible quantité de phosphore rouge il se forme des acides α-bromés:

$$\underset{\text{acide propionique}}{CH_3-CH_2-COOH} \xrightarrow{Br_2(P)} \underset{\text{acide α-bromopropionique}}{CH_3-CHBr-COOH} + HBr$$

4° *Action des réducteurs.* Les acides ne sont pas faciles à réduire. Leur réduction en alcools primaires se fait par action de l'hydrure double d'aluminium et de lithium $LiAlH_4$ ou du diborane B_2H_6:

$$RCOOH \xrightarrow{4H} RCH_2OH + H_2O$$

L'iodure d'hydrogène les réduit en hydrocarbures:

$$CH_3-COOH + 6HI \rightarrow CH_3-CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

La réduction des dérivés des acides (chlorures, esters) est plus aisée.

5° *Action des oxydants.* Il est difficile d'oxyder un acide saturé à chaîne carbonée normale. L'acide acétique est même utilisé comme solvant dans les réactions d'oxydation par le mélange chromique. Seul l'acide formique s'oxyde sans difficulté, formant H_2O et CO_2:

$$H-C\begin{matrix}=O\\-OH\end{matrix} \xrightarrow{[O]} \left[C\begin{matrix}=O\\(OH)_2\end{matrix}\right] \rightarrow H_2O + CO_2$$

Les acides à carbone tertiaire se transforment par oxydation en hydroxyacides à même nombre de carbones:

$$\underset{}{(CH_3)_2CH-COOH} \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acide α-hydroxy-isobutyrique}}{(CH_3)_2C(OH)-COOH}$$

L'action du peroxyde d'hydrogène conduit aux β-hydroxyacides:

$$\underset{}{CH_3-CH_2-CH_2-COOH} \xrightarrow{H_2O_2} \underset{\text{acide β-hydroxybutyrique}}{CH_3-CH(OH)-CH_2-COOH}$$

Dans les organismes animaux les acides gras sont également oxydés en β-hydroxyacides. Les caractères spécifiques des acides non saturés seront examinés de près aux paragraphes 98 à 100.

§ 95. Termes principaux des acides saturés. *L'acide formique* (*méthanoïque*, *hydrogènecarboxylique*) HCOOH fut isolé pour la première fois au XVII^e siècle à partir des fourmis rouges des forêts. Il se trouve également dans le jus de l'ortie brûlante.

L'acide formique anhydre est un liquide incolore d'odeur piquante et de saveur brûlante. Il provoque des brûlures cutanées.

Industriellement, on le prépare en chauffant l'oxyde de carbone avec de l'hydroxyde de sodium en poudre et l'on traite le formiate de sodium formé avec de l'acide sulfurique dilué :

$$NaOH + CO \xrightarrow{200\ °C\ ;\ 7\ kgf/cm^2} HCOONa \xrightarrow[-NaHSO_4]{H_2SO_4} HCOOH$$

Le produit technique distillé se présente sous forme de l'acide formique à 85 % (azéotrope bouillant à 107 °C). Les esters de l'acide formique sont directement obtenus à partir des alcools et de l'oxyde de carbone :

$$ROH + CO \rightarrow HCOOR$$

Comme on l'a déjà signalé, l'acide formique se distingue par certaines particularités. Il est dégradable par des déshydratants (H_2SO_4 concentré). On s'en sert pour obtenir de l'oxyde de carbone pur.

Certains métaux (principalement ceux de la mine de platine), finement divisés, le décomposent en dioxyde de carbone et hydrogène :

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

La présence de la fonction aldéhyde dans la molécule d'acide formique détermine ses propriétés réductrices. L'acide formique réduit les sels de quelques métaux lourds : $HgCl_2$ en Hg_2Cl_2, les sels d'argent et de palladium en métaux libres (*réaction de miroir d'argent*). Le formiate de nickel est réduit en nickel libre :

$$(HCOO)_2Ni \xrightarrow{190\ °C} Ni + 2CO_2 + H_2$$

Le nickel obtenu qui a la forme d'une poudre fine est utilisé pour l'hydrogénation catalytique.

L'acide formique trouve des applications dans l'industrie textile (comme mordant en teinturerie), dans l'industrie du cuir (tannage des peaux) et dans différentes synthèses.

Porté rapidement à 400 °C, le formiate de sodium se transforme en un sel de l'acide oxalique, l'oxalate de sodium :

$$\begin{matrix} HCOONa \\ + \\ HCOONa \end{matrix} \xrightarrow{400\ °C} \begin{matrix} COONa \\ | \\ COONa \end{matrix} + H_2$$

Cette réaction sert de base à la préparation industrielle de l'acide oxalique.

L'*acide acétique* (*étanoïque*, *méthanecarboxylique*) CH_3COOH est largement répandu dans la nature. Il est contenu dans les excrétions animales (urine, bile, défécations), dans les plantes (feuilles vertes). Il se forme lors de la fermentation, la putréfaction, l'aigrissement du vin et de la bière ; il se trouve dans le lait caillé et le fromage. Sa formation accompagne l'oxydation de nombreux corps organiques.

L'acide acétique anhydre fond à +16,7 °C, ses cristaux sont limpides comme de la glace, d'où son nom d'*acide acétique glacial*. C'est le chimiste et pharmacien russe Tobias Lovitz qui l'obtint le premier sous cette forme en 1789. L'acide acétique technique a normalement une concentration de 70 à 80 %.

L'acide acétique est obtenu par n'importe quel procédé général d'obtention des acides. L'industrie utilise l'oxydation de l'acétaldéhyde par l'oxygène de l'air en présence de catalyseurs à base de manganèse ainsi que la fermentation acétique des liquides contenant de l'alcool éthylique. Le dernier procédé fait partie des procédés biochimiques (microbiologiques). Sous l'action du *Mycoderma aceti*, dont les germes sont toujours présents dans l'air atmosphérique, les liquides alcooliques « tournent » en donnant du vinaigre naturel. Le processus est compliqué, mais on peut le schématiser ainsi :

$$CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Le *vinaigre naturel* renferme près de 5 % d'acide acétique. On en prépare par distillation fractionnée l'*essence de vinaigre* (70 à 80 % d'acide acétique) employée dans l'industrie alimentaire pour conserver les légumes, les champignons, le poisson.

L'acide acétique s'obtient également par distillation sèche du bois. Ce procédé ne s'emploie aujourd'hui qu'en traitement des déchets de l'industrie du bois.

Les procédés d'obtention industrielle de l'acide acétique à partir d'hydrocarbures pétroliers ont fait des progrès notables au cours de ces dernières années. Dans un de ces procédés l'acide est produit par oxydation directe du butane (200 °C, 50 kgf/cm²) :

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{O_2} 2CH_3-COOH$$

Comme dans le cas de beaucoup d'autres procédés modernes, le résultat est essentiellement fonction de la pureté de la matière première et, dans ce cas particulier, de la pureté du butane.

L'acide acétique est également préparé par réaction oxo à partir de l'alcool méthylique en présence de tétracarbonyle de nickel $Ni(CO)_4$:

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{Ni(CO)_4 \text{ ; pression}} CH_3COOH$$

On a également mis au point un procédé au nitroéthane (v. § 123).

L'acide acétique résiste aux oxydants et aux acides minéraux concentrés. Il est parfaitement miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther et au benzène. L'acide acétique glacial est un bon solvant de nombreux corps organiques.

Il existe un grand nombre d'applications de l'acide acétique dans le cadre de l'industrie chimique (synthèses diverses). On l'emploie en grandes quantités pour obtenir des esters : acétate d'éthyle,

acétate de propyle, acétate de cellulose; pour préparer l'anhydride acétique et l'acide monochloracétique. Les acétates d'aluminium, de chrome, de fer sont employés comme mordants en teinturerie. Les sels de cuivre sont utilisés pour lutter contre les parasites des jardins, des champs et des forêts (vert de Schweinfurt). Les acétates de plomb: sel de Saturne $(CH_3COO)_2Pb \cdot 3H_2O$ et vinaigre de plomb $(CH_3COO)_2Pb \cdot Pb(OH)_2$, s'emploient pour préparer de la céruse et de l'extrait de Saturne utilisé en médecine.

Les acides à nombre impair de carbones et ceux à isostructure sont moins répandus dans la nature. On les trouve principalement dans des huiles essentielles: ainsi, l'*acide isovalérique* est contenu dans l'essence extraite de la racine de la valériane officinale.

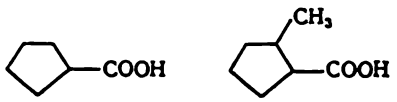
Les dérivés des *acides caproïque* et *œnanthique* $CH_3(CH_2)_5COOH$ servent à obtenir les fibres synthétiques de polyamide.

Une place à part parmi les acides gras revient à deux acides macromoléculaires: *palmitique* $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ et *stéarique* $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. Les glycérides de ces acides constituent le principal composant des graisses et huiles naturelles.

On produit actuellement de grandes quantités d'acides gras supérieurs par oxydation de la paraffine, lorsque la paraffine fondue à 100 °C est aérée en présence d'oxydes de manganèse. Les acides inférieurs (C_1 à C_4) passent en solution après lavage et sont éliminés par distillation. Les acides gras C_5 à C_{22} sont neutralisés, séparés par action de l'acide sulfurique et fractionnés. 1000 kg de paraffine fournissent 50 à 60 kg d'acides inférieurs et 600 à 700 kg d'acides supérieurs.

Les acides gras tirés du pétrole trouvent un usage industriel. On en prépare des savons, des lubrifiants pour protection de métaux, on les utilise dans l'industrie minérale et dans l'industrie mécanique, dans la fabrication du caoutchouc, du linoléum, de peintures et vernis.

Acides naphténiques (découverts dans le pétrole par Markovnikov, 1892). Le pétrole naturel en renferme peu (près de 1 %). Ce sont principalement des acides alicycliques pentagonaux: l'acide cyclopentane-carboxylique et ses homologues, par exemple:



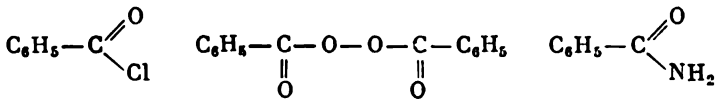
Le raffinage alcalin des produits pétroliers s'accompagne de la formation de sels sodiques de ces acides, dits *savons naphta*, qui possèdent un pouvoir détersif.

Les *naphténates* de cobalt, de manganèse, de plomb et d'autres métaux — *siccatifs* — servent de catalyseurs lors du durcissement des huiles cuites (v. § 112).

L'*acide benzoïque* $C_6H_5—COOH$ est le plus important des acides aromatiques. On le trouve fréquemment dans le règne végétal : baumes, encens, huiles essentielles. Les organismes animaux en contiennent dans les produits de décomposition des matières protéiques. C'est un corps cristallin, F = 122 °C, facilement sublimable. Sa solubilité est mauvaise dans l'eau froide, mais s'améliore dès que la température monte. Cet acide présente une bonne solubilité dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient industriellement par oxydation du toluène ou d'autres homologues du benzène à une seule chaîne latérale, ainsi que par hydrolyse du chlorure de benzényle $C_6H_5—CCl_3$.

De même que les acides gras, l'acide benzoïque forme des composés fonctionnels caractéristiques des acides : chlorure de benzoyle (I), peroxyde de benzoyle (II), benzamide (III) :



I II III

Mais il est aussi apte aux réactions de substitution nucléophile sur le noyau : halogénation, nitration, sulfonation. Le carboxyle est un orienteur *méta* et les réactions de substitution électrophile conduisent donc aux dérivés *méta* : acide *m*-bromobenzoïque, acide *m*-nitrobenzoïque, etc.

§ 96. Savons et détergents. On appelle *savons* les sels des acides gras supérieurs.

Le *savon dur ordinaire* est un mélange de sels de sodium des acides palmitique et stéarique principalement. Le *savon vert liquide* est constitué de sels de calcium. Les savons sont préparés à partir de corps gras animaux ou végétaux qui sont hydrolysés (saponifiés) en milieu alcalin, ou bien à partir d'acides gras synthétiques :

$$\text{Corps gras} \xrightarrow[\text{milieu alcalin}]{\text{hydrolyse en}} \text{Glycérol} + \text{Sels d'acides gras (savon)}$$

Les graisses (naturelles ou obtenues par hydrogénation des huiles) donnent des savons durs. Les huiles (qui contiennent beaucoup d'acides liquides non saturés) fournissent des savons plus mous.

Le pouvoir détersif des savons résulte de leur *tensioactivité* : faculté d'abaisser très sensiblement la tension superficielle de l'eau, provoquant le mouillage des surfaces (ou des particules) concernées et favorisant la formation d'émulsions, de suspensions, etc. Cela est un processus physico-chimique complexe.

Les salissures sont *hydrophobes*. L'eau ne peut donc les mouiller et se rassemble en gouttes qui glissent sur leur surface. Mais, si l'eau

est additionnée d'une solution savonneuse ou d'un autre produit tensioactif, son pouvoir mouillant augmente.

Les *tensioactifs* possèdent une chaîne carbonée assez longue à propriétés hydrophobes, liée à un groupe *hydrophile*. Une telle molécule est capable d'interagir aussi bien avec la phase organique qu'avec la phase aqueuse du système.

Les molécules de savon R—COONa sont construites d'après le même principe. Le groupe hydrophile est plongé dans l'eau, alors que le groupe hydrophobe est poussé hors de l'eau (fig. 30). Cette orientation des molécules de savon à la limite de deux phases fait baisser la tension superficielle, tandis que le pouvoir mouillant et le pouvoir moussant de la solution savonneuse augmentent et son pouvoir détersif s'améliore en conséquence.

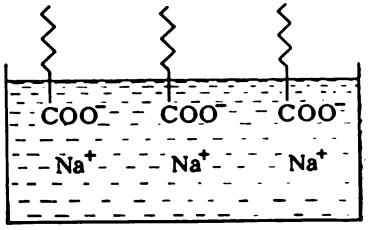


Fig. 30. Disposition des molécules dans une solution savonneuse

Placé dans une eau dure (riche en sels de Ca, Mg, Fe), le savon forme des flocons de sels insolubles et son pouvoir détersif baisse:

$$2C_{17}H_{35}COONa + Ca^{2+} \rightarrow (C_{17}H_{35}COO)_2Ca + 2Na^+$$

On ne peut utiliser un savon ordinaire pour faire la lessive avec de l'eau marine: les sels de calcium et de magnésium précipitent en durcissant le tissu. Un autre inconvénient du savon découle du fait qu'étant sel d'acide faible, il est partiellement hydrolysé par l'eau, formant un milieu alcalin défavorable à certains tissus.

A l'heure actuelle, on utilise pour le lavage domestique du linge ainsi que pour le lavage industriel de la laine et des tissus des produits synthétiques *détergents* (ou *détersifs*) dont le pouvoir détersif est plus élevé que celui du savon et qui n'abîment pas les tissus et sont utilisables en eau dure et en eau marine.

Les molécules de détergents renferment, de même que celles de savon, un groupe hydrophile polaire (mais d'une autre nature) associé à un radical hydrocarbure. Le radical hydrocarbure a la même taille que celui des savons (C_{12} à C_{18}).

Les détersifs sont préparés à partir de produits d'origine pétrolière (au lieu de graisses alimentaires dans le cas du savon). La paraffine, oxydée par l'air, donne non seulement des acides gras supérieurs mais aussi des alcools gras supérieurs comme produits secondaires. En outre, ces alcools sont préparables par hydrogénation catalytique des acides gras supérieurs:

$$RCOOH \xrightarrow{H_2} RCH_2OH$$

L'action de l'acide sulfurique concentré transforme les alcools gras supérieurs en esters acides — *acides alcoylsulfuriques* — possédant des propriétés acides accusées et formant avec les alcalis des sels appelés *alcoylsulfates*:

$$RCH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} RCH_2{-}OSO_3H \xrightarrow{NaOH} RCH_2{-}OSO_3Na$$

Ces sels se distinguent par un excellent pouvoir détersif.

La sulfochloruration photochimique des paraffines (v. § 20) conduit aux *sulfochlorures* qui forment, sous l'action d'un alcali, des sels d'acides sulfoniques — *alcoylsulfonates* RSO_3Na — qui sont eux aussi de bons détergents.

Les alcoylarylsulfonates sont obtenus à partir des hydrocarbures aromatiques à longue chaîne latérale par sulfonation suivie d'un traitement alcalin:

$$C_8H_{17}-C_6H_5 \xrightarrow{H_2SO_4} C_8H_{17}C_6H_4SO_2OH \xrightarrow{NaOH} C_8H_{17}C_6H_4SO_2ONa$$

Les alcoylsulfates, les alcoylsulfonates et les alcoylarylsulfonates peuvent être utilisés dans l'eau dure, leurs sels de calcium étant hydrosolubles. Etant des sels d'acides forts, ils ne sont pas hydrolysés et ne forment donc pas de milieu alcalin. Dans le cas de ces tensioactifs le cation peut être représenté non seulement par le sodium mais aussi par le potassium, l'ammoniac, une base organique (amine par exemple), etc.

Les types de composés énumérés plus haut constituent l'ensemble des *détergents anioniques*. Il existe d'autres catégories de détergents: *cationiques*, *amphotères*, *non ioniques*.

Les tensioactifs résultant de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur des alcools supérieurs et des alcoylphénols ont une nature non ionique et s'emploient pour préparer des détergents synthétiques qui ne craignent pas l'eau dure. On les applique dans l'industrie textile, pour laver et traiter la laine, dans l'industrie du cuir.

Les détergents modernes sont des compositions complexes contenant des tensioactifs, phosphates, silicates, carbonate de sodium, odorants et agents de blanchiment optique qui rendent le linge plus blanc.

Le pouvoir détersif des détergents synthétiques est d'environ dix fois plus grand que celui des savons ordinaires. Ces dernières années, la production des détersifs synthétiques a connu une croissance accélérée, parallèlement à une baisse de la production du savon ordinaire.

MONOACIDES CARBOXYLIQUES NON SATURÉS

§ 97. Isomérie. Procédés d'obtention. Dans la molécule d'un acide insaturé le radical lié au carboxyle renferme des liaisons multiples. La formule générale des acides insaturés est $C_nH_{2n-1}COOH$.

L'*acide acrylique* $CH_2=CH-COOH$ est le plus simple acide de ce type. L'isomérie de ses homologues découle de l'isomérie du squelette carboné ainsi que de la position de la double liaison par rapport au carboxyle. Citons à titre d'exemple les isomères de la constitution C_3H_5COOH :

$CH_3-CH=CH-COOH$	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	$CH_2=CH-CH_2-COOH$
acide crotonique (acide butène-2 oïque)	acide méthacrylique (acide méthyl-2 propène-2 oïque)	acide vinylacétique (acide butène-3 oïque)

D'autre part, pareillement aux autres composés éthyléniques, les acides insaturés peuvent présenter une isomérie *cis-trans*:

$CH_3-C(H)=C(H)-COOH$	$CH_3-C(H)=C(COOH)-H$
isomère *trans* acide crotonique (F = 72 °C) (Eb = 189 °C)	isomère *cts* acide isocrotonique (F = 15,5 °C) (Eb = 172 °C)

La préparation des acides non saturés est possible par les procédés suivants.

1° Par formation d'une double liaison dans le radical d'un acide saturé à substituants.

a) *Déshydrohalogénation des acides halogénés*:

$$\left.\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CHCl-COOH \\ \text{acide } \alpha\text{-chlorobutyrique} \\ CH_3-CHCl-CH_2-COOH \\ \text{acide } \beta\text{-chlorobutyrique} \end{array}\right\} \xrightarrow[-HCl]{KOH,\ alcool} CH_3-CH=CH-COOH \quad \text{acide crotonique}$$

b). *Déshydratation des hydroxyacides*:

$$HOCH_2-CH_2-COOH \xrightarrow[-H_2O]{} CH_2=CH-COOH$$

acide β-hydroxypropionique — acide acrylique

La réaction est surtout aisée dans le cas des composés possédant des groupements détachables en β (Cl, OH, etc.).

2° A partir de composés halogénés non saturés, par synthèse par l'intermédiaire des nitriles:

$$CH_2=CH-CH_2Cl \xrightarrow{KCN} CH_2=CH-CH_2-CN \xrightarrow{H_2O(H^+)} CH_2=CH-CH_2-COOH$$

§ 98. **Propriétés physiques et chimiques.** Les acides carboxyliques insaturés sont plus forts que les acides saturés correspondants.

Ainsi, l'acidité de l'acide acrylique est à peu près quatre fois celle de l'acide propionique. L'effet de la double liaison est particulièrement sensible lorsqu'elle est en α,β du carboxyle. Le détachement du proton est alors plus facile, en raison de la formation de l'anion carboxylate $\overset{\beta}{C}H_2=\overset{\alpha}{C}H-C(=O)-O^-$ qui est stabilisé par conjugaison. Plus la double liaison est éloignée du carboxyle, moins son effet se fait sentir.

Certaines propriétés des acides insaturés sont déterminées par la nature du groupe carboxyle (*formation des sels, des esters*, etc.) et aussi par celle de la double liaison (diverses *réactions d'addition*). Les acides, dont la double liaison est située dans le voisinage immédiat du carboxyle — acides α,β-insaturés — ont des propriétés spécifiques. Dans ce cas l'addition des halogénures d'hydrogène et l'hydratation se font contre la règle de Markovnikov (addition-1,4). Tout d'abord, le proton s'additionne sur l'oxygène carboxylique, le nucléophile attaque le carbone en β et la double liaison se déplace en 2,3. Le produit intermédiaire s'isomérise ensuite :

$$\overset{\delta+}{C}H_2=\overset{\delta-}{C}H-\overset{\delta+}{C}(=\overset{\delta-}{O})-OH + H^+ + Br^- \rightarrow \left[CH_2Br-CH=C(OH)(OH)\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2Br-CH_2-COOH$$

L'addition du brome (ou de l'iode) est une réaction caractéristique des acides insaturés. La quantité de brome (d'iode) additionné permet de déterminer le nombre de liaisons multiples.

Toutes les autres réactions d'addition s'effectuent d'une façon analogue.

Contrairement aux acides saturés, difficilement oxydables, l'oxydation des acides insaturés est aisée. Une oxydation ménagée par le permanganate de potassium en solution alcaline conduit aux dihydroxyacides :

$$\underset{\text{acide acrylique}}{CH_2=CH-COOH} \xrightarrow{[O]\,;\ H_2O} \underset{\text{acide dihydroxypropionique}}{CH_2OH-CHOH-COOH}$$

Une oxydation énergique s'accompagne de la rupture de la molécule à l'emplacement de la double liaison, conduisant à un mélange de produits différents à partir desquels on arrive à reconnaître la position de la double liaison. C'est de cette manière que l'on a pu déterminer cette position pour l'acide oléique :

$$\underset{\text{acide oléique}}{CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH} \xrightarrow{[O]}$$

$$\rightarrow \underset{\text{acide pélargonique}}{CH_3-(CH_2)_7-COOH} + \underset{\text{acide azélaïque}}{HOOC-(CH_2)_7-COOH}$$

§ 99. Termes principaux des acides insaturés. L'*acide acrylique* (*propénoïque*) est un liquide d'odeur forte, Eb = 140 °C, F = 13 °C, d_4^{20} = 1,06. Miscible à l'eau en toutes proportions. Industriellement, on l'obtient par hydrolyse de l'acrylonitrile :

$$CH_2=CH-CN \xrightarrow{H_2O} CH_2=CH-COOH$$

ou bien par carbonylation de l'acétylène (*réaction de Reppe*) :

$$CH\equiv CH + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4\,;\ Cu_2Cl_2} CH_2=CH-COOH$$

Il existe aussi un procédé en deux phases qui permet l'obtention de l'acide acrylique à partir du propylène :

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CHO \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-COOH$$

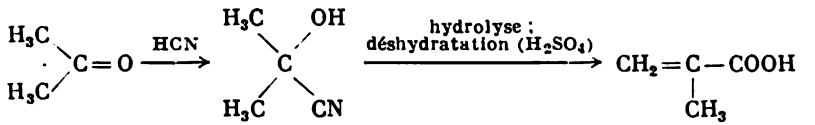
Chacune des deux phases est opérée en présence d'un mélange d'oxydes de bismuth et de molybdène (catalyseurs) avec les rendements de l'ordre de 90 %.

L'acide acrylique et ses dérivés (acrylonitrile, esters) sont aisément polymérisables et servent de base à la fabrication de divers composés macromoléculaires.

L'industrie utilise largement l'*acrylate de méthyle* qui se polymérise facilement en donnant des produits transparents. On le prépare à partir de l'acrylonitrile et de l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique :

$$CH_2=CH-CN \xrightarrow[H_2SO_4\,;\ H_2O]{CH_3OH\,;} CH_2=CH-COOCH_3$$

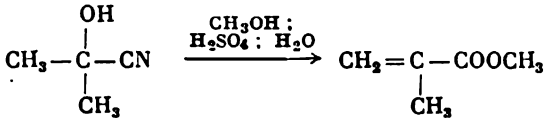
L'*acide méthacrylique* est un liquide (Eb = 160 °C, F = 15 °C, d_4^{20} = 1,05) que l'on obtient industriellement à partir de l'acétone et de l'acide cyanhydrique :



Il y a un autre procédé : l'oxydation de l'isobutylène (de même que l'oxydation du propylène sert à obtenir l'acide acrylique).

Les dérivés de l'acide méthacrylique servent également de monomères dans les réactions de polymérisation.

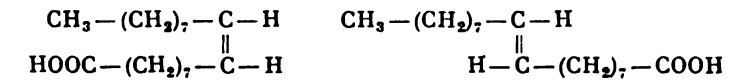
Son dérivé le plus important est le *méthacrylate de méthyle* préparé par chauffage de l'acétonecyanhydrine avec de l'alcool méthylique en présence de H_2SO_4 :



La polymérisation du méthacrylate de méthyle conduit au *polyméthacrylate de méthyle*, appelé verre organique (v. § 185).

L'*acide sorbique* représente les acides à deux doubles liaisons: $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$. C'est un corps cristallin fondant à 134 °C. Existe à l'état naturel (baies du sorbier) et se prépare par synthèse (v. § 102). L'acide sorbique est un précieux conservant des denrées alimentaires. A la concentration de 0,1 % il préserve les viandes et les poissons, les plats préfabriqués, les fromages. Il sert à éviter l'aigrissement des jus de fruits, des sirops, des vins, etc.

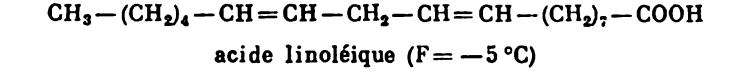
L'*acide oléique* $C_{17}H_{33}COOH$ est un des plus importants acides insaturés supérieurs. Il est très répandu dans la nature, entrant dans la composition de toutes les graisses sous forme d'esters du glycérol (certaines graisses en renfermant jusqu'à 50 % de la masse totale ges acides). C'est un liquide incolore qui se solidifie à froid (F = 14 °C). Sa formule générale $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ correspond à deux isomères géométriques, *cis* et *trans*. Le nom d'acide oléique est attribué à l'isomère *cis*, l'isomère *trans* étant appelé *acide élaïdique*:



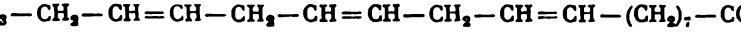
isomère *cis* (acide oléique) — isomère *trans* (acide élaïdique)

L'acide élaïdique ne se rencontre pas à l'état naturel. Il est obtenu par l'action catalytique de l'acide nitreux sur l'acide oléique. A la différence de ce dernier, l'acide élaïdique est un corps solide fondant vers 51-52 °C.

L'*acide linoléique* $C_{17}H_{31}COOH$ et l'*acide linolénique* $C_{17}H_{29}COOH$ entrent dans la composition des huiles végétales. Ainsi, l'huile de lin renferme près de 25 % d'acide linoléique et jusqu'à 58 % d'acide linolénique. Soumis à l'hydrogénation, les deux acides se transforment en acide stéarique, ce qui confirme la structure normale de leur squelette carboné:



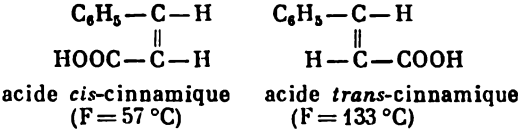
acide linoléique (F = —5 °C)



acide linolénique (F = 11 °C)

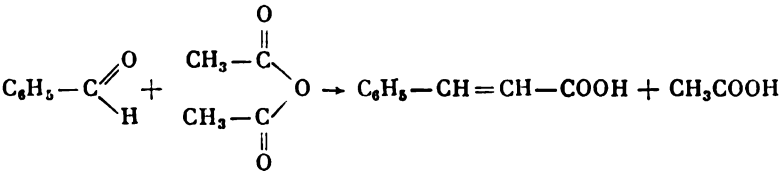
Les deux acides sont facilement oxydés par l'oxygène de l'air et peuvent se polymériser (v. § 112).

L'*acide cinnamique* $C_6H_5-CH=CH-COOH$ est connu sous forme de deux isomères géométriques à constantes physiques différentes :

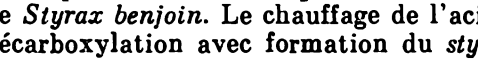


acide *cis*-cinnamique (F = 57 °C) — acide *trans*-cinnamique (F = 133 °C)

Un des principaux procédés de son obtention est la condensation du benzaldéhyde et de l'aldéhyde acétique en présence d'acétate de sodium (*synthèse de Perkin*) :



L'acide cinnamique est un des composants de la résine balsamique odoriférante *Styrax benjoin*. Le chauffage de l'acide cinnamique conduit à sa décarboxylation avec formation du *styrène* (v. § 48) :



DIACIDES CARBOXYLIQUES

Le plus simple terme de la série des diacides est l'*acide oxalique* HOOC—COOH. Son le plus proche homologue est l'*acide malonique* HOOC—CH_2—COOH où les carboxyles sont séparés par un groupe CH_2. En rallongeant successivement la chaîne d'un groupe CH_2, on peut obtenir toute une série de diacides.

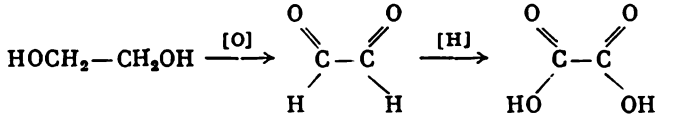
§ 100. Nomenclature. Procédés d'obtention. Propriétés physiques. Nombre de diacides portent des *noms triviaux* (*Tableau 16*). La *nomenclature substitutive* actuelle prévoit pour les acides dibasiques les terminaisons *dioïque* ou *dicarboxylique*. L'acide oxalique devient dans ce cas acide éthanedioïque et l'acide malonique, acide propanedioïque ou méthanedicarboxylique, etc. Mais les noms triviaux sont beaucoup plus usités.

Chacun des termes de la série des diacides peut, à son tour, donner naissance à une série homologue caractérisée par une même disposition relative des carboxyles pour tous les termes de la série :

acide méthylmalonique — acide méthyléthylmalonique

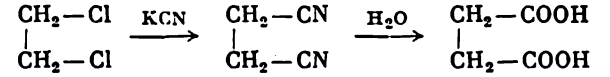
Parmi les procédés d'obtention généraux des diacides nous mentionnerons les suivants.

1° *Oxydation des glycols biprimaires.* La réaction s'effectue par l'intermédiaire du dialdéhyde :



éthylèneglycol — glyoxal — acide oxalique

2° *Action du cyanure de potassium sur les dérivés dihalogénés*, suivie de l'hydrolyse des dinitriles :

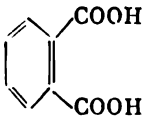


dichloro-1,2 éthane — dinitrile succinique — acide succinique

Les diacides sont des corps cristallins. Les termes inférieurs de la série possèdent une bonne solubilité dans l'eau. La solubilité est moins bonne lorsque le nombre de carbones de la molécule est

Tableau 16

Propriétés physiques de quelques acides dicarboxyliques

Acide	Formule	F, °C	Solubilité à 20 °C, g/100 g d'eau	Constantes de dissociation dans l'eau à 25 °C	
				$K_{a_1} \cdot 10^{-5}$	$K_{a_2} \cdot 10^{-5}$
oxalique (anhydre)	HOOC—COOH	189,5	8,6	5400	5,2
malonique	HOOC—CH_2—COOH	135,6	73,5	149	0,22
succinique	HOOC—$(CH_2)_2$—COOH	185,0	5,8	6,6	0,25
glutarique	HOOC—$(CH_2)_3$—COOH	97,5	63,9	4,7	0,29
adipique	HOOC—$(CH_2)_4$—COOH	152	1,5	3,7	0,39
pimélique	HOOC—$(CH_2)_5$—COOH	105	5,0	3,1	0,37
maléique (*cis*)	HOOC—CH=CH—COOH	130	79	1000	0,55
fumarique (*trans*)	*Idem*	286	0,7	96	4,1
phtalique		206-208 (décomp)	0,8	110	0,4

plus grand, mais elle est relativement meilleure pour les composés à nombre impair de carbones. Les points de fusion des composés à nombre pair de carbones sont plus élevés que ceux de leurs voisins à nombre impair de carbones (v. § 93).

En solution aqueuse, les acides dicarboxyliques se dissocient suivant ce schéma:

$$HOOC-COOH \rightleftarrows (HOOC-COO)^- + H^+$$

$$(HOOC-COO)^- \rightleftarrows (OOC-COO)^{2-} + H^+$$

Le *Tableau 16* présente les deux constantes de dissociation. Les acides dibasiques sont plus forts que les monoacides. Plus les deux carboxyles sont rapprochés l'un de l'autre à l'intérieur de la molécule, plus l'influence de l'un sur l'acidité de l'autre est grande. L'acide oxalique est le plus fort (2000 fois environ plus fort que l'acide acétique).

La valeur de la seconde constante de dissociation est de beaucoup inférieure à celle de la première, le détachement du second proton étant sensiblement plus difficile.

§ 101. Propriétés chimiques des diacides. En général, les propriétés chimiques des acides dicarboxyliques rappellent celles des monoacides: ils forment les sels, les esters, les chlorures, etc. Suivant le nombre de carboxyles (un ou deux) participant à la réaction, il se forme des sels acides ou neutres, des esters acides ou neutres, des chlorures complets ou non, etc.

La disposition intermoléculaire des carboxyles l'un par rapport à l'autre influe sur les propriétés de ces composés. Lorsque les carboxyles voisinent, leurs possibilités d'interaction sont les plus grandes. S'ils sont séparés par une chaîne de 6 carbones et plus, leur interaction devient insignifiante.

Parmi les propriétés spécifiques des diacides il faut mentionner leur façon de réagir au chauffage: la nature des transformations subies dépend de la distance entre carboxyles.

Le chauffage rapide de l'acide oxalique, dont les carboxyles sont en 1,2, conduit à sa décarboxylation en acide formique et dioxyde de carbone. Si le chauffage est effectué en présence d'acide sulfurique concentré, l'acide formique se décompose à son tour:

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow{200\ ^\circ C} \begin{cases} \xrightarrow{} CO_2 + HCOOH \\ \xrightarrow{H_2SO_4} CO_2 + CO + H_2O \end{cases}$$

L'*acide malonique* et ses homologues (acides dont les carboxyles sont en 1,3, étant tous les deux portés par un même carbone) sont facilement décarboxylés en donnant le monoacide acétique et ses

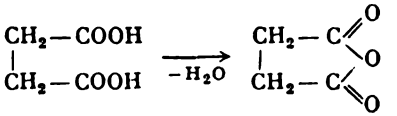
homologues :

$$HOOC-CH_2-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} CH_3-COOH$$

$$HOOC-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow[-CO_2]{} R-CH_2-COOH$$

La proximité des groupes carboxyles détermine l'instabilité thermique de ces composés.

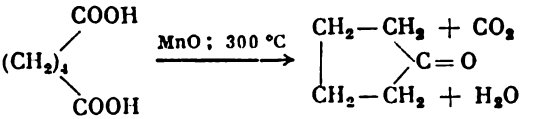
Le chauffage des *acides succinique* et *glutarique* ou de leurs homologues (carboxyles en 1,4 ou 1,5) conduit au détachement de l'eau et à la formation d'anhydrides cycliques penta ou hexagonaux :



acide succinique — anhydride succinique

Le même comportement est caractéristique de l'acide phtalique (acide aromatique *o*-dicarboxylique) qui se transforme en anhydride phtalique (§ 51).

Le chauffage catalytique de l'acide adipique conduit à sa décarboxylation et cyclisation en cyclopentanone :



§ 102. Termes principaux des diacides. L'*acide oxalique* (*éthanedioïque*) a d'habitude la forme du cristallohydrate HOOC—COOH·$2H_2O$ fondant à 101 °C. L'acide anhydre fond à 189,5 °C.

Cet acide existe à l'état libre ou sous forme de sels, *oxalates*. L'oxalate de calcium se trouve dans toutes les plantes ; l'oxalate acide de potassium (sel d'oseille) est contenu dans l'oseille. Les oxalates alcalins sont hydrosolubles, tandis que l'oxalate de calcium est pratiquement insoluble dans l'eau froide. Certains troubles du métabolisme s'accompagnent de l'accumulation de l'oxalate calcique dans l'organisme humain en provoquant la formation de calculs biliaires, rénaux ou urinaires.

La faible solubilité de l'oxalate de calcium est utilisée par la chimie analytique pour l'identification et le dosage du calcium.

L'aptitude à la décarboxylation par chauffage, dont on vient de parler, et une bonne oxydabilité sont deux propriétés caractéristiques de l'acide oxalique. Résultant lui-même de l'oxydation de nombreux corps organiques, l'acide oxalique peut être facilement

oxydé à son tour par le permanganate de potassium :

$$HOOC-COOH \xrightarrow{[O]} CO_2 + H_2O$$

C'est, particulièrement, la chimie analytique qui se sert de cette faculté pour titrer le permanganate de potassium. L'acide oxalique est appliqué industriellement pour la teinture des tissus. Il sert d'agent de blanchiment ; on l'utilise pour enlever les taches d'encre et de rouille sur les tissus.

Sa préparation industrielle — par chauffage du formiate de sodium — a été décrite plus haut (v. § 95).

Acide malonique. Dans l'industrie, l'acide malonique est obtenu à partir de l'acide monochloracétique par l'intermédiaire du mononitrile, ce dernier étant hydrolysé :

$$Cl-CH_2-COOH \xrightarrow{KCN} NC-CH_2-COOH \xrightarrow{H_2O} HOOC-CH_2-COOH$$

Les carboxyles activent les hydrogènes du groupe CH_2 qui les sépare. L'aptitude réactionnelle élevée des atomes d'hydrogène influe non seulement sur les propriétés de l'acide lui-même mais aussi sur celles de ses esters, ce qui est utilisé dans quelques synthèses.

Ainsi, la condensation de l'acide malonique avec des aldéhydes ou cétones conduit à des acides α,β-insaturés :

$$CH_3-C(=O)-H + H_2C(COOH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-CH=C(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{}$$

acide éthylidène-malonique

$$\rightarrow CH_3-CH=CH-COOH$$

acide crotonique

Dans le cas des aldéhydes insaturés cette réaction conduit aux *acides polyéniques* (acides à plusieurs liaisons doubles) :

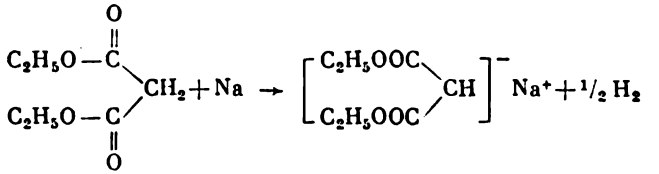
$$CH_3-CH=CH-C(=O)-H + H_2C(COOH)_2 \rightarrow CH_3-CH=CH-CH=C(COOH)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH + CO_2$$

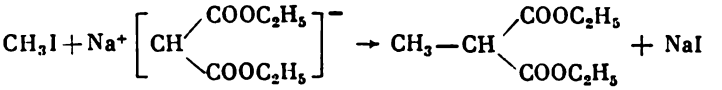
acide sorbique

Le *malonate d'éthyle* (*ester malonique*) est le plus important dérivé de cet acide. Ce liquide d'odeur agréable, bouillant à 199 °C, est largement utilisé dans beaucoup de synthèses de laboratoire.

Par action du sodium métallique ou de l'éthylate de sodium sur le malonate d'éthyle on obtient l'*ester sodomalonique*

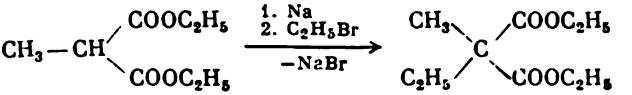


facilement alcoylé par des dérivés halogénés en dérivés du malonate d'éthyle substitués sur le carbone:



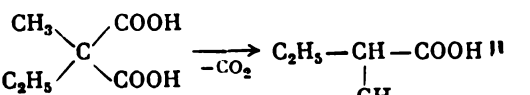
ester sodomalonique — méthylmalonate d'éthyle

Dans l'ester ainsi obtenu l'hydrogène du groupe CH est également remplaçable par le sodium et, ensuite, par un autre radical hydrocarbure, ce qui donne finalement des *dialcoylmalonates*:



méthyléthylmalonate d'éthyle

L'hydrolyse des alcoyl et dialcoylmalonates conduit aux acides maloniques substitués (*synthèse de Conrad*). Leur décarboxylation donne des acides monobasiques, homologues de l'acide acétique:



acide méthyléthylacétique

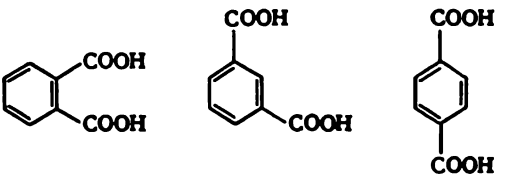
L'*acide adipique* HOOC—$(CH_2)_4$—COOH est facilement soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'eau froide et l'éther.

On l'obtient industriellement par oxydation du cyclohexanol, de la cyclohexanone ou du cyclohexane (v. § 25). La synthèse de l'acide adipique par hydrocarboxylation du butadiène (sur cobalt-carbonyle à 200 °C, sous 200 à 500 kg/cm²) est un autre procédé intéressant et qui a de l'avenir:

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2CO + 2H_2O \longrightarrow HOOC-(CH_2)_4-COOH$$

L'acide adipique est utilisé en grandes quantités pour produire du Nylon. Il peut remplacer dans l'industrie alimentaire les acides citrique et tartrique. Ses esters — adipate de butyle et adipate d'octyle — s'emploient comme plastifiants dans la fabrication de matières plastiques.

Acides phtaliques. L'oxydation des hydrocarbures aromatiques à deux chaînes latérales peut conduire, suivant la disposition de ces chaînes, à un des trois acides dicarboxyliques isomères dits *phtaliques*:



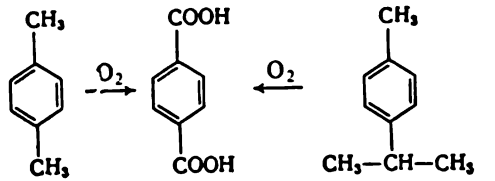
acide phtalique *acide isophtalique* *acide téréphtalique*

L'*acide phtalique* est un corps cristallin dont le point de fusion est compris entre 206 et 208 °C (décomposition), soluble dans l'eau chaude.

On le prépare par oxydation catalytique du naphtalène. C est pratiquement l'*anhydride phtalique* qui est ainsi obtenu (v. § 51). Les diesters de l'acide phtalique — les *phtalates de dibutyle* et *de dioctyle* à faible pression de vapeur et à hauts points d'ébullition — ont trouvé de nombreuses applications. Ils sont utilisés dans les pompes à vide et dans les pompes à diffusion, où ils remplacent le mercure, et aussi comme plastifiants pour les plastiques.

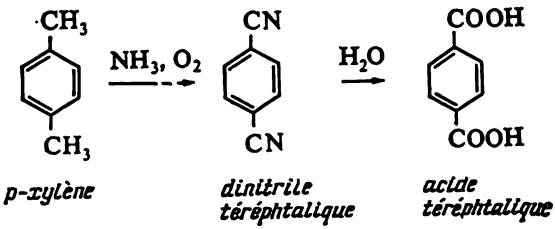
L'*acide téréphtalique* est sublimable à 300 °C sans fondre, peu soluble dans l'eau et les solvants organiques.

On le prépare industriellement par oxydation du *p*-xylène ou du cymène, substance tirée de la gemme (oxydation en phase liquide sur sels de cobalt et de manganèse):

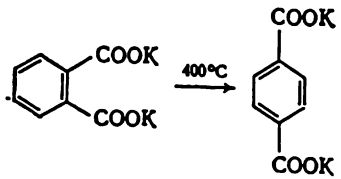


p-xylène *acide téréphtalique* *cymène*

L'ammonolyse oxydative du *p*-xylène est un autre bon procédé de son obtention :



Un procédé important est l'obtention de l'acide téréphtalique par isomérisation du phtalate de potassium en présence de catalyseur (phtalate de zinc et de cadmium) :



L'acide téréphtalique est produit en grandes quantités pour être utilisé dans la fabrication des fibres synthétiques commercialisées sous le nom de Lavsan (v. § 189).

Les *acides maléique* et *fumarique* sont des diacides insaturés, isomères géométriques :

H—C—COOH ‖ H—C—COOH	HOOC—C—H ‖ H—C—COOH
isomère *cis* acide maléique (F = 130 °C)	isomère *trans* acide fumarique (F = 286 °C)

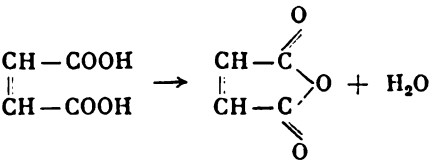
C'est l'étude de ces deux acides qui a fourni l'essentiel des renseignements sur l'isomérie *cis-trans* des composés éthyléniques.

L'acide maléique est moins stable que l'acide fumarique. Il peut se transformer en acide fumarique plus stable sous l'action de certaines substances (traces d'iode, de brome, d'acide nitreux), alors que l'acide fumarique se transforme en acide maléique sous l'effet des rayons UV ou du chauffage : cette transformation exige donc un apport d'énergie.

L'acide fumarique est peu soluble dans l'eau (moins de 1 %) ; le maléique l'est beaucoup mieux (près de 50 %). L'acide maléique est plus fort que l'acide fumarique.

Les deux acides participent aux réactions caractéristiques de la double liaison (décolorent l'eau bromée, le permanganate de potassium) ainsi qu'aux réactions types du carboxyle en formant deux séries de dérivés (sels acides et neutres, esters acides et neutres, etc.).

Les deux acides se transforment par réduction en acide succinique. Tout cela prouve que leur structure chimique est la même. Cependant, seul l'acide maléique forme un anhydride cyclique, ce qui confirme sa configuration *cis*:

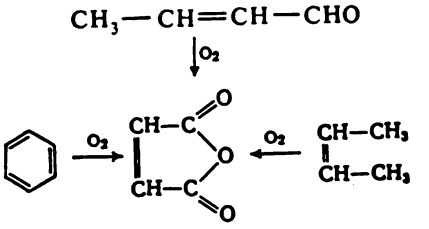


acide maléique — anhydride maléique

Dans le cas de l'isomère *trans* les carboxyles sont trop éloignés l'un de l'autre pour pouvoir se fermer en anhydride cyclique.

L'acide fumarique existe à l'état naturel: il se rencontre dans les champignons, les lichens et, en faibles quantités, dans les cellules animales; il participe au métabolisme. L'acide maléique n'a pas été trouvé dans la nature. Il est toxique.

Industriellement, on prépare l'acide maléique, sous forme d'anhydride maléique, en oxydant certaines substances par l'oxygène de l'air en présence de catalyseur (pentoxyde de vanadium):

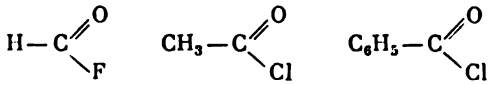


HALOGÉNURES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

On appelle *halogénures d'acide* les dérivés fonctionnels des acides dans lesquels l'hydroxyle carboxylique est substitué par un halogène: $R-C(=O)-X$. Ils sont également appelés *halogénures d'acyle.*

§ 103. Nomenclature. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques. Les noms des halogénures d'acyle sont formés suivant le même modèle que pour les halogénures d'alcoyle, en

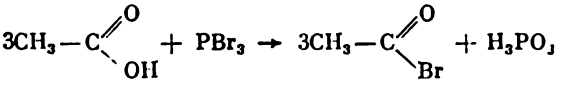
partant des groupes acyles, par exemple :

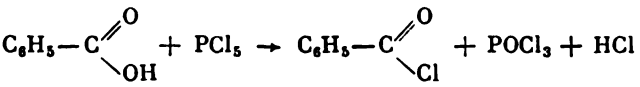


fluorure de formyle — chlorure d'acétyle — chlorure de benzoyle

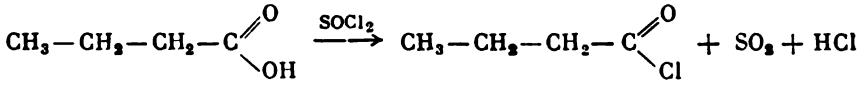
Ils sont préparés par des voies différentes. Le choix du réactif est lié au mode de séparation des produits obtenus : le point d'ébullition de l'halogénure que l'on veut préparer doit différer des points d'ébullition des produits secondaires. Dans la pratique on se sert normalement des procédés suivants.

1° Action des halogénures de phosphore sur les acides :





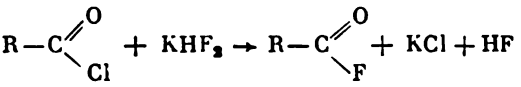
2° Action du chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur les acides ou les anhydrides d'acide en présence de pyridine qui sert de catalyseur :



acide butyrique — chlorure de butyryle

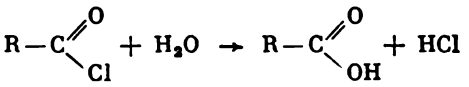
L avantage de ce procédé consiste en ce que les produits de la réaction secondaires sont gazeux et le produit principal est donc facilement isolé sous sa forme pure.

Les *fluorures d'acyle* se préparent à partir des halogénures d'acyle sous l'action de KHF_2 :

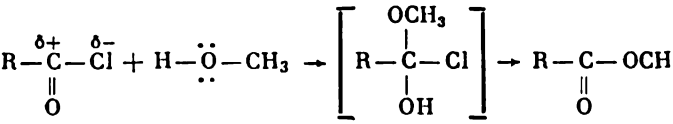


Les *iodures d'acyle* sont peu stables.

Les *chlorures d'acyle* sont les plus importants composés de ce type. Les chlorures d'acides inférieurs sont des liquides d'odeur irritante et ceux d'acides supérieurs sont des solides. Ils ne sont pas solubles dans l'eau, mais réagissent avec cette dernière (hydrolyse) : beaucoup de chlorures d'acyle liquides fument à l'air :

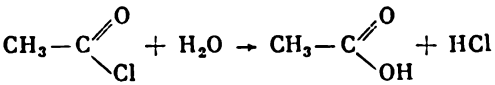


Ces substances sont très réactionnelles. Leur réactivité est assurée par le carbone carboxylique porteur d'une forte charge positive qui apparaît sous l'effet de deux atomes très électronégatifs: oxygène et chlore. C'est pour cette raison que le carbone carbonylique réagit facilement avec les nucléophiles. Il y a d'abord addition du réactif nucléophile (eau, alcool, amine) sur la double liaison C=O. L'intermédiaire formé se débarrasse ensuite d'une molécule de chlorure d'hydrogène. Ainsi, la réaction avec un alcool conduit à un ester:



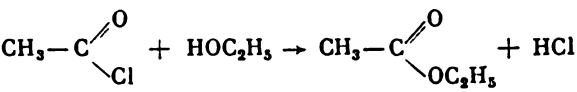
Cette réaction introduit un *groupe acyle* dans une molécule organique. De telles réactions sont dites *réactions d'acylation*:

1° Acylation de l'eau (*hydrolyse*) — formation d'acides:



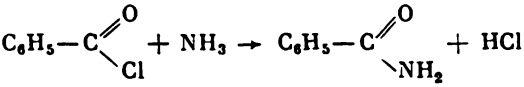
chlorure d'acétyle — acide acétique

2° Acylation des alcools (*alcoolyse*) — formation d'esters:



acétate d'éthyle

3° Acylation de l'ammoniac (*ammonolyse*) — formation d'amides:



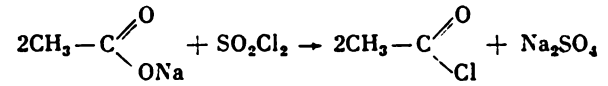
chlorure de benzoyle — benzamide

4° Acylation des hydrocarbures aromatiques (*synthèse de cétones d'après Friedel-Crafts*) a été considérée plus haut (v. § 83).

§ 104. Quelques halogénures d'acide. Le *chlorure de formyle* HCOCl est le plus simple composé de ce type. Ce chlorure ne peut être isolé à l'état libre (il se décompose en CO et HCl), mais son existence est confirmée par certaines réactions, celle de Gattermann par exemple (v. § 83).

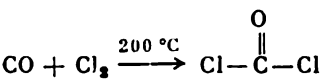
Le *fluorure de formyle* HCOF est un gaz d'odeur forte, liquéfiable à —26 °C. A température ambiante il se décompose en CO et HF. C'est Nesméianov qui, le premier, l'a obtenu à partir du fluorure de benzoyle et de l'acide formique.

Le *chlorure d'acétyle* CH_3COCl est un liquide qui bout à 51 °C. Il fume à l'air et réagit violemment avec l'eau. On l'utilise largement comme acétylant. Son obtention industrielle part de l'acétate de sodium anhydre et du chlorure de sulfuryle :



Le *chlorure de benzoyle* C_6H_5COCl est un liquide bouillant à 197 °C, d'une odeur désagréable et irritante. Cette substance est préparée par action de PCl_5 sur l'acide benzoïque (v. § 103) ou bien par action du chlore sur le benzaldéhyde (v. § 86). On l'emploie comme benzoylant dans quelques synthèses.

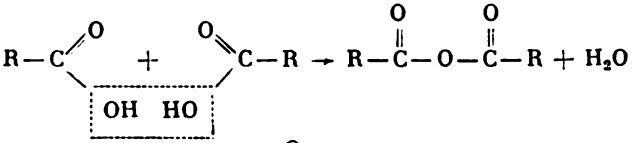
Le *phosgène* (*chlorure de carbonyle*) $COCl_2$ bout à 8,3 °C. Il a une odeur d'herbe fanée. Industriellement, on l'obtient de l'oxyde de carbone et du chlore en présence de charbon activé :



Pendant la Première Guerre mondiale il fut employé comme gaz de combat asphyxiant et toxique général. Son action toxique présente une période latente, les signes d'intoxication n'apparaissant pas pendant les deux premières heures. Il est dix fois plus toxique que le chlore. Bien que le phosgène soit très dangereux à manipuler, il est assez fréquemment utilisé dans des synthèses de laboratoire ainsi que dans l'industrie.

ANHYDRIDES D'ACIDES CARBOXYLIQUES

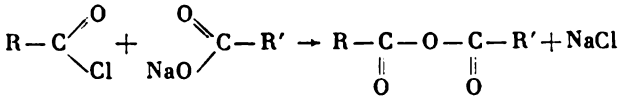
Les *anhydrides d'acide* sont d'importants dérivés fonctionnels que l'on peut considérer comme produits de déshydratation des acides :



ou comme oxydes d'acyle .

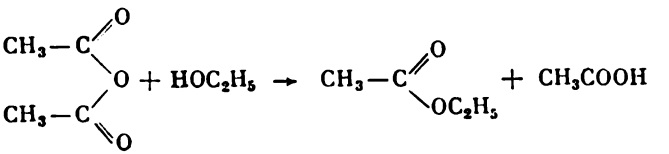
Dans les molécules d'anhydrides deux radicaux d'acide sont liés entre eux par l'intermédiaire de l'oxygène. Leurs noms proviennent de ceux des acides correspondants.

§ 105. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques. Les anhydrides résultent de la réaction d'un chlorure d'acide avec un sel d'acide carboxylique. Si l'on prend les dérivés de deux acides différents, il en résulte des anhydrides mixtes:



Les anhydrides d'acides inférieurs sont des liquides d'odeur piquante, insolubles dans l'eau. Les anhydrides d'acides supérieurs sont des corps cristallins inodores. Les anhydrides bouillent plus haut que les acides correspondants.

Par leurs propriétés chimiques les anhydrides ressemblent aux chlorures d'acide. Ils sont également des acylants, mais leur action est plus douce que celle des chlorures d'acide. L'action des anhydrides sur les alcools conduit aux *esters* et sur l'ammoniac, aux *amides*. Ces réactions sont tout à fait analogues à celles des chlorures d'acide, mais il en résulte des mélanges de produit principal et d'acide organique. Ainsi, le schéma de la réaction avec un alcool est le suivant:



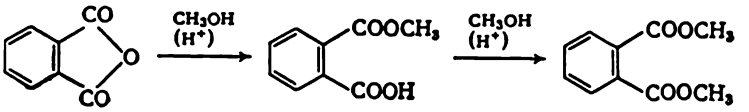
Les anhydrides sont hydrolysés en acides sous l'effet de l'eau, mais cette réaction est plus lente que dans le cas des chlorures d'acide.

§ 106. Quelques anhydrides. L'*anhydride acétique* est un liquide (Eb = 139,5 °C) non miscible à l'eau. A froid, il ne réagit que lentement avec cette dernière. L'industrie en produit de grandes quantités à partir du cétène et de l acide acétique. Il est largement consommé pour la production des fibres d'acétate. On s'en sert également en qualité d'acétylant.

L'*anhydride maléique*, corps cristallin fondant à 52,8 °C, est préparé industriellement par oxydation catalytique du benzène (v. § 102). Dans les réactions avec les diènes conjugués (v. § 40) il se comporte en diénophile typique. On l'emploie dans la production du caoutchouc synthétique pour le dosage du butadiène dans les gaz, et dans l'industrie des plastiques pour identifier quelques autres hydrocarbures diéniques.

L'*anhydride phtalique* est un corps solide qui cristallise sous forme d'aiguilles blanches fondant à 128 °C, bout à 285 °C et se sublime facilement. Dans l'industrie, on le prépare par oxydation du naphtalène (v. § 51) pour l'utiliser dans des synthèses. Sa réaction avec les alcools conduit aux mono et diesters de l'acide phtalique

(*phtalates*) :

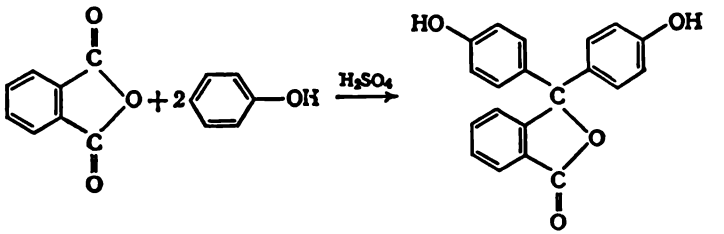


Le *phtalate de diméthyle* est un liquide possédant une odeur faible, employé en tant que *répulsif* : produit qui sert à repousser les moustiques, moucherons, taons, tiques.

Certains phtalates sont de bons plastifiants (le phtalate de dibutyle, par exemple).

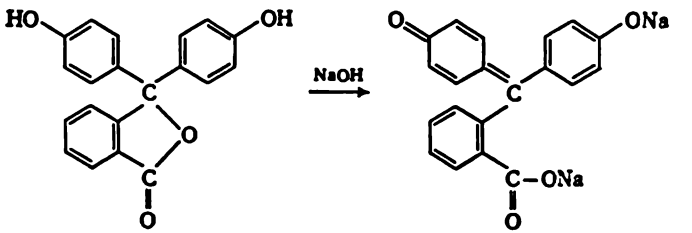
L'anhydride phtalique forme, par interaction avec l'ammoniac, l'imide de l'acide phtalique : *phtalimide* (v. § 113). La condensation de l'anhydride phtalique avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium conduit à l'*anthraquinone* (procédé industriel, v. § 90) qui sert à produire des colorants.

Les réactions de condensation avec les phénols par l'intermédiaire de l'oxygène carbonylique sont caractéristiques de l'anhydride phtalique. De cette réaction résultent les *phtaléines*, composés qui font partie des dérivés du triphénylméthane :



phénolphtaléine

La *phénolphtaléine* se présente sous forme de cristaux blancs. Elle est parfaitement soluble dans l'alcool. Soumise à l'action d'un alcali, la phénolphtaléine se transforme en sel de couleur rouge framboise :



La phénolphtaléine est utilisée comme indicateur en chimie et comme laxatif léger en médecine. On connaît également d'autres colorants de ce type. Ainsi, la condensation de l'anhydride phtalique avec le résorcinol donne la *fluorescéine.*

L'anhydride phtalique peut entrer en réaction de polycondensation avec les polyols en formant des résines alkydes (v. § 190).

PEROXYDES D'ACYLE. PERACIDES

§ 107. Procédés d'obtention. Quelques termes. L'interaction des anhydrides ou des chlorures d'acide avec les peroxydes métalliques conduit aux *peroxydes d'acyle*:

$$2C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow[-2NaCl]{Na_2O_2} C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

peroxyde de benzoyle

La réaction des peroxydes d'acyle avec les alcoolates de sodium suivie de l'action d'un acide minéral donne les *hydroperoxydes d'acyle (peracides)*:

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \xrightarrow{CH_3ONa}$$

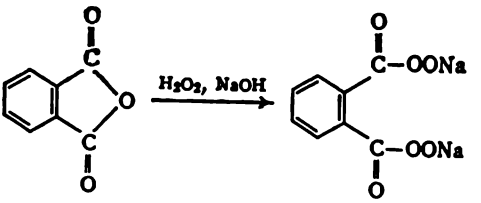
$$\rightarrow C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OONa + C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$$

$$\downarrow H^+$$

$$C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OOH$$

acide perbenzoïque

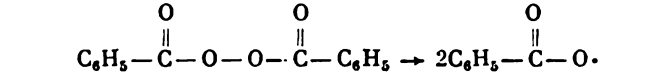
Les sels de ces acides s'obtiennent également par réaction des anhydrides avec le peroxyde d'hydrogène en présence d'alcali caustique:



Les peroxydes d'acyle et les peracides sont des oxydants forts. A froid, les peracides se décomposent lentement avec dégagement

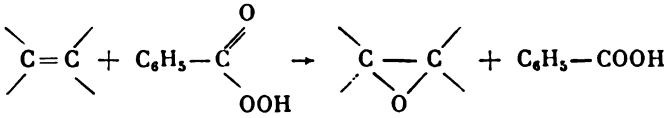
d'oxygène. Chauffés, ils explosent, ce qui interdit leur sublimation. Agissant comme oxydants, ils libèrent l'halogène des halogénures d'hydrogène et oxydent les alcènes en leurs oxydes. On les emploie d'habitude sous forme de solution dans le chloroforme ou dans le tétrachlorure de carbone.

Le *peroxyde de benzoyle* est un corps cristallin (F = 108 °C). Il est plus stable que les autres peroxydes d'acyle : on peut le conserver et transporter. Soumis au chauffage ou aux rayons UV, le peroxyde de benzoyle se décompose en explosant. Lorsque l'on chauffe sa solution dans un solvant organique, la décomposition est lente et il se forme des radicaux libres :



Le peroxyde de benzoyle trouve des applications industrielles en tant qu'initiateur de polymérisation.

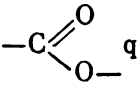
L'*hydroperoxyde de benzoyle* (*acide perbenzoïque*), corps cristallin fondant à 43 °C, a une odeur d'hypochlorite. On le prépare à partir du peroxyde de benzoyle et de l'alcoolate de sodium, l'intermédiaire obtenu étant acidifié. L'hydroperoxyde de benzoyle s'emploie dans des synthèses et aussi comme réactif servant à déterminer la position de la double liaison (*réaction de Priléjaïev*). Son action sur les oléfines conduit aux α-oxydes :



Par réaction avec l'eau, les α-oxydes donnent les glycols, l'oxydation de ces derniers conduisant aux cétones ou aldéhydes. C'est ainsi que les produits de l'oxydation permettent de juger de la position de la double liaison.

ESTERS D'ACIDES CARBOXYLIQUES

Les esters sont les plus importants dérivés fonctionnels des acides. Leur formule générale est , ce qui permet de les considérer comme étant dérivés des acides par substitution d'un groupe alcoxy à l'hydroxyle.

§ 108. Isomérie. Nomenclature. Propriétés physiques des esters. C'est la structure des radicaux liés au *groupe acylate*  qui détermine l'isomérie des esters.

Leurs noms sont normalement dérivés du radical hydrocarbure de l'alcool et de la racine du nom de l'acide par adjonction de la désinence *ate* (ou *oate* si le nom d'acide se termine en *oïque*). On les dénomme aussi en se servant des noms des alcools et des acides qui donnent naissance à l'ester en question (*Tableau* 17).

Tableau 17

Quelques noms d'esters

Formule	Nom	
	rationnel	substitutif
$H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OCH_3$	Ester méthylique de l'acide formique	Formiate de méthyle
$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$	Ester éthylique de l'acide acétique	Acétate d'éthyle
$CH_2=CH-CHCl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$		Ethylchloro-2 butène-2 oate

Les esters se rencontrent partout dans la nature. L'arôme de nombreux fruits et fleurs est dû à la présence d'esters. Les *corps gras* qui sont eux aussi des esters sont extrêmement répandus dans les règnes végétal et animal.

Les esters de monoalcools inférieurs et d'acides inférieurs sont des liquides volatils d'une odeur agréable de fleurs ou de fruits. Le formiate d'éthyle sent le rhum, l'acétate d'isoamyle la poire, le butyrate d'éthyle l'abricot, le butyrate d'isoamyle l'ananas, l'isovalérate d'isoamyle sent la pomme, l'acétate de benzyle le jasmin, etc. C'est grâce à leur odeur agréable que ces esters sont utilisés en parfumerie et dans l'industrie alimentaire en tant qu'*essences de fruits*. Ces esters sont peu solubles dans l'eau, mais se dissolvent bien dans les solvants organiques et sont eux-mêmes des solvants. Les points d'ébullition des esters sont inférieurs à ceux des acides correspondants, faute d'association. Ainsi, l'acide acétique bout à 118 °C et l'acétate d'éthyle, à 78 °C.

§ 109. Procédés d'obtention. C'est l'interaction des acides carboxyliques avec les alcools (*estérification*) qui constitue le

principal procédé d'obtention des esters :

$$R-C(=O)-OH + R'-OH \underset{\longleftarrow}{\overset{H^+}{\longrightarrow}} R-C(=O)-OR' + H_2O$$

La catalyse est assurée par H_2SO_4 concentré, HCl gazeux, BF_3, etc.

Le rôle du catalyseur acide consiste à additionner son proton sur l'oxygène carbonylique, ce qui fait croître la charge positive sur le carbone carboxylique, le rendant plus apte à recevoir le nucléophile (l'alcool) :

$$R-C(=O)-OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} \left[R-\overset{+}{C}(-OH)_2\right] \overset{R'-\ddot{O}H}{\rightleftharpoons} \left[R-\overset{\ddot{O}H}{\overset{|}{\overset{+}{C}}}-OH\right]^{+}_{R'OH} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R-C(OR')=O + [H_3O]^+$$

L'alcool laisse son oxygène dans l'ester : ce fait a été prouvé grâce à l'utilisation d'un alcool marqué à l'isotope ^{18}O.

La réaction d'estérification est réversible. Un excès d'alcool ou d'acide favorise le déplacement de l'équilibre vers la droite. Le rendement en ester peut aussi être amélioré par évacuation constante d'un des produits formés (l'ester ou l'eau) de la zone réactionnelle.

La vitesse d'estérification dépend de la nature de l'acide et de l'alcool ou, plus précisément, de l'atome de carbone sur lequel l'hydroxyle est fixé (carbone primaire, secondaire ou tertiaire) et de la structure de la chaîne carbonée liée au carboxyle. Les radicaux volumineux créent des empêchements stériques en gênant la formation d'intermédiaires d'addition. Les alcools tertiaires sont les moins aptes à l'estérification (Menchoutkine, 1887).

En ce qui concerne les autres procédés de préparation des esters, mentionnons l'acylation des alcools par les chlorures d'acide ou les anhydrides d'acide (c'est ainsi que l'on obtient les esters d'alcools tertiaires et de phénols) et l'addition des acides carboxyliques sur les alcènes (procédé qui a une valeur industrielle) :

$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + HO-C(=O)-CH_3 \xrightarrow{BF_3} (CH_3)_3C-O-C(=O)-CH_3$$

acétate de *tert*-butyle

L'industrie utilise également l'addition des acides carboxyliques sur l'acétylène. C'est de cette façon que l'on obtient les *esters de*

vinyle (200 °C, en présence de sels de cadmium ou de zinc):

$$CH \equiv CH + HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightarrow \underset{\text{acétate de vinyle}}{CH_2=CH-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3}$$

Il y a un autre procédé industriel pour obtenir l'*acétate de vinyle*: la condensation oxydative de l'éthylène et de l'acide acétique sur catalyseurs organométalliques:

$$CH_3COOH + CH_2=CH_2 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3COOCH=CH_2$$

L'acétate de vinyle est un semi-produit de valeur pour la synthèse de polymères.

§ 110. Propriétés chimiques des esters. Les réactions chimiques suivantes sont caractéristiques des esters.

1° *Hydrolyse.* Cette réaction est favorisée en milieu acide ou basique. Si la réaction est conduite sur catalyseur acide, elle est réversible et donne un acide et un alcool:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' \underset{\longleftarrow}{\overset{(H_2O)H^+}{\longrightarrow}} R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + R'OH$$

La réaction devient irréversible en milieu alcalin où elle est plus rapide et conduit à un alcool et un sel de l'acide correspondant.

L'aptitude des esters à l'hydrolyse en milieu alcalin les distingue nettement des éthers et des acétals. On sait que les acétals ne peuvent être hydrolysés qu'en milieu acide et que les éthers ne sont décomposés que par l'action des halogénures d'hydrogène, acides forts.

2° *Transestérification.* Lors du chauffage des esters avec des alcools en présence d'un acide minéral ou d'un alcoolate (milieu alcalin), on assiste à l'échange des alcoxyles. La réaction est réversible. Le taux de transformation dépend de la quantité d'alcool:

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' + R''OH \rightleftarrows R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR'' + R'OH$$

On utilise cette réaction pour obtenir des esters variés.

3° L'ammonolyse conduit aux amides:

$$\underset{\text{acétate d'éthyle}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5} + NH_3 \rightarrow \underset{\text{amide acétique}}{CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2} + C_2H_5OH$$

4° La *réduction* d'un ester est plus aisée que celle d'un acide. Elle conduit à l'alcool primaire correspondant à l'acide de l'ester concerné. La réduction se fait par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, ainsi que par le sodium dans l'alcool bouillant ou par

l'hydrogène sur catalyseur cuivre-chrome :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OR' \xrightarrow{\text{réduction}} R-CH_2OH + R'OH$$

§ 111. Cires. Les cires naturelles sont constituées par un mélange d'esters d'acides gras supérieurs et d'alcools supérieurs et qui renferme également des alcools supérieurs libres, des acides et des paraffines à chaîne normale. La *cire d'abeilles* (F = 60 à 62 °C) est composée d'esters d'alcools primaires et d'acides à nombre pair de carbones (C_{24} à C_{34}) et contient également des alcanes libres à nombre impair de carbones (C_{25} à C_{31}).

Les feuilles et les fruits de certaines plantes sont recouverts d'une mince couche de cire qui les protège. La composition de la *cire de coton* est proche de celle de la cire d'abeilles. La cire recouvrant les feuilles du tabac se compose presque exclusivement de paraffines C_{25} à C_{33}, tandis que la cire des feuilles de choux est constituée à 95 % par la paraffine $C_{29}H_{60}$.

Une cire solide, le *blanc de baleine* (*spermaceti*) fondant entre 41 et 48 °C, et une cire liquide, l'*huile de spermaceti*, ont été tirées de la tête du cachalot. Le blanc de baleine se compose surtout de palmitate de cétyle (ester cétylique de l'acide palmitique) $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$. L'huile de spermaceti comporte principalement des esters d'alcools insaturés (de l'alcool oléique $C_{17}H_{33}CH_2OH$) et d'acides insaturés supérieurs à nombre pair de carbones (C_{12} à C_{16}).

La *lanoline*, cire de la laine du mouton, est un mélange d'esters d'acides C_{10} à C_{20} et d'alcools C_{18} à C_{20} et qui comporte aussi des hydroxyacides, etc.

La consistance et la température de congélation d'une cire sont fonction de sa constitution (longueur de chaîne des radicaux, insaturation). Plus la chaîne carbonée de l'acide ou de l'alcool est longue, plus le point de fusion est élevé. La présence de doubles liaisons abaisse la température de fusion. Le spermaceti et la lanoline sont utilisés en médecine et en parfumerie pour préparer des onguents et des crèmes.

LIPIDES

§ 112. Corps gras naturels et leur traitement industriel. Les organismes végétaux et animaux renferment, à côté des protides et des glucides, les corps gras et les matières apparentées que l'on réunit sous le nom générique de *lipides*.

Les lipides se trouvent dans l'organisme soit sous forme de graisse protoplasmique (qui entre dans la composition du protoplasma cellulaire) soit sous celle de graisse de dépôt (dont le site est le tissu adipeux). La graisse protoplasmique, étant un des constituants de la cellule, s'y trouve combinée avec des protides, sa quantité demeu-

rant inchangée même lorsque l'organisme s'épuise de faim ou s'engraisse. Dans ces cas-là c'est la quantité de graisse de dépôt qui change.

Le rôle biologique des lipides est important: ils alimentent l'organisme animal en énergie; l'oxydation, dans l'organisme, d'un gramme de graisse fournit 39 kJ. Les lipides sont de bons solvants des agents biologiques (vitamines, etc.), ils sont nécessaires pour assurer le bon fonctionnement de l'organisme animal. Le tissu adipeux forme une couche isolante souple qui protège les organes internes et tout le corps contre les chocs et le refroidissement.

La quantité de graisse qu'un organisme animal accumule dépend de son régime alimentaire, âge et autres conditions. Normalement, l'organisme humain en renferme 10 à 20 % de sa masse totale (il peut y en avoir plus dans le cas d'altérations pathologiques). Les animaux engraissés peuvent en avoir jusqu'à 50 % de leur masse. Chez les végétaux, les matières grasses s'accumulent surtout dans les graines et les fruits (grains de lin, chènevis, graines de tournesol, olives, etc.), leur taux atteignant également près de 50 % de la masse totale.

Les plantes synthétisent les corps gras à partir de l'amidon, produit d'assimilation de l'acide carbonique. Dans le règne animal, les graisses se forment à partir des corps gras et des hydrates de carbone alimentaires (les plats farineux et sucrés favorisent l'obésité).

Les corps gras sont constitués d'esters de glycérol et d'acides gras supérieurs: ce sont des *triglycérides* des acides palmitique, stéarique, oléique, linoléique, etc. La nature chimique des corps gras fut établie au début du XIX^{e} siècle par Chevreul. La première synthèse d'un corps gras fut réalisée par Berthelot (1854) qui chauffa du glycérol avec de l'acide stéarique:

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + 3HO-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_{17}H_{35} \xrightarrow{200\ ^\circ C} \begin{array}{l} CH_2-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-O-COC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-O-COC_{17}H_{35} \end{array} + 3H_2O$$

tristéarine

Le reste d'alcool est le même dans toutes les graisses: c'est le résidu de glycérol. Les différences entre les graisses sont donc dues aux résidus d'acides.

On rencontre le plus souvent dans la composition des lipides les acides monocarboxyliques à nombre pair de carbones et à chaîne carbonée linéaire. Les lipides renferment les acides saturés suivants: butyrique (C_4), caproïque (C_6), caprylique (C_8), caprique (C_{10}), laurique (C_{12}), palmitique (C_{16}), stéarique (C_{18}) et arachidique (C_{20}). On y rencontre également les acides insaturés: palmito-oléique, oléique, linoléique et linolénique.

L'*acide butyrique* se trouve dans le beurre (2,4 %) sous forme de glycéride. C'est de là qu'il fut extrait pour la première fois (Chevreul,

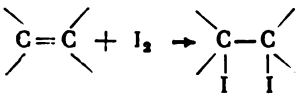
1814). L'acide butyrique libre se forme, parmi d'autres produits de décomposition, lorsque le beurre rancit au cours d'une conservation prolongée. C'est l'acide butyrique qui donne au beurre rance son odeur et sa saveur désagréables. Il est également contenu dans la sueur (l'odeur désagréable de la transpiration est celle de l'acide butyrique).

A côté de l'acide butyrique, les corps gras naturels renferment, sous forme de glycérides, d'autres acides gras à chaîne linéaire et à nombre pair de carbones (C_6 à C_{24}). Ainsi, l'*acide caproïque* $CH_3(CH_2)_4COOH$ se trouve dans le beurre caprin (d'où son nom).

Les huiles des oléagineux contiennent beaucoup d'acide oléique non saturé (son taux atteint 80 % dans l'huile d'olive et 36 % dans l'huile de tournesol). La graisse humaine se compose à 70 % environ d'acide oléique et à 25 % environ d'acide palmitique. Les graisses des ruminants sont riches en acide stéarique. Les substances grasses du lait sont composés à 40 % d'acide oléique et à 25 % d'acide palmitique ; la présence d'acides saturés inférieurs C_4 à C_{12} en est également caractéristique. La teneur en acide butyrique du beurre de vache est de 2,4 % ; le lait de chèvre et de brébis est riche en acides C_6 et C_8, tandis que les graisses des animaux de mer contiennent beaucoup d'acides non saturés C_{16} et C_{18}.

Le fait de contenir des acides variés explique les différences existant entre les lipides quant à leurs propriétés physico-chimiques et chimiques. Les graisses naturelles étant des mélanges de nombreux glycérides, leurs points de fusion ne sont pas nets: elles fondent, après ramollissement, dans un intervalle de températures déterminé. Plus une graisse renferme d'acides saturés (palmitique, stéarique), plus sa température de solidification est élevée.

On détermine la teneur en acides insaturés des graisses à l'aide de l'*indice d'iode*: nombre de grammes d'iode fixés par les constituants insaturés contenus dans 100 g de graisse:



L'indice d'iode du beurre de vache est égal à 30, celui de l'huile de chènevis s'élève à 150, alors que l'indice d'iode de l'huile de lin est compris entre 170 et 180.

Les lipides sont parfaitement solubles dans les solvants organiques: éther, chloroforme, tétrachlorure de carbone, benzène, toluène, essence. Ils sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais peuvent former avec cette dernière des émulsions stables en présence de tensioactifs. Dans les conditions naturelles, les corps gras de l'organisme animal sont émulsionnés par les protides, les sels des acides biliaires, etc.

Le *lait* est un exemple d'émulsion aqueuse de graisse, stabilisée par protides. L'émulsification est nécessaire pour assurer une digestion rapide des corps gras alimentaires. Les matières grasses digérées sont hydrolysées par l'enzyme *lipase* (contenu dans la salive, le foie, le suc gastro-intestinal), en produisant des acides libres et du glycérol qui s'infiltrent à travers les parois intestinales pour se lier ensuite entre eux en différentes combinaisons, se déposant sous forme de graisse de réserve.

Une conservation prolongée à l'air, l'action de l'humidité et de la lumière font que les corps gras rancissent : acquièrent un goût et une saveur désagréables, tandis que leur acidité s'élève. Les acides C_6 à C_{12} ainsi que les méthylcétones qui résultent de l'oxydation des matières grasses ont une odeur désagréable.

L'industrie se sert largement de l'*hydrolyse* des graisses naturelles pour obtenir du glycérol et des acides gras ou leurs sels (savons). L'hydrolyse est possible aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin. Dans le premier cas on obtient du glycérol et un mélange d'acides libres (dit *stéarine*) :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OCOC_{15}H_{31} \\ | \\ CH_2-OCOC_{15}H_{31} \end{array} \xrightarrow{H_2O\,(H^+)} \left\{ \begin{array}{l} \text{Glycérol} \\ \text{Acide stéarique} \\ \text{Acide palmitique} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Stéarine}$$

stéarodipalmitine

En milieu alcalin il se forme, à côté du glycérol, des sels de ces acides : *savons*.

Le milieu alcalin est créé en utilisant un alcali, de la soude (carbonate de sodium). L'exemple d'un catalyseur acide est fourni par le *contact de Pétrov* qui est un mélange d'acides naphténiques, d'huile de vaseline, d'acide sulfurique et d'eau.

L'*hydrogénation des huiles* (transformation des graisses liquides en graisses solides) est particulièrement importante du point de vue industriel. Le principe de cette réaction est l'addition de l'hydrogène aux acides gras insaturés qui s'en saturent (Ni, 200 °C, 15 kgf/cm^2) :

$$\begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{33} \\ | \\ CH-OCOC_{17}H_{31} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{29} \end{array} \xrightarrow{+6H_2} \begin{array}{l} CH_2-OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH-OCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2-OCOC_{17}H_{35} \end{array}$$

corps gras liquide (huile) — corps gras solide (graisse)

On hydrogène les huiles végétales, l'huile de poisson, celle de mammifères marins possédant une odeur désagréable que l'on fait ainsi disparaître en même temps que leur coloration sombre.

Les corps gras solides sont plus faciles à transporter; on peut en tirer de la stéarine pour bougies, du savon dur, etc. Les meilleures variétés d'huiles hydrogénées sont employées pour la production de la margarine.

La margarine est une émulsion constituée par une huile hydrogénée, une graisse animale (graisse de bœuf facilement fusible) ou une huile végétale dans le lait. Son aspect et son odeur sont ceux du beurre. Pour colorer la margarine en jaune, on y ajoute du jaune d'œuf et, pour qu'elle sente le beurre, on l'additionne d'une dicétone, le *diacétyle* $CH_3COCOCH_3$, odorant principal du beurre.

L'auto-oxydation et la polymérisation sont caractéristiques des huiles végétales. L'industrie utilise ces propriétés pour préparer de l'huile cuite, des vernis et des peintures. Pour fabriquer l'huile cuite, on prend des huiles riches en esters des acides linoléique et linolénique, huiles qui sont appelées *siccatives*: huile de lin, de chènevis, de tournesol, etc. L'*huile cuite* est un liquide sombre et visqueux qui « sèche » à l'air en formant une pellicule. Au cours de ce séchage les huiles sont oxydées par l'oxygène atmosphérique. Ce processus est accéléré par addition de siccatifs (oxydes ou sels de cobalt, manganèse, plomb).

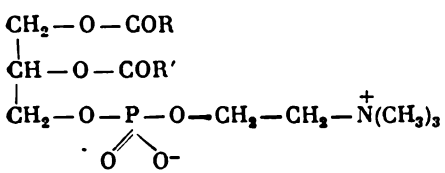
La *linoxine*, polymère oxydé de l'huile de lin — pâte épaisse et élastique — s'emploie pour fabriquer du linoléum et des toiles cirées.

Certains lubrifiants sont constitués par un mélange d'huiles végétales et d'huiles minérales. Les lubrifiants épais sont faits à base de graisses animales. On utilise des corps gras en pharmacie et en parfumerie (crèmes, pommades, etc.).

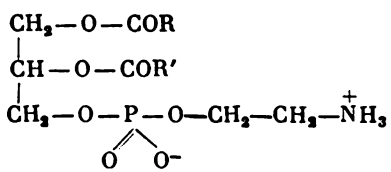
Les *phosphatides* (ou *phospholipides*) sont un important groupe de lipides entrant dans la composition des tissus cérébral et nerveux.

Hydrolysés, les phosphatides donnent du glycérol, des acides gras, de l'acide phosphorique et un alcool aminé. Suivant le résidu d'alcool que les phosphatides renferment on distingue les *lécithines* où l'on trouve le résidu d'amino-alcool *choline*, et les *céphalines* qui renferment le résidu d'*éthanolamine*.

A la différence des graisses, dans la molécule de lécithines un des groupes fonctionnels du glycérol est lié non pas à un acide gras mais à l'acide phosphorique (sous forme de son ester avec l'amino-alcool). Les formules de la lécithine (I) et de la céphaline (II) sont présentées ci-dessous:



I



II

Les lécithines sont des substances blanches cireuses, solubles dans l'éther, l'alcool et autres solvants organiques. Elles gonflent dans l'eau. On trouve ces substances dans les tissus cérébral et nerveux, du jaune d'œuf. Les plantes en contiennent dans les graines et les pousses. L'hydrolyse des lécithines donne des acides carboxyliques libres, la choline (III) et l'acide glycérophosphorique (IV):

III IV

L'hydrolyse des céphalines donne des acides carboxyliques, l'acide glycérophosphorique et l'éthanolamine $HO—CH_2—CH_2—NH_2$.

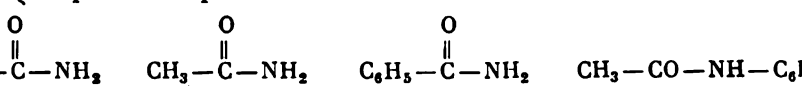
Les lécithines et les céphalines jouent un rôle particulier dans les membranes cellulaires: « parois » à l'intérieur des cellules, très importantes pour l'activité de ces dernières.

Les lécithines contribuent à assurer le métabolisme, la résorption et le transfert des lipides et du cholestérol. Un manque de phospholipides favorise l'artériosclérose.

AMIDES

§ 113. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques. On peut considérer les *amides* comme produits de substitution de l'hydroxyle carboxylique par le groupe NH_2, résidu d'ammoniac. Dans la molécule d'amide le groupe NH_2 est lié à un acyle. La formule générale des amides est $R—CONH_2$. Les composés du type $R—CONH—R'$ ou $R—CONR'_2$ sont également à ranger parmi les amides: là, au lieu du résidu d'ammoniac, c'est un résidu d'amine qui est présent.

Quelques exemples d'amides et de leurs noms courants:



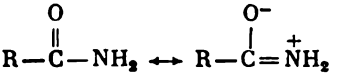
formamide (amide formique) — acétamide (amide acétique) — benzamide — acétanilide (anilide acétique)

Les composés portant dans leur molécule un groupe —NH— lié à deux acyles sont appelés *imides*.

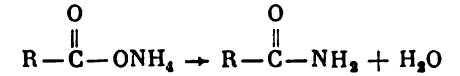
Il existe bien quelques amides liquides, mais ce sont surtout des corps solides. Les amides inférieurs sont solubles dans l'eau.

On a pu établir que chez les amides les liaisons C=O et C—N ont respectivement les longueurs de 0,124 et de 0,132 nm. Ces valeurs diffèrent de celles des liaisons C=O et C—N dans les autres composés (v. *Tableau 2*).

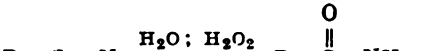
Ces particularités de la structure des amides, ainsi que quelques autres, indiquent que leur vraie structure est mésomère. Elle peut être exprimée par les formules limites suivantes:



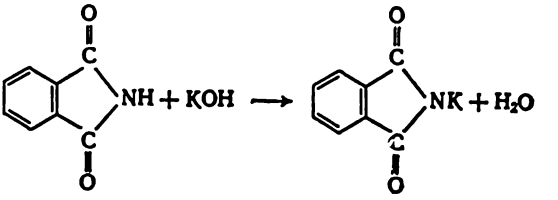
Le chauffage (distillation sèche) des sels ammoniacaux d'acides carboxyliques est un important procédé industriel utilisé pour préparer les amides:



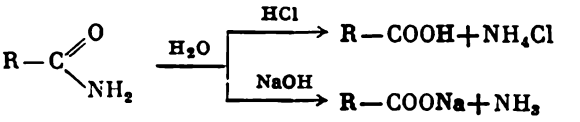
Les amides sont préparables par action de l'ammoniac sur les chlorures, anhydrides et esters d'acides (v §§ 103 et 110). Ils se forment en outre lors d'une hydrolyse incomplète des nitriles. Une telle hydrolyse peut être réalisée, par exemple, par le peroxyde d'hydrogène en milieu faiblement alcalin:



Les amides se différencient de l'ammoniac par l'absence quasi complète de propriétés basiques. Ils ne peuvent former des sels qu'avec les acides forts ($RCONH_2 \cdot HCl$ par exemple), sels qui sont facilement dissociés par l'eau avec dégagement de l'amide initial. L'action du sodium métallique sur les amides dans l'ammoniac liquide conduit aux dérivés métalliques des amides du type RCONHNa: là ce sont les propriétés acides des amides qui entrent en jeu. Les amides cycliques (imides) possèdent un caractère acide plus accusé: ainsi, le phtalimide, traité avec une solution de potasse, forme un dérivé potassé, le *phtalimide de potassium*:



A l'exemple des autres dérivés fonctionnels des acides, les amides, hydrolysés en milieu acide ou alcalin, se transforment en acides:



Cette transformation est également possible par action de l'acide nitreux :

$$R-CONH_2 \xrightarrow{HONO} R-COOH + N_2 + H_2O$$

Le chauffage des amides en présence de déshydratants forts (P_2O_5) conduit aux *nitriles* :

$$CH_3-CO-NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{} CH_3-C\equiv N$$

acétamide — acétonitrile

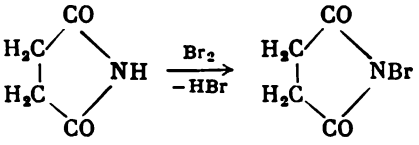
Soumis à la réduction (hydrure double d'aluminium et de lithium ou hydrogénation catalytique), les amides donnent des amines primaires à même nombre de carbones :

$$R-CO-NH_2 \xrightarrow{\text{réducteur}} R-CH_2-NH_2$$

Une réaction originale — *transposition de Hofmann* — a lieu lorsqu'on agit sur les amides par l'hypochlorite ou l'hypobromite de sodium en solution alcaline. Cette réaction conduit aux *amines* dont la molécule comporte un carbone de moins que celle de l'amide de départ. Au cours de cette transposition le groupe NH_2 quitte le groupe CO pour aller se fixer sur le radical hydrocarbure :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2 + NaOCl + 2NaOH \rightarrow R-NH_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$$

Une chloration ou une bromation ménagées d'un acide dicarboxylique en milieu alcalin donne des *imides* N-*halogénés* :



succinimide — N-bromosuccinimide

Le N-bromosuccinimide est un « porteur d'halogène ». On l'utilise comme agent de bromation lorsqu'on veut introduire le brome en position allylique.

§ 114. Quelques amides. Le *formamide* (*amide formique*) $HCONH_2$ est un liquide (Eb = 193 °C sous 10 mm Hg, F = 2,5 °C, $d_4^{20} = 1{,}13$) préparé par réaction entre l'ammoniac et l'oxyde de carbone opérée sous pression.

L'*acétamide* (*amide acétique*) CH_3CONH_2 (F = 82 °C, Eb = = 222 °C) s'obtient par distillation sèche de l'acétate d'ammonium.

Le *diméthylformamide* est un solvant sélectif de quelques gaz. Il est utilisé pour isoler l'acétylène à partir de mélanges gazeux (1 l de diméthylformamide dissout 31 l d'acétylène).

Le *carbamide* (*urée*, *diamide de l'acide carbonique*) est un corps cristallin fondant à 133 °C, facilement soluble dans l'eau, moins bien dans l'alcool, insoluble dans l'éther et les hydrocarbures.

Wöhler fut le premier à synthétiser l'urée (1828) en chauffant du cyanate de potassium avec du sulfate d'ammonium :

$$KOCN \xrightarrow[-K_2SO_4]{(NH_4)_2SO_4} NH_4OCN \xrightarrow{100\ °C} H_2N-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$$

L'urée est un métabolite produit par l'organisme vivant. Lors de la décomposition des matières protéiques l'azote se dégage à 80 % sous forme d'urée. Il y en a quelque 2 % dans l'urine de l'homme. Industriellement, l'urée, produit important, est obtenu par les voies suivantes.

1° Par chauffage sous pression d'un mélange de dioxyde de carbone et d'ammoniac :

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow[\square]{200\ °C\ ;\ 200\ kgf/cm^2} H_2N-COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{} H_2N-CO-NH_2$$

2° A partir du phosgène et de l'ammoniac :

$$Cl-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-Cl + 4NH_3 \rightarrow H_2N-CO-NH_2 + 2NH_4Cl$$

3° A partir du cyanamide :

$$H_2N-CN + H_2O \rightarrow H_2N-CO-NH_2$$

Etant une base faible, l'urée forme des sels avec les acides (1 Eq). Un sel caractéristique de l'urée est son *mononitrate* $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, peu soluble dans l'eau. On y a recours lorsqu'il s'agit d'isoler l'urée d'une solution.

L'urée possède toutes les propriétés habituelles d'un amide : elle est hydrolysée par chauffage en milieu acide ou alcalin, ainsi que sous l'action de l'acide nitreux :

$$H_2N-CO-NH_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_3$$

$$H_2N-CO-NH_2 + 2HNO_2 \rightarrow CO_2 + 2N_2 + 3H_2O$$

L'action des acylants conduit au remplacement de l'hydrogène du groupe NH_2 par un acyle, d'où résultent des *uréides* :

$$H_2N-CO-NH_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow H_2N-CO-NH-COCH_3 + CH_3COOH$$

Les uréides de quelques acides sont utilisés comme médicaments (somnifères).

L'urée peut se condenser avec le formaldéhyde. Lorsque la réaction est opérée en solution faiblement alcaline, elle donne les *mono* ou *diméthylolurées*:

$$H_2N-CO-NHCH_2OH \xleftarrow{CH_2O} H_2N-CO-NH_2 \xrightarrow{2CH_2O}$$

méthylolurée

$$\rightarrow HOCH_2NH-CO-NHCH_2OH$$

diméthylolurée

En milieu fortement alcalin ou acide, ces produits se déshydratent et se polymérisent en résines macromoléculaires: *aminoplastes.*

L'industrie utilise l'urée pour obtenir des polymères, des médicaments, des herbicides. On l'emploie comme stabilisant des explosifs, etc. L'agriculture s'en sert en tant qu'engrais riche en azote et pour additionner les aliments des ruminants.

Composés d'insertion (*clathrates*). Les cristaux d'urée, mouillés avec du méthanol, sont capables d'absorber des composés organiques (hydrocarbures, alcools, halogénures d'alcoyle, amines), exclusivement à chaîne carbonée linéaire, en formant avec eux des produits cristallins stables.

On a établi que les molécules d'urée dans le réseau cristallin sont orientées de façon à former des canaux hexaèdres rappelant le rayon de miel. Ces canaux

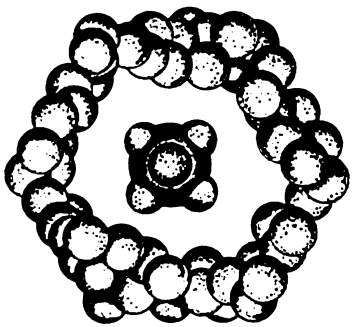


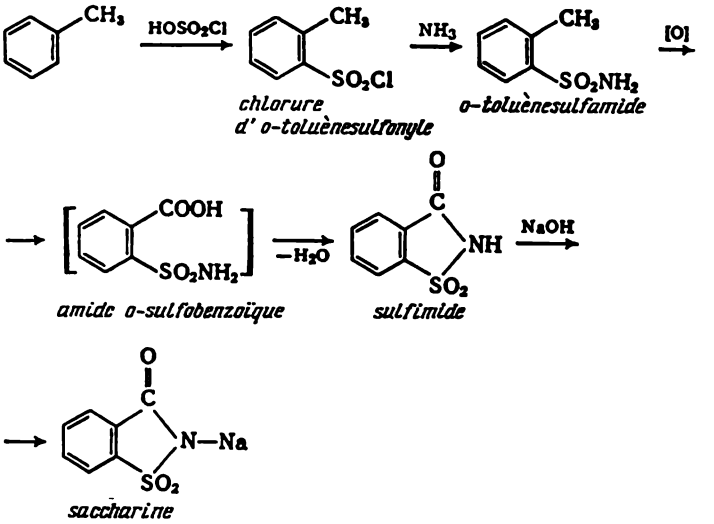
Fig. 31. Composés d'insertion de l'urée

ne peuvent accueillir que des molécules non ramifiées d'au moins 7 carbones (fig. 31), les molécules ramifiées ne pouvant pas y pénétrer. De la sorte, il est possible de dégager un composé à chaîne droite, mélangé à un isomère ramifié.

Dans ces composés d'inclusion les molécules « étrangères » ne sont attachées aux molécules de l'« hôte » par aucune liaison chimique, mais se trouvent tout simplement à l'intérieur des canaux formés par le réseau cristallin. Lorsque les cristaux se dissolvent, les substances absorbées sont libérées. De telles combinaisons ont reçu le nom de *composés d'insertion* (*clathrates* ou *composés en cage*).

La faculté qu'a l'urée de former des clathrates est utilisée dans l'industrie de traitement du pétrole pour améliorer les carburants. L'essence est traitée de cette façon pour en éliminer les hydrocarbures normaux, dont la présence fait diminuer l'indice d'octane des carburants (provoque des détonations). Le propergol débarrassé de alcanes normaux se solidifie à une température plus basse, car les hydrocarbures ramifiés fondent beaucoup plus bas que les normaux.

La *saccharine* (*imide o-sulfobenzoïque*) est obtenue du toluène de la façon suivante :



L'imide *o*-sulfobenzoïque est peu hydrosoluble à l'état libre, mais son sel sodique est facilement soluble dans l'eau. Le pouvoir sucré de la saccharine est 500 fois plus puissant que celui du sucre. Ce produit, utilisé pour donner une saveur sucrée aux aliments, n'est pas digéré par l'organisme qui l'évacue intégralement avec l'urine. Il n'est pas toxique. Son emploi à la place du sucre est conseillé aux diabétiques. On peut en ajouter aux confiseries, aux boissons rafraîchissantes.

NITRILES

§ 115. Procédés d'obtention. Propriétés physiques et chimiques. Les *nitriles* (*cyanures d'alcoyle*) R—C≡N, bien qu'ils ne renferment pas d'acyle, sont des dérivés d'acides carboxyliques. Lors de l'hydrolyse d'un nitrile le groupe —C≡N se transforme en carboxyle. Les nitriles se comportent donc comme les autres dérivés fonctionnels des acides. On a déjà parlé plus haut des liens qui existent entre les nitriles et les amides. Les nitriles peuvent également être considérés comme des dérivés de l'acide cyanhydrique H—C≡N dans lequel

l'hydrogène serait remplacé par un radical hydrocarbure (aussi peut-on les appeler *cyanures*).

Les nitriles sont dénommés à partir des noms des acides à même nombre de carbones ou encore en tant que cyanures d'alcoyle:

$CH_3-C\equiv N$	$CH_2=CH-C\equiv N$
acétonitrile, nitrile acétique (cyanure de méthyle)	acrylonitrile, nitrile acrylique (cyanure de vinyle)
$C_6H_5-C\equiv N$	$C_6H_5-CH_2-C\equiv N$
benzonitrile, nitrile benzoïque (cyanure de phényle)	phénylacétonitrile, nitrile phénylacétique (cyanure de benzyle)

Il existe plusieurs procédés de leur obtention.

1° Action du cyanure de potassium sur les dérivés halogénés. L'intérêt de ce procédé réside en ce qu'il conduit à un rallongement de la chaîne carbonée:

$$RBr + KCN \rightarrow RCN + KBr$$

2° Chauffage des amides (v. § 113) ou des aldoximes en présence de déshydratants:

$$\underset{\text{benzaldoxime}}{C_6H_5CH=N-OH} \xrightarrow[-H_2O]{(CH_3CO)_2O} \underset{\text{benzonitrile}}{C_6H_5-C\equiv N}$$

3° Les nitriles aromatiques sont préparables par fusion des sulfonates avec le cyanure de potassium (v. § 119).

Le principal procédé industriel est l'*ammonolyse oxydative*, dont on parlera plus bas en considérant l'exemple de l'acrylonitrile.

La réaction d'hydrolyse, possible en milieu acide ainsi qu'en milieu alcalin, est caractéristique des nitriles:

$$R-C\equiv N \xrightarrow{2H_2O\ (H^+)} RCOO^- + NH_4^+$$

$$R-C\equiv N \xrightarrow{2H_2O\ (HO^-)} RCOONa + NH_3$$

Une hydrolyse ménagée conduit d'abord aux amides et, ensuite, aux acides (v. § 113).

La *réduction* des nitriles donne des amines primaires. Cette réaction peut se faire par le sodium dans l'alcool, par l'hydrure double d'aluminium et de lithium et aussi par hydrogénation catalytique:

$$R-C\equiv N \xrightarrow{4H} R-CH_2-NH_2$$

Dans la molécule de nitrile les hydrogènes se trouvant sur le carbone en α sont mobiles, car le groupe $-C\equiv N$ est un accepteur d'électrons très accusé. Il rappelle sous ce rapport le carbonyle.

L'origine de l'effet similaire des deux groupes sur les hydrogènes α est la même : la fonction nitrile, ainsi que le carbonyle, porte une forte charge positive sur le carbone :

$$-\overset{\delta+}{C} \equiv \overset{\delta-}{N}$$

Sont surtout mobiles les hydrogènes du carbone lié à deux groupes nitriles, comme c'est le cas dans le *dinitrile malonique* $NC-CH_2-CN$, ou bien à une fonction nitrile et une fonction phényle, comme dans le *phénylacétonitrile* $C_6H_5-CH_2-CN$ par exemple. Les composés de ce type forment des dérivés sodiques pour être alcoylés ensuite :

$$C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} \xrightarrow{C_6H_5ONa} C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CHNa} \xrightarrow{C_2H_5I} C_6H_5-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-C_2H_5$$

Leur hydrogène α permet à ces composés de se condenser sans difficulté avec les aldéhydes : propriétés mises en valeur dans quelques synthèses.

§ 116. **Acrylonitrile dans l'industrie chimique.** L'*acrylonitrile* (*nitrile acrylique*) est un liquide bouillant à 78 °C, soluble dans l'eau. Sa préparation industrielle s'effectue à l'aide de plusieurs procédés.

1° A partir de l'oxyde d'éthylène et de l'acide cyanhydrique sous une pression de 2,5 kgf/cm² :

$$H_2C-\underset{\diagdown\,\diagup}{CH_2}\,O \xrightarrow{HCN;\ 60\ °C} \underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{CN}{|}}{CH_2} \xrightarrow[-H_2O]{170\ °C} CH_2=CH-CN$$

2° A partir de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique en présence de chlorure cuivreux :

$$H-C\equiv C-H + HCN \rightarrow CH_2=CH-CN$$

Ce procédé s'accompagne de réactions secondaires.

3° Ammonolyse oxydative du propylène en présence de phosphomolybdate de bismuth ou d'un mélange d'oxydes d'uranium et d'antimoine :

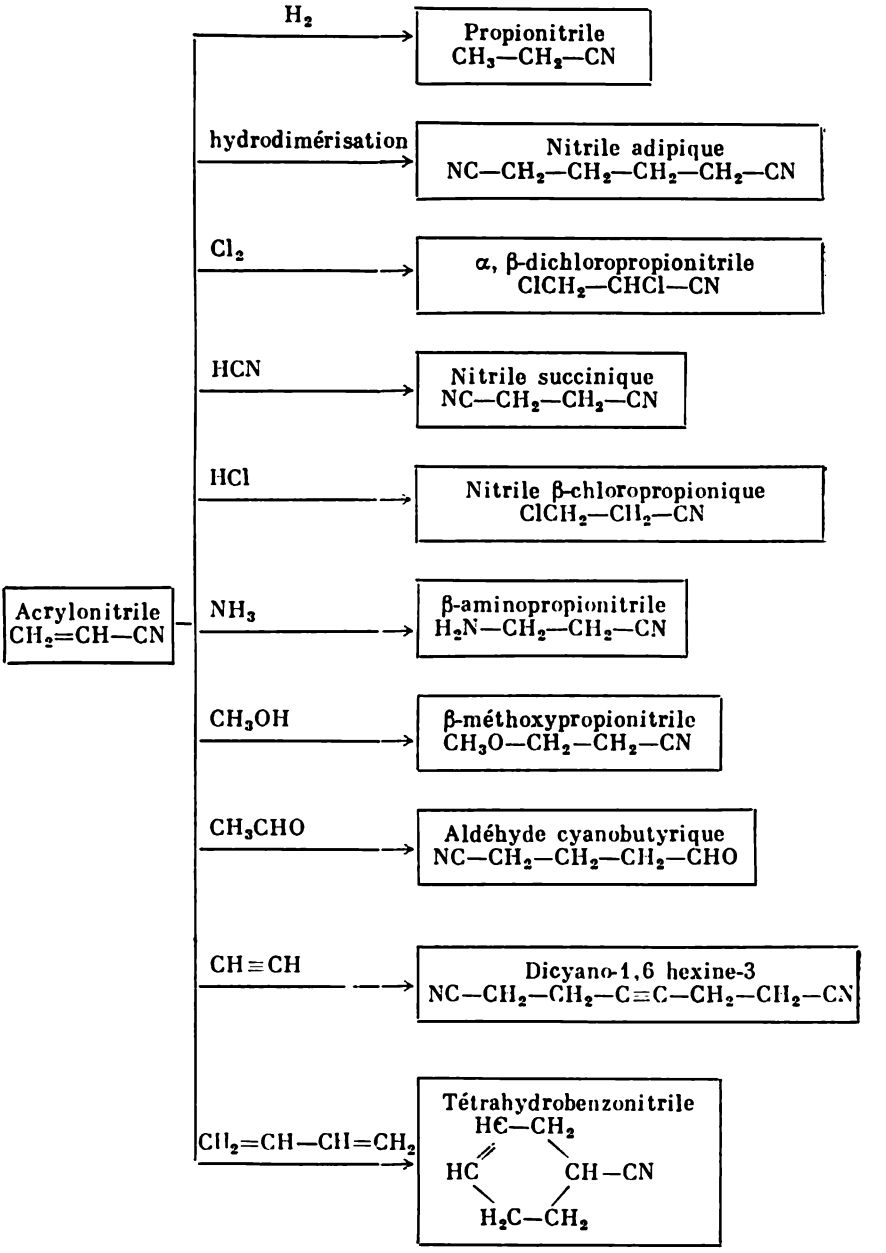
$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 + 1{,}5O_2 \xrightarrow{450\ °C} CH_2=CH-CN + 3H_2O$$

C'est un procédé très prometteur qui évince tous les autres pour des raisons de rentabilité : 90 % du nitrile acrylique produit l'est par ce procédé.

L'activité chimique de l'acrylonitrile est élevée. Nombre de substances (halogénures d'hydrogène, cyanure d'hydrogène, alcools, amines, ammoniac) réagissent avec lui selon le mécanisme de *cyano-*

Schéma 6

Applications industrielles de l'acrylonitrile



éthylation :

$$HX + CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N \rightarrow X{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}N$$

La dérogation apparente à la règle de Markovnikov s'explique par le fait que la double liaison se polarise sous l'influence du groupe nitrile :

$$\overset{\delta+}{CH_2}{=}\overset{\delta-}{CH}{-}\overset{\delta+}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{N}$$

Les corps possédant un hydrogène mobile sur un carbone (aldéhydes et cétones, composés nitrés, malonate d'éthyle) peuvent également participer à la réaction de cyanoéthylation.

Grâce aux possibilités variées offertes par la cyanoéthylation, le nitrile acrylique est largement utilisé dans de nombreuses synthèses, tant en laboratoire que dans l'industrie (v. *Schéma 6*).

L'acrylonitrile se polymérise facilement sous l'effet d'une faible quantité de peroxydes (peroxyde de benzoyle, etc.), ce qui le rend un des plus importants monomères dans le cadre de la production des caoutchoucs synthétiques, des fibres synthétiques et des plastiques.

L'*hydroformylation* de l'acrylonitrile est aussi une réaction importante :

$$NC{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow \underset{\substack{\text{aldéhyde}\\ \beta\text{-cyanopropionique}}}{NC{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO}$$

L'*aldéhyde β-cyanopropionique* sert de base à la synthèse de deux acides aminés d'une grande importance : l'acide glutamique et le tryptophane (v. § 174).

L'*acétonitrile* (*nitrile acétique*) CH_3CN est un autre nitrile courant. C'est un liquide qui bout à 82 °C, miscible à l'eau en toutes proportions, bon solvant de nombreux sels minéraux. A l'heure actuelle, l'industrie s'en sert largement en tant que solvant : par exemple, pour débarrasser les hydrocarbures pétroliers des résines et des phénols. Comme les autres nitriles, l'acétonitrile est plus ou moins toxique, sans présenter toutefois le même danger que l'acide cyanhydrique libre.

Le nitrile acétique est obtenu par l'action de déshydratants sur l'amide acétique (v. § 113). Il se forme en quantités considérables comme produit secondaire de l'ammonolyse oxydative du propylène, ce qui constitue d'ailleurs la principale source de son obtention industrielle.

CHAPITRE XIII

COMPOSÉS SOUFRÉS

Le soufre et l'oxygène, éléments qui appartiennent à un même groupe de la classification périodique, manifestent de la similitude non seulement en ce qui concerne la formation de leurs composés minéraux, mais aussi dans le domaine des composés organiques. Toutefois, contrairement à l'oxygène, le soufre peut présenter, dans ses composés organiques, une valence variable.

Le *Tableau* 18 rassemble les différents types des composés organiques renfermant du soufre.

§ 117. Thiols. Disulfures. Les *thiols* (*thioalcools*, *mercaptans*) R—SH sont des dérivés organiques monosubstitués du sulfure d'hydrogène. On peut aussi les considérer comme les analogues soufrés des alcools. Leurs noms sont formés par adjonction de la terminaison *thiol* au nom d'hydrocarbure: méthanethiol (méthylmercaptan).

Les thiols ont une odeur caractéristique, très persistante, plus forte et plus désagréable que celle du sulfure d'hydrogène. Pour les thiols inférieurs l'odeur se fait déjà sentir à une concentration d'une unité de thiol par 400 millions d'unités d'air. On additionne le gaz naturel d'une quantité infime d'*isopentanethiol* pour pouvoir détecter une fuite de gaz dans un local grâce à l'odeur.

On peut rencontrer les thiols et leurs dérivés dans les règnes végétal et animal: le *propanethiol* C_3H_7SH dans l'oignon fraîchement coupé; le *butanethiol* C_4H_9SH dans les produits de secrétion du skunks. Le soufre entre dans la composition de quelques acides aminés protéiques (v. § 172) et de quelques enzymes (v. § 177).

Contrairement aux alcools et à l'eau, les thiols et le sulfure d'hydrogène ne sont pas associés, le soufre ne formant pas de liaisons hydrogène. C'est pour cette raison que les thiols sont beaucoup moins hydrosolubles que les alcools et bouillent à des températures beaucoup moins élevées:

	Eb, °C		Eb, °C
H_2O	100	H_2S	−61
CH_3OH	64,7	CH_3SH	7,6
C_2H_5OH	78,3	C_2H_5SH	34,7

Tableau 18

Types de composés organiques soufrés

Nom	Formule	Analogues oxygénés	Formule
Thiols (mercaptans)	R—SH	Alcools	R—OH
Sulfures (thioéthers)	R—S—R′	Ethers	R—O—R′
Disulfures	R—S—S—R	Peroxydes	R—O—O—R
Thiocétones	R—C(=S)—R′	Cétones	R—C(=O)—R′
Acides sulféniques	R—S—OH	Hydroperoxydes	R—O—OH
Acides sulfiniques	R—S(=O)—OH		
Acides sulfoniques (sulfacides)	R—S(=O)(=O)—OH		
Sulfoxydes	R—S(=O)—R		
Sulfones	R—S(=O)(=O)—R		
Sels de sulfonium	$R_3\overset{+}{S}X^-$		

Les thiols sont préparables par les procédés ci-dessous.

1° Réaction des halogénures d'alcoyle avec l'hydrosulfure de sodium:

$$C_2H_5Br + NaSH \rightarrow C_2H_5SH + NaBr$$

2° Passage des vapeurs alcooliques et du sulfure d'hydrogène sur un catalyseur chauffé (oxyde de thorium, 450 °C):

$$ROH + H_2S \rightarrow RSH + H_2O$$

3° Interaction, en milieu acide, des alcènes et du sulfure d'hydrogène:

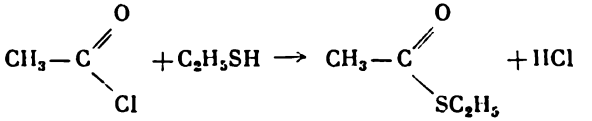
$$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H_2S \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3-C(CH_3)_2-SH$$

4° Action du soufre sur un réactif de Grignard (v. § 135).

De par leurs propriétés chimiques les thiols ressemblent au sulfure d'hydrogène. Leurs propriétés acides sont plus accusées que chez les alcools correspondants : ils sont solubles dans les solutions aqueuses d'alcalis en formant des sels : *thiolates* (*mercaptides*) R—SNa. Les thiolates de métaux lourds sont insolubles. Les thiolates de mercure en sont les représentants typiques :

$$2CH_3SH + HgO \rightarrow (CH_3S)_2Hg + H_2O$$

Tout comme les alcools, les thiols réagissent avec les chlorures d'acyle en formant des analogues soufrés des esters :



éthylthioacétate

Les thiols et les alcools réagissent différemment face à l'oxydation. Chez un alcool oxydé, c'est le carbone et non l'oxygène qui présente un degré d'oxydation plus élevé. Lors de l'oxydation des thiols, c'est le soufre qui est oxydé en premier. Une oxydation ménagée conduit aux disulfures :

$$C_2H_5—SH + O + HS—C_2H_5 \rightarrow \underset{\text{disulfure de diéthyle}}{C_2H_5—S—S—C_2H_5} + H_2O$$

Une oxydation énergique par l'acide nitreux conduit aux *sulfacides* (*acides sulfoniques*) :

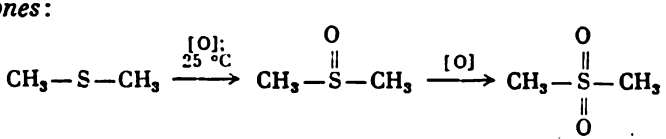
$$CH_3—SH \xrightarrow{3O} \underset{\substack{\text{acide}\\ \text{méthanesulfonique}}}{CH_3—SO_2OH}$$

§ 118. **Thioéthers. Sulfoxydes. Sulfones.** Les *thioéthers* (*sulfures de dialcoyle*) R—S—R sont des dérivés organiques bisubstitués du sulfure d'hydrogène. Ils sont préparables par réaction des halogénures d'alcoyle avec les sulfures ou thiolates de métaux alcalins :

$$2CH_3I + Na_2S \rightarrow CH_3—S—CH_3 + 2NaI$$
$$C_2H_5Br + C_2H_5SNa \rightarrow C_2H_5—S—C_2H_5 + NaBr$$

Les thioéthers sont des liquides neutres, bouillant plus haut que les thiols correspondants.

Ils sont facilement oxydables (H_2O_2, CH_3COOOH) en *sulfoxydes* et *sulfones* :



diméthylsulfoxyde (Eb = 86 °C)

diméthylsulfone (Eb = 238 °C), (F = 110 °C)

Le *diméthylsulfoxyde* (*diméthylsulfinone*) est un solvant précieux.

Un exemple de sulfure de dialcoyle est fourni par le *sulfure d'éthyle* β,β'-*dichloré* (*ypérite*) $ClCH_2—CH_2—S—CH_2—CH_2Cl$ qui fut employé comme gaz de combat vésicant durant la Première Guerre mondiale.

Le *disulfure de diallyle* $CH_2=CH—CH_2—S—S—CH_2—CH=CH_2$ (Eb = 117 °C sous 16 mm Hg) se trouve dans l'ail (*Allium sativum*), d'où provient le nom du radical allyle. Il existe un antibiotique, l'*allicine* (monosulfoxyde de disulfure de diallyle) que l'on prépare à partir de l'ail:

$$CH_2=CH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{S}-S-CH_2-CH=CH_2$$

§ 119. **Acides sulfoniques. Sulfochlorures.** On appelle *acides sulfoniques* ou *sulfonés*, *sulfacides*) les composés organiques portant dans leur molécule le groupe sulfonique $—SO_3H$ (reste d'acide sulfurique) lié au radical hydrocarbure par l'intermédiaire du soufre.

Comme on l'a déjà indiqué, les sulfacides aliphatiques sont obtenus par une oxydation énergique des thiols ainsi qu'à l'aide de la réaction entre un dérivé halogéné et le sulfite de sodium:

$$C_2H_5I + Na_2SO_3 \longrightarrow \underset{\text{éthylsulfonate de sodium}}{C_2H_5SO_3Na} + NaI$$

Les sulfacides libres sont dégagés de leurs sels par l'action d'acides minéraux.

L'industrie utilise la *sulfochloruration photochimique* des alcanes ou des cycloalcanes:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl$$

D'après son mécanisme, c'est une réaction radicalaire en chaîne (v. § 20).

Hydrolysés, les sulfochlorures obtenus donnent les sulfacides:

$$RSO_2Cl + H_2O \rightarrow RSO_2OH + HCl$$

L'action des alcalis sur les sulfochlorures ou les sulfacides libres a pour résultat la formation (aisée) des sels appelés *alcoylsulfonates*:

$$RSO_2Cl + 2NaOH \rightarrow RSO_2ONa + NaCl + H_2O$$

$$RSO_2OH + NaOH \rightarrow RSO_2ONa + H_2O$$

On a déjà eu l'occasion de mentionner les bonnes propriétés détersives des alcoylsulfonates (v. § 96) qui sont supérieurs à cet égard aux sels sodiques d'acides carboxyliques.

Les sulfacides aromatiques s'obtiennent par l'action directe de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures aromatiques appelée

sulfonation. La sulfonation est une réaction type de substitution électrophile chez les composés aromatiques. On utilise dans ce cas l'acide sulfurique concentré ou l'oléum. Les acides di et trisulfoniques sont préparés dans des conditions plus rigoureuses (300 °C, teneur élevée en SO_3 de l'oléum).

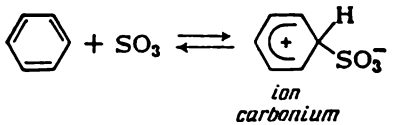
En ce qui concerne le mécanisme de la sulfonation, les avis sont partagés. On pense que dans les conditions de sulfonation (absence, parfois totale, d'eau) les molécules d'acide sulfurique forment, par interaction mutuelle, des particules électrophiles actives: *trioxyde de soufre* et *ion bisulfonium*:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows \underset{\text{trioxyde de soufre}}{SO_3} + H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$3H_2SO_4 \rightleftarrows \underset{\text{ion bisulfonium}}{HSO_3^+} + H_3O^+ + 2HSO_4^-$$

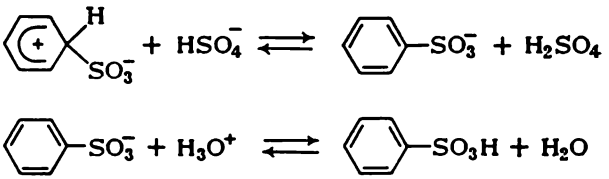
Dans ces particules la densité électronique sur l'atome de soufre est considérablement affaiblie sous l'effet des oxygènes, le soufre devenant plus électrophile.

La première phase de la sulfonation, lente, a pour résultat la formation d'un ion carbonium (complexe σ):



ion carbonium

La seconde phase est rapide:



L'équilibre y est sensiblement déplacé vers la gauche, car les sulfacides sont ionisés lorsqu'ils sont en solution aqueuse. Ces acides sont forts, comparables aux acides minéraux.

Le mélange de sulfacides et d'acide sulfurique, qui résulte de la réaction, est ensuite dilué dans une grande quantité d'eau (jusqu'à la dissolution complète) et neutralisé par le carbonate de calcium ou de baryum. Les sulfates de ces métaux précipitent, alors que les sulfonates de calcium ou de baryum restent en solution et peuvent être utilisés pour obtenir des sulfacides libres.

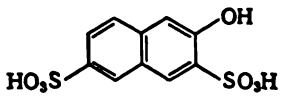
L'*acide chlorosulfonique* $HOSO_2Cl$ peut également servir d'agent sulfonant si on l'utilise en quantités équimolaires :

$$C_6H_6 + HOSO_2Cl \rightarrow C_6H_5SO_3H + HCl$$

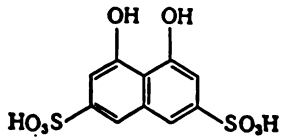
Un excès d'acide chlorosulfonique réagit avec l'acide sulfonique qui vient de se former, en produisant des *sulfochlorures* (v. plus bas).

Les sulfacides aromatiques sont des corps cristallins, hygroscopiques, facilement solubles dans l'eau. Souvent le groupe sulfonique est introduit dans la molécule d'un composé organique pour le rendre plus hydrosoluble. Ce procédé est d'une grande valeur pratique dans la fabrication des colorants.

Les *acides naphtolsulfoniques*, par exemple l'acide naphtol-2 disulfonique-3,6 ou *acide* R (I) ou l'acide dihydroxynaphtalène-disulfonique (II), dit *acide chromotropique*, sont couramment utilisés dans la fabrication des colorants organiques :



I



II

Les colorants produits en utilisant de l'acide chromotropique donnent des teintes qui varient suivant les mordants.

Le groupe sulfonique peut être facilement remplacé par d'autres groupes, ce qui rend les sulfacides d'importants intermédiaires de quelques synthèses. Mentionnons leurs transformations les plus courantes.

1° Les sulfacides sont hydrolysés en milieu acide par la vapeur d'eau surchauffée : le composé aromatique est régénéré et l'acide sulfurique se dégage (*désulfonation*) :

$$C_6H_5-SO_3H \xrightarrow[180\ °C]{H_2O\ (vapeur);} C_6H_6 + H_2SO_4$$

2° Le remplacement du groupe sulfonique par un hydroxyle conduit aux phénols (*fusion alcaline des sulfonates*, v. § 71).

3° La fusion des sulfonates avec le cyanure de potassium conduit aux *nitriles* :

β-naphtonitrile

4° En traitant les sulfonates par le pentachlorure de phosphore, on arrive aux *sulfochlorures*:

$$C_6H_5SO_2ONa + PCl_5 \rightarrow C_6H_5{-}SO_2Cl + POCl_3 + NaCl$$

Les *sulfochlorures d'acides aromatiques* sont préparables par sulfochloruration directe des hydrocarbures aromatiques à l'aide de l'acide chlorosulfonique (en excès):

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{HOSO_2Cl} CH_3{-}C_6H_4{-}SO_2Cl$$

chlorure de toluènesulfonyle

Ce sont des substances très réactionnelles. Ainsi, elles réagissent très facilement avec les alcools et les phénols, donnant des esters de sulfacides qui sont de bons alcoylants:

$$C_6H_5{-}SO_2Cl + HOCH_3 \rightarrow C_6H_5{-}SO_2{-}OCH_3 + HCl$$

benzènesulfonate de méthyle

$$C_6H_5{-}SO_2Cl + HOC_6H_5 \rightarrow C_6H_5{-}SO_2{-}OC_6H_5 + HCl$$

benzènesulfonate de phényle

Avec l'ammoniac, ces sulfochlorures forment aisément des amides d'acides sulfoniques (*sulfamides*):

$$C_6H_5{-}SO_2Cl + 2H{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5{-}SO_2{-}NH_2 + NH_4Cl$$

Les dérivés des sulfamides s'emploient comme médicaments ou désinfectants (v. § 128).

CHAPITRE XIV

COMPOSÉS NITRÉS

Les *composés nitrés* sont des corps organiques dont la fonction est représentée par le *groupe nitré* (*nitryle*) NO_2. L'azote de ce groupe est directement lié au carbone : c'est en cela que consiste la différence entre les composés nitrés et les esters nitreux dont le groupe ONO est lié au radical organique par l'intermédiaire de l'oxygène. Les esters nitreux et les composés nitrés sont des isomères fonctionnels :

$$R-NO_2 \qquad R-O-NO$$

composé nitré ester nitreux

§ 120. Isomérie. Nomenclature. Structure. Suivant la nature du radical organique auquel le groupe nitré est lié, on distingue les composés nitrés aliphatiques (saturés ou non), alicycliques, aromatiques et hétérocycliques. En fonction du carbone sur lequel le groupe NO_2 est fixé, les composés nitrés sont *primaires*, *secondaires* ou *tertiaires* (par analogie avec les dérivés halogénés et les alcools). Une molécule peut comporter un ou plusieurs nitryles. Pour former les noms des composés nitrés, on se sert du préfixe *nitro* placé devant le nom du radical organique.

On peut voir ci-dessous quelques formules et noms correspondant aux différents types de ces composés :

CH_3-NO_2

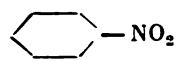
nitrométhane

$$CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$$
$$\underset{NO_2}{|}$$

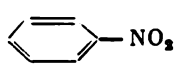
nitro-2 méthyl-2 propane

$$CH_3-CH=\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}-CH_3$$

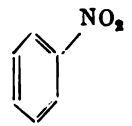
nitro-2 butène-2



nitrocyclohexane



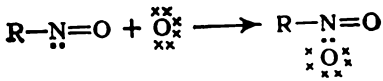
nitrobenzène



nitro-3 pyridine

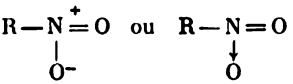
La configuration électronique de l'atome d'azote peut être schématisée comme $1s^2 2s^2 2p^3$: l'azote possède donc 5 électrons de valence dans sa couche externe. Si tous ces électrons étaient utilisés pour former des liaisons covalentes, l'atome d'azote serait entouré d'un groupement de 10 électrons, ce qui est interdit par la règle des octets. On ne peut donc pas représenter le groupe nitré (et l'acide nitrique) par la formule $-N\begin{matrix}O\\ \diagdown\!\!\diagup\\ O\end{matrix}$. Avant de voir le problème de sa structure réelle, il nous faut considérer celle des composés nitrosés R—N—O.

L'azote du groupe —NO est capable de fixer de différents atomes ou leurs groupements à l'aide de sa paire d'électrons libre. En fixant un oxygène, les composés nitrosés se transforment en composés nitrés :



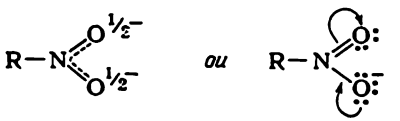
Dans ce cas l'addition de l'oxygène s'est effectuée, pour ainsi dire, au détriment de l'azote, car c'est la paire d'électrons ayant appartenu à ce dernier qui a assuré la liaison. Comme résultat, chaque atome faisant partie du nitryle s'est trouvé en possession d'un octet électronique stable. L'azote qui a fourni sa paire d'électrons libre pour former la liaison avec l'oxygène, « a perdu » un électron (la paire d'électrons libre ayant appartenu à l'azote est maintenant mise en commun par l'azote et l'oxygène), alors que l'oxygène en a acquis un (un des deux électrons de la paire mise en commun). L'azote possède donc maintenant une charge positive égale en valeur à celle d'un électron, et l'oxygène dispose d'une charge négative correspondante. En plus d'une liaison covalente formée par une paire d'électrons (seule l'origine de cette paire n'est pas tout à fait « normale »), l'azote et l'oxygène sont liés entre eux par l'attraction électrique de leurs charges contraires.

Une telle liaison, fréquente chez les dérivés de l'azote, est appelée *liaison de coordination* ou *semi-polaire* ou, couramment, *liaison de covalence dative*. L'atome qui a fourni ses électrons pour former une liaison de ce type est dit *donneur* (il se charge positivement) ; l'atome ayant gagné des électrons pour compléter son octet et qui s'est chargé négativement, est dit *accepteur*. Ce mode de liaison des composés nitrés peut être représenté de différentes façons :

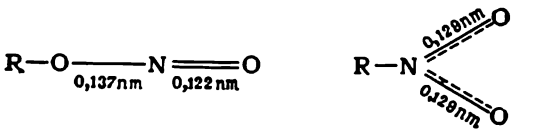


La première formule montre les charges apparues sur les atomes, tandis que la seconde indique la direction du transfert d'électrons.

Les formules ci-dessus, bien qu'elles répondent à la règle des octets, ne traduisent quand même pas d'une manière tout à fait adéquate la structure réelle du groupe nitré. Ce groupe présente de la mésomérie : les liaisons ont un caractère intermédiaire, la distribution de la densité électronique tendant à l'égalisation. Les formules suivantes sont donc plus près de la réalité :

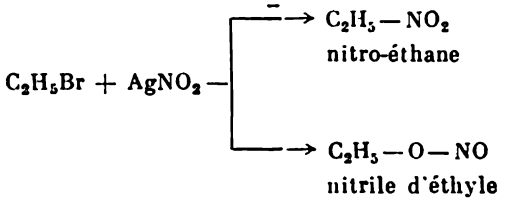


La structure mésomère du groupe nitré est confirmée par l'étude radiographique : la longueur des deux liaisons N—O est la même, intermédiaire entre celles de la liaison simple N—O et de la double liaison N=O :



La structure du nitryle ressemble à celle de l'anion carboxylate considérée plus haut (v. § 94) et qui est caractérisée par la même mésomérie.

§ 121. Procédés d'obtention. 1° Les composés nitrés peuvent être obtenus à l'aide d'une réaction d'échange entre les dérivés halogénés et le nitrite d'argent. Cette réaction s'accompagne toujours de la formation d'esters nitreux isomères comme produits secondaires :



2° Les composés nitrés sont principalement préparés par la *nitration* (substitution de l'hydrogène par le groupe nitré) :

$$R—H \rightarrow R—NO_2$$

La nitration est assurée par les agents de nitration : mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique (mélange sulfonitrique), nitrates mélangés à de l'acide sulfurique, oxydes de l'azote, etc.

Les composés organiques pouvant être nitrés sont très variés : hydrocarbures paraffiniques, cycloparaffiniques et aromatiques, hétérocycles, ainsi que nombreux corps (surtout de la série aromatique) qui renferment déjà d'autres substituants. La nitration, largement applicable et conduisant à des produits importants, est une des transformations primordiales en chimie organique.

La nitration des paraffines et des cycloparaffines se fait par l'acide nitrique dilué (*réaction de Konovalov*, v. § 20) ou à l'aide d'oxydes de l'azote par chauffage en phase liquide ou vapeur. La réaction suit le mécanisme radicalaire. A haute température l'acide nitrique se dissocie en radicaux :

$$HO—NO_2 \rightarrow HO\cdot + \cdot NO_2$$

Pour retrouver leur stabilité, les particules radicalaires ainsi formées arrachant l'hydrogène des molécules d'hydrocarbures, les transforment à leur tour en radicaux, par exemple :

$$HO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$$

S'unissant au radical $\cdot NO_2$, les radicaux hydrocarbures donnent naissance à des composés nitrés :

$$R\cdot + \cdot NO_2 \rightarrow RNO_2$$

Dans cette suite de réactions la restitution des particules radicalaires n'a pas lieu. Ce n'est donc pas une réaction en chaîne (ou, plus précisément, les chaînes sont trop courtes) et les particules actives sont à recréer en continu par chauffage.

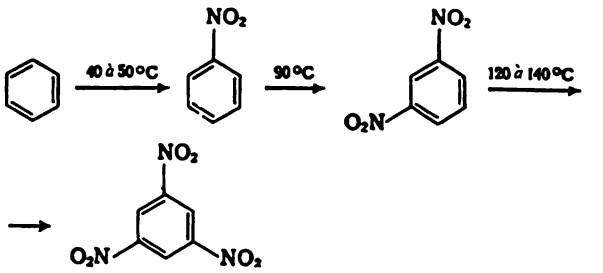
La nitration s'accompagne toujours d'une destruction partielle du corps organique concerné : oxydation, rupture de liaisons C—C. Ainsi, le rendement en composés nitrés lors de la nitration du propane n'est que de 40 %. On obtient dans ce cas un mélange de dérivés nitrés qui se répartissent comme suit :

$$CH_3—CH_2—CH_3 \xrightarrow[420\ °C]{NHO_3;} \underset{(9\ \%)}{CH_3NO_2} + \underset{(26\ \%)}{C_2H_5NO_2} + \underset{\substack{\text{nitro-1 propane (32 \%),}\\ \text{nitro-2 propane (33 \%)}}}{C_3H_7NO_2}$$

La substitution du groupe nitré à l'hydrogène du noyau aromatique ne ressemble en rien au mécanisme exposé précédemment. C'est une réaction de substitution électrophile, dont le mécanisme a été décrit en détail dans le paragraphe 46. La nitration est alors opérée à température ambiante ou un peu plus élevée.

On ne peut introduire directement dans le noyau benzénique plus de trois groupes nitrés et les conditions permettant l'introduction de chacun des groupes successifs doivent être de plus en plus

rigoureuses. Etant un orienteur du second type, le nitryle rend le noyau benzénique moins apte aux réactions de substitution électrophile. On peut l'illustrer en prenant l'exemple de la nitration du benzène :



Pour obtenir des composés di et trinitrés, il ne suffit pas que la température soit plus élevée. L'emploi d'un acide nitrique plus concentré (fumant) et celui de l'oléum à la place de l'acide sulfurique sont requis.

Les hydrocarbures aromatiques de différentes catégories (y compris les polycycliques) ne sont pas les seuls à pouvoir être nitrés : c'est aussi le cas des composés dont le noyau renferme d'autres substituants : halogènes, hydroxyle, groupe sulfonique, groupe amine. Les substances obtenues ont une grande valeur en tant que semi-produits pour la synthèse de colorants, médicaments, etc.

§ 122. **Propriétés physiques et chimiques des composés nitrés.** Les propriétés physiques des composés nitrés sont en étroit rapport avec la structure du nitryle. Leur liaison de coordination engendre un moment dipolaire considérable. On le voit clairement en comparant les moments dipolaires des différents dérivés du benzène. Cet accroissement du moment dipolaire est particulièrement évident lorsque l'on passe des composés nitrosés (double liaison ordinaire N=O) aux composés nitrés (liaison de coordination $N^+—O^-$) :

	D		D
C_6H_5I	1,30	C_6H_5NO	3,14
C_6H_5OH	1,45	$C_6H_5NO_2$	4,01

L'existence d'un moment dipolaire élevé chez les composés nitrés confirme la configuration électronique qui leur est attribuée.

Les composés à molécules fortement polaires se différencient des composés non polaires aussi par d'autres propriétés physiques. Les charges contraires des molécules polaires exercent une attraction mutuelle. Ces molécules sont donc plus difficiles à détacher les unes des autres que les molécules non polaires. Les points de fusion

et d'ébullition des corps polaires sont plus élevés en conséquence. Cela peut être démontré par une comparaison des points d'ébullition du nitroéthane et de quelques autres dérivés de l'éthane (°C):

C_2H_5Br 38
C_2H_5OH 78
$C_2H_5NO_2$ 114

Les propriétés physiques de quelques composés nitrés sont rassemblées dans le *Tableau 19*.

Tableau 19

Propriétés physiques de quelques dérivés nitrés

Composé	F, °C	Eb, °C	Densité relative, d_4^{20}	Moment dipolaire, D	Solubilité dans l'eau à 20 °C, g/100 ml
Nitrométhane	—28,6	101	1,138	3,17	9,5
Nitroéthane	—89,5	114	1,051	3,19	4,5
Nitropropane	—104	131	1,001	3,57	1,4
Nitrobenzène	+5,8	211	1,223	4,01	0,2
α-nitronaphtalène	57,8	304	—	3,98	pratiquement insoluble

La plupart de ces composés sont des liquides à points d'ébullition élevés. Les composés di et polynitrés sont des solides. Ces substances, presque incolores lorsqu'elles sont tout à fait pures, contiennent d'habitude des impuretés qui leur confèrent une coloration jaunâtre. La densité des premiers termes de la série homologue est supérieure à l'unité, mais elle diminue lorsque l'encombrement du radical hydrocarbure croît. Comme c'est toujours le cas dans les séries homologues, la solubilité dans l'eau décroît en même temps que la taille des radicaux augmente. Les composés nitrés sont miscibles aux solvants organiques en toutes proportions et sont eux-mêmes de bons solvants de nombreux corps organiques.

Réduction. Le comportement chimique des composés nitrés ressemble dans une certaine mesure à celui de l'acide nitrique. Cette ressemblance se manifeste dans les réactions d'oxydoréduction. La propriété la plus caractéristique de l'acide nitrique et qui le distingue de la plupart des autres acides, est son action oxydante. En oxydant, l'acide nitrique se réduit. De même, les composés nitrés, agissant comme oxydants, sont eux-mêmes réduits. Ils peuvent donner naissance à des corps variés en fonction des réducteurs utilisés et des conditions de la réaction, laquelle aboutit finalement aux *amines*, produits de la plus grande valeur:

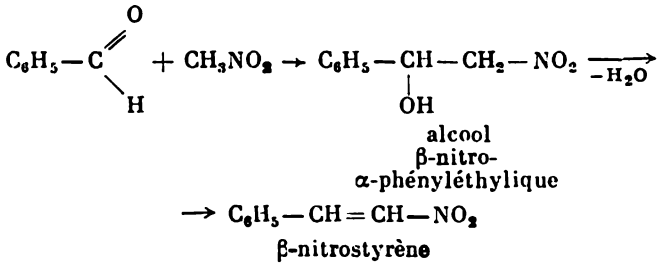
$$R{-}NO_2 + 6H \rightarrow R{-}NH_2 + 2H_2O$$

Cette réaction est tout à fait analogue à la réduction électrochimique de l'acide nitrique en hydroxylamine :

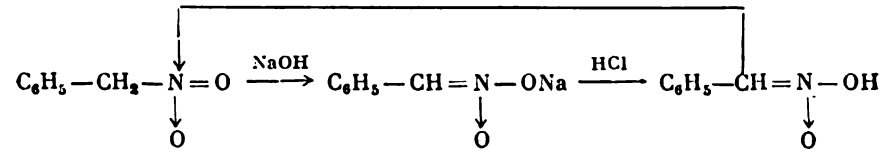
$$HO—NO_2 + 6H \rightarrow HO—NO_2 + 2H_2O$$

Aptitude du groupe nitré à accepter des électrons. Réactions de condensation. Le nitryle avec sa forte charge positive sur l'azote, fait penser au carbonyle, dont le carbone est aussi chargé positivement. Rappelons-nous que le carbonyle, en attirant des électrons, fait croître la mobilité des hydrogènes portés par le carbone voisin (leur faculté de se détacher sous forme de proton, v. § 85). L'action du groupe nitré sur les hydrogènes α est similaire.

La mobilité des hydrogènes α se traduit par l'aptitude des composés nitrés primaires et secondaires à remplir le rôle de composante méthylénique dans les réactions de condensation avec les composés carbonylés. Ces condensations sont du type *aldolisation-crotonisation* :

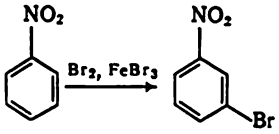


Action des alcalis. Tautomérie des composés nitrés. Chez les composés nitrés primaires et secondaires la mobilité des hydrogènes α se manifeste également dans leurs réactions avec les alcalis. On peut se référer, à titre d'exemple, à la réaction du *phénylnitrométhane* $C_6H_5CH_2NO_2$, liquide bouillant à 226 °C. Le phénylnitrométhane, insoluble dans l'eau, se dissout pourtant dans les solutions aqueuses d'alcalis en formant des sels où le radical organique sert d'anion. En traitant avec précaution ce sel par un acide, on peut en dégager un corps solide : forme acide du phénylnitrométhane (F = 84 °C) qui, peu à peu, se transforme d'elle-même en phénylnitrométhane ordinaire, liquide :



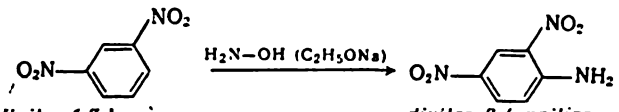
La faculté d'exister sous plusieurs formes interconversibles (*tautomérie*) n'est pas une propriété exclusive des composés nitrés : ce phénomène existe chez d'autres corps organiques. On en reparlera d'une manière plus détaillée dans le paragraphe 148.

Influence du nitryle sur le noyau aromatique. Le groupe nitré fait partie des substituants du second type : il « soutire » les électrons du noyau aromatique, réduisant son activité dans les réactions de substitution électrophile. Le substituant entrant est orienté en *méta* :



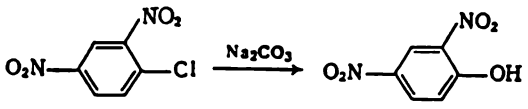
La plus forte diminution de la densité électronique s'observe en *ortho* et *para* du nitryle. Les positions *ortho* et *para* du noyau, privées d'une partie de leurs électrons, acquièrent une charge positive et, en même temps, l'aptitude aux réactions de substitution nucléophile, inhabituelles pour les composés aromatiques :

trinitro-1, 3, 5 benzène — *acide picrique*



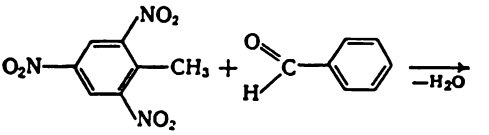
dinitro-1, 3 benzène — *dinitro-2, 4 aniline*

L'effet des nitryles fait croître la réactivité de l'halogène en *ortho-para* :

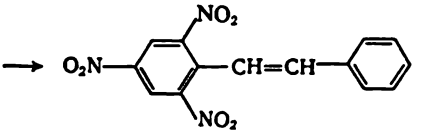


Les groupes nitrés influent également sur les hydrogènes d'un méthyle associé au noyau benzénique : ce groupe peut alors remplir le rôle de composant méthylénique dans les réactions de condensation

avec les composés carbonylés, en présence de bases :

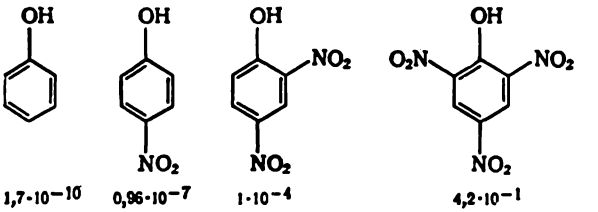


trinitro-2, 4, 6 toluène



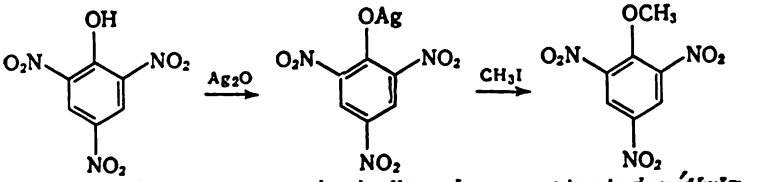
trinitro-2, 4, 6 stilbène

En attirant les électrons du noyau, le groupe nitré fait croître l'acidité des hydroxyles en *ortho-para*. L'effet est particulièrement sensible lorsqu'il y a plusieurs groupes nitrés agissant conjointement. On peut s'en rendre compte en comparant les constantes d'acidité K_a des composés suivants :



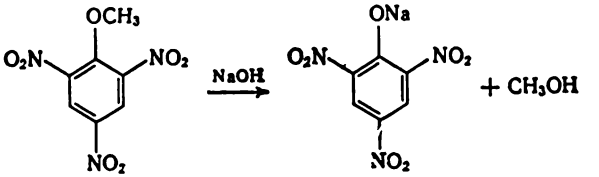
$1{,}7 \cdot 10^{-10}$ $0{,}96 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-4}$ $4{,}2 \cdot 10^{-1}$

Le dernier composé de la série, le trinitro-2,4,6 phénol, est appelé *acide picrique* (*mélinite*). Ce corps se comporte en un vrai acide (plus fort que l'acide carbonique), en formant des sels, dits *picrates* :

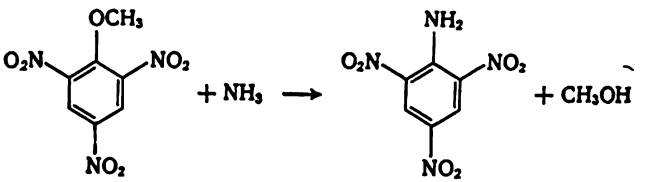


acide picrique *picrate d'argent* *picrate de méthyle*

Le *picrate de méthyle* a toutes les propriétés d'un ester. Ainsi, il est hydrolysé si l'on le fait bouillir avec un alcali:



Avec l'ammoniac cet ester forme un amide, le *picramide*:



§ 123. Termes principaux des composés nitrés. *Composés nitrés aliphatiques (nitroalcanes).* Les premiers termes de la série homologue (C_1 à C_3) sont obtenus industriellement. Les nitroparaffines sont utilisées comme solvants (notamment pour les résines et les caoutchoucs synthétiques), ainsi que pour assurer quelques synthèses: préparation des alcools nitrés, des nitrooléfines, etc. L'obtention de l'acide propionique et de l'hydroxylamine par action de l'acide sulfurique sur le nitropropane a aussi une valeur industrielle:

$$CH_3-CH_2-CH_2-NO_2 \xrightarrow{H_2O(H^+)} \longrightarrow CH_3-CH_2-COOH+NH_2-OH\cdot H_2SO_4$$

On obtient parallèlement de l'acide acétique.

Tous les composés nitrés sont des toxiques assez forts, agissant sur le système nerveux central. Certains produisent un effet irritant. C'est le cas, par exemple, du trichloronitrométhane CCl_3NO_2, utilisé comme insecticide sous le nom de *chloropicrine*. La chloropicrine est également un lacrymogène fort qui fut utilisé comme gaz de combat au cours de la Première Guerre mondiale.

Le *tétranitrométhane* $C(NO_2)_4$, liquide bouillant à 126 °C, est employé en tant que comburant de fusée. On le prépare en faisant agir l'acide nitrique sur l'acétaldéhyde ou l'acétylène:

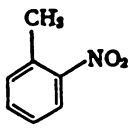
$$4(CH_3CO)_2O + 4HNO_3 \rightarrow C(NO_2)_4 + 7CH_3COOH + CO_2$$

$$HC\equiv CH \xrightarrow{HNO_3} \underset{\text{nitroforme}}{HC(NO_2)_3} \xrightarrow{HNO_3;\ H_2SO_4} C(NO_2)_4$$

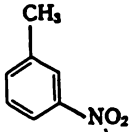
Le *nitrocyclohexane*, liquide bouillant à 205 °C, s'obtient industriellement par nitration en phase liquide du cyclohexane à l'aide de l'acide nitrique (150 °C, haute pression). On peut le transformer en *cyclohexanonoxime*, matière première pour la production du caprolactame, produit de départ dans la synthèse du Capron (Nylon-6 soviétique).

Le *nitrobenzène* est un liquide incolore (mais d'habitude il est jaune à cause d'impuretés), Eb = 211 °C, d_4^{20} = 1,203. L'industrie en produit des quantités considérables, surtout pour le réduire ensuite en aniline.

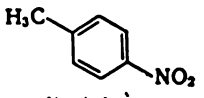
Il existe trois *nitrotoluènes* isomères dont les plus importants sont les isomères *ortho* et *para* résultant de la nitration du toluène. On peut les séparer en congelant l'isomère *para* :



o-nitrotoluène
F = −3 °C
Eb = 222 °C



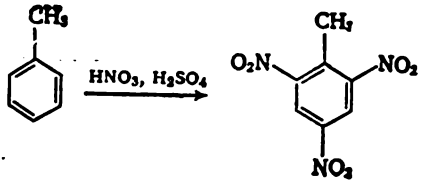
m-nitrotoluène
F = 16 °C
Eb = 233 °C



p-nitrotoluène
F = 52 °C
Eb = 238 °C

Les nitrotoluènes peuvent être réduits en amines correspondantes utilisées pour la synthèse de colorants.

Le *trinitrotoluène* (*tolite*, *trotyl* ou T.N.T.) résulte de la nitration complète du toluène :



Ce corps solide (F = 80 °C) est un des explosifs les plus courants. La tolite possède une qualité précieuse : elle est peu sensible aux chocs et au frottement et est donc un explosif très sûr d'emploi. Allumée à l'air, la tolite brûle paisiblement : elle n'explose que lorsqu'on en brûle une grande quantité ou sous l'action de détonateurs.

L'*α-nitronaphtalène* est un solide fondant à 61 °C. On l'obtient facilement par nitration du naphtalène. Sa réduction conduit à l'*α-naphtylamine*, cette dernière étant utilisée pour synthétiser d'autres naphtalènes α-substitués.

CHAPITRE XV

AMINES

§ 124. Structure. Isomérie. Nomenclature. Propriétés physiques des amines. On appelle *amines* les dérivés organiques de l'ammoniac que l'on peut considérer comme produits de la substitution des hydrogènes de l'ammoniac par des radicaux hydrocarbures. Suivant la nature du radical, les amines peuvent être aliphatiques (saturées ou insaturées), alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques.

Les amines sont *primaires* (I), *secondaires* (II) ou *tertiaires* (III) suivant le nombre d'hydrogènes de l'ammoniac remplacés par des radicaux ; les *composés de l'ammonium quaternaire* (V) sont des dérivés organiques des sels ammoniacaux (IV) :

$$\underset{}{NH_3} \qquad \underset{I}{R-NH_2} \qquad \underset{II}{R-NH-R} \qquad \underset{III}{R_3N}$$

$$\underset{IV}{[NH_4]^+Cl^-} \qquad \underset{V}{[R_4N]^+Cl^-}$$

Le degré de substitution des amines pouvant être varié, le nombre d'isomères et celui de combinaisons possibles s'en trouvent augmentés. Rappelons-nous que le butane a deux isomères ; les alcools isomères qui en sont dérivés sont 4, tandis qu'il existe 8 amines de la structure $C_4H_{11}N$.

Les noms des amines primaires proviennent de ceux des hydrocarbures par adjonction du préfixe *amino* ou de la terminaison *amine*. Les noms des amines secondaires et tertiaires sont d'habitude formés d'après la *nomenclature rationnelle*, en énumérant les radicaux du composé concerné. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, les noms des amines isomères $C_4H_{11}N$ mentionnées plus haut :

Amines primaires :

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$
amino-1 butane,
n-butylamine

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$
amino-2 butane,
sec-butylamine

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-NH_2$
amino-1 méthyl-2 propane,
isobutylamine

$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-NH_2$
amino-2 méthyl-2
propane,
tert-butylamine

Amines secondaires :

$CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$

méthyl-1 aminopropane, méthylpropylamine

$CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$

éthylaminoéthane, diéthylamine

$CH_3-CH(CH_3)-NH-CH_3$

méthyl-2 aminopropane, méthylisopropylamine

Amine tertiaire :

$CH_3-CH_2-N(CH_3)-CH_3$

diméthylaminoéthane, diméthyléthylamine

Les plus simples amines aliphatiques (méthylamine, diméthylamine, triméthylamine et éthylamine) sont des gaz.

Les amines à nombre plus élevé de carbones sont des liquides et, à partir de $C_{12}H_{25}NH_2$, des solides. L'odeur des amines inférieures rappelle celle de l'ammoniac. Les premiers termes de la série sont facilement hydrosolubles, cette solubilité baissant à mesure que le squelette carboné augmente. Les propriétés physiques de quelques amines sont regroupées dans le *Tableau 20*.

Tableau 20

Propriétés physiques de quelques amines

Nom	Formule	F. °C	Eb. °C	Densité relative, d_4^{20}
Méthylamine	CH_3NH_2		—6,3	0,769 (à —79 °C)
Diméthylamine	$(CH_3)_2NH$		+7,4	0,680 (à 0 °C)
Triméthylamine	$(CH_3)_3N$	—117	3,5	0,671 (à 0 °C)
Ethylamine	$C_2H_5NH_2$		16,6	0,706 (à 0 °C)
Diéthylamine	$(C_2H_5)_2NH$	—50	56	0,711
Propylamine	$C_3H_7NH_2$		49	0,714
Butylamine	$C_4H_9NH_2$		78	0,742
Hexylamine	$C_6H_{13}NH_2$	—19	130	0,763
Aniline	$C_6H_5NH_2$	—6	184	1,027
Méthylaniline	$C_6H_5NHCH_3$		196	0,989
Diméthylaniline	$C_6H_5N(CH_3)_2$	+2,5	194	0,956
Diphénylamine	$(C_6H_5)_2NH$	+54	302	1,158

§ 125. Procédés d'obtention. Les amines sont préparées en utilisant une large gamme de procédés, dont les plus courants sont l'*alcoylation de l'ammoniac* (*réaction de Hofmann*) et la *réduction des com-*

posés nitrés. La première sert principalement à obtenir les amines aliphatiques et arylaliphatiques, alors que la seconde est à la base de la synthèse des amines aromatiques.

1° L'*alcoylation de l'ammoniac* se présente comme une substitution successive des hydrogènes de l'ammoniac par des radicaux hydrocarbures, conduisant à un mélange d'amines de tous les degrés de substitution (sous forme de sels), par exemple :

$$NH_3 + C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_5\overset{+}{N}H_3Br^- \xrightarrow{NH_3} C_2H_5NH_2 + NH_4Br$$

$$C_2H_5NH_2 \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_2\overset{+}{N}H_2Br^- \xrightarrow{NH_3} (C_2H_5)_2NH + NH_4Br$$

$$(C_2H_5)NH \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_3\overset{+}{N}HBr^- \xrightarrow{NH_3} (C_2H_5)_3N + NH_4Br$$

$$(C_2H_5)_3N \xrightarrow{C_2H_5Br} (C_2H_5)_4\overset{+}{N}Br^-$$

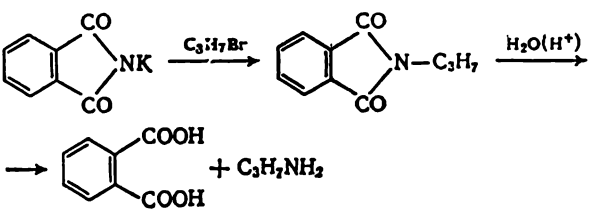
Cette réaction est un exemple classique de la substitution nucléophile : la liaison C—Br étant polarisée, une charge positive apparaît sur le carbone ; et c'est cette charge qui est attaquée par l'ammoniac, nucléophile à cause de la présence d'une paire d'électrons libre sur l'azote.

L'alcoylation de l'ammoniac d'après Hofmann conduit à un mélange de sels d'amines primaires, secondaires, tertiaires et de bases d'ammonium quaternaire. La réaction de Hofmann n'est donc pas tout à fait celle qu'il faudrait pour obtenir les amines primaires. Elle est plutôt utilisée pour la préparation d'*amines secondaires* et *tertiaires* : par exemple, des monométhyl et diméthylanilines à partir de l'aniline. Dans l'industrie, on se sert dans ce cas de l'alcool méthylique, alcoylant moins coûteux qu'un dérivé halogéné. La réaction est effectuée par chauffage sous pression :

$$C_6H_5NH_2 + CH_3OH \rightarrow C_6H_5NHCH_3 + H_2O$$

$$C_6H_5NHCH_3 + CH_3OH \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O$$

Lorsque l'on veut obtenir des amines primaires, on utilise, à la place de l'ammoniac, certains de ses dérivés : ainsi, un des procédés d'alcoylation part du phtalimide de potassium (*synthèse de Gabriel*) :



2° *Réduction des composés nitrés aromatiques.* Le chimiste organicien russe Nikolaï Zinine fut le premier (1842) à effectuer cette réaction. En faisant agir le sulfure d'ammonium sur le nitrobenzène, il obtint l'aniline :

$$C_6H_5NO_2 + 3(NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5NH_2 + 6NH_3 + 3S + 2H_2O$$

La découverte de Zinine servit du « coup d'envoi » au développement de l'industrie des matières colorantes. August Hofmann dit à ce propos que cette seule découverte suffisait pour que le nom de Zinine fût inscrit en lettres d'or dans l'histoire de la chimie.

Pour transformer les composés nitrés en amines, d'autres réducteurs peuvent être employés : étain, zinc, fer en milieu acide, chlorure stanneux, hydrogène sur catalyseurs. La réduction peut aussi se faire par voie électrochimique.

C'est la réduction du nitrobenzène en aniline par action du fer en présence d'acide chlorhydrique qui présente le plus grand intérêt industriel. Dans la pratique, il n'est pas nécessaire d'utiliser de grandes quantités d'acide chlorhydrique, car après que des traces de $FeCl_2$ sont apparues, la réduction se poursuit par intervention de l'eau et du fer métallique suivant l'équation sommaire ci-dessous :

$$4C_6H_5NO_2 + 9Fe + 4H_2O \rightarrow 4C_6H_5NH_2 + 3Fe_3O_4$$

En laboratoire, la réduction des composés nitrés en amines est souvent effectuée par l'étain et l'acide chlorhydrique :

$$C_6H_5NO_2 + 3Sn + 7HCl \rightarrow C_6H_5NH_2 \cdot HCl + 3SnCl_2 + 2H_2O$$

Actuellement, il existe un procédé de laboratoire commode où l'on utilise l'hydrazine en présence de nickel Raney :

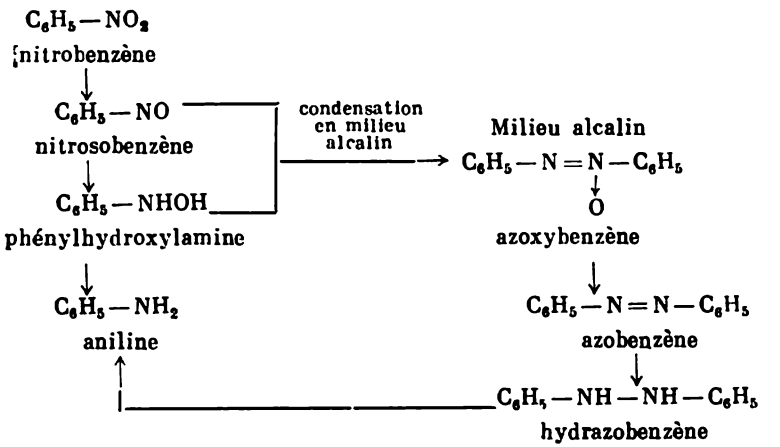
$$2C_6H_5NO_2 + 3H_2N-NH_2 \xrightarrow{Ni} 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O + 3N_2$$

L'attrait de ce procédé consiste en ce que parmi les produits de la réaction il n'y en a aucun qui pourrait empêcher d'isoler l'amine par simple distillation du mélange réactionnel.

La réduction des composés nitrés en amines passe par quelques étapes intermédiaires. La structure des produits intermédiaires est fonction du réducteur utilisé et des conditions opératoires (en premier lieu de l'acidité du milieu).

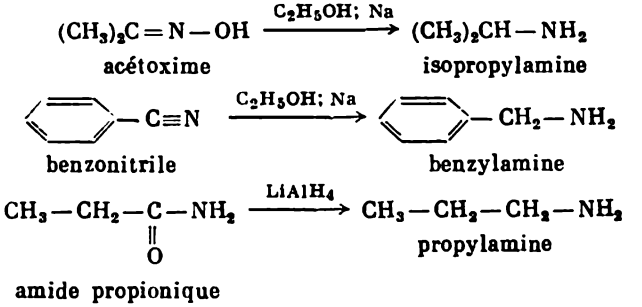
Le schéma ci-dessous illustre la diversité des produits intermédiaires de la réduction :

Milieu neutre ou acide



Par la suite, tous les intermédiaires se transforment en amines.

3° *D'autres composés nitrés* (oximes, nitriles, amides) peuvent également être réduits en amines:



4° La *transposition de Hofmann*, mentionnée plus haut (v. § 113), est un procédé original qui permet également de préparer les amines.

§ 126. Amines comme bases organiques. Les amines, qui sont des dérivés organiques de l'ammoniac, héritent de ses principales particularités chimiques: elles possèdent notamment des propriétés basiques. La réaction alcaline des solutions aqueuses d'amines en est la preuve:

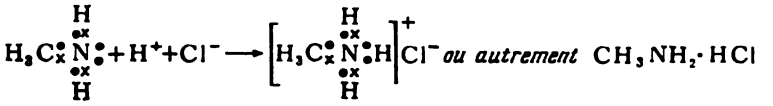
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + HO^-$$

Plus le radical hydrocarbure est volumineux, moins l'hydrosolubilité des amines est bonne. Les amines supérieures ne manifestent donc pas de réaction alcaline. Mais elles ne sont quand même pas dépourvues de basicité, pouvant par exemple former des sels avec

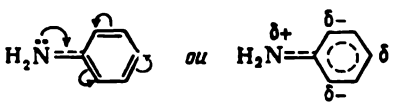
les acides. C'est la *paire d'électrons libre de l'azote* qui est responsable de ces propriétés basiques.

L'azote de l'ammoniac et des amines n'utilise, pour former des liaisons covalentes, que trois de ses électrons de valence sur cinq au total. Il lui reste donc deux électrons libres, ce qui permet à ces composés de fixer un proton et former des sels d'ammonium :



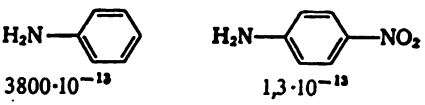
Dans le cas des composés d'ammonium quaternaire l'azote forme quatre liaisons covalentes tout à fait identiques ; sa cinquième valence est du type ionique : le groupement ammonium, porteur d'une charge positive, retient l'anion par une simple attraction électrostatique.

Les propriétés basiques des amines subissent l'influence de la nature du radical sur lequel le groupe amine est fixé. Ainsi, les amines aromatiques sont des bases beaucoup moins fortes que les amines grasses. Cela est dû au fait que le doublet d'électrons libre de l'azote aminique entre en conjugaison avec les électrons mobiles du noyau aromatique. La distribution de la densité électronique de l'aniline peut être illustrée par ces formules :



Une telle distribution conduit à une réduction de la densité électronique sur l'azote, sa faculté de capter un proton s'en trouvant affaiblie.

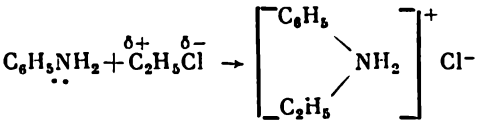
L'introduction dans le noyau de l'aniline d'un nitryle, qui est un accepteur d'électrons, conduit à une réduction encore plus sensible de la basicité de la fonction amine. La comparaison des constantes de basicité K_b de l'aniline et de la *p*-nitraniline le prouve :



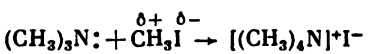
§ 127. **Propriétés chimiques des amines.** Le doublet d'électrons libre de l'azote non seulement détermine la basicité des amines mais aussi fait apparaître plusieurs autres propriétés spécifiques de ces composés. Leurs réactions débutent généralement par l'interaction de la paire d'électrons libre avec les réactifs électrophiles : substances

dont le centre réactionnel est chargé positivement (par défaut d'électrons). Certaines réactions en restent là; d'autres se poursuivent, l'addition étant suivie du détachement. Les plus importantes réactions des amines sont les suivantes.

1° *Addition des halogénures d'alcoyle.* Les sels d'ammonium qui en résultent sont stables et la réaction s'arrête à ce stade:

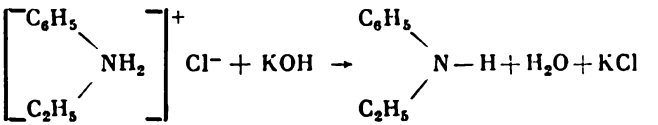


chlorure
d'éthylphénylammonium



iodure
de tétraméthyl-
ammonium

En soumettant les sels formés à l'action de bases, on peut isoler à l'état libre les amines et les bases d'ammonium quaternaire correspondantes:



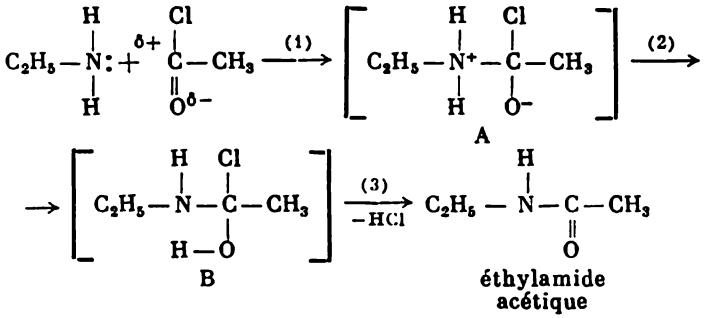
éthylaniline

hydroxyde
de tétraméthylammonium

En effectuant les deux réactions successivement, on transforme une amine primaire en secondaire, secondaire en tertiaire et tertiaire en base d'ammonium quaternaire, ce qui revient à introduire, auprès de l'azote, un nouveau radical hydrocarbure en remplacement d'un hydrogène, c'est-à-dire à opérer l'*alcoylation de l'amine.*

Réaction d'acylation. L'interaction des amines avec les chlorures d'acide, les anhydrides ou les esters conduit aux amides. De même que dans le cas de l'alcoylation, le processus débute par l'interaction de la paire d'électrons libre de l'azote avec le centre électrophile du

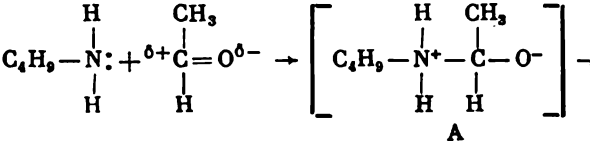
réactif :

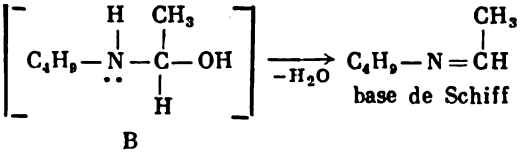


Le produit d'addition résulte de l'interaction de la paire d'électrons libre de l'azote et du carbone carbonylique à charge positive partielle (charge due à la polarisation de la liaison C=O). La paire d'électrons ayant appartenue à l'azote est alors mise en commun par l'azote et le carbone carbonylique. Mais le carbone possédait déjà, avant la réaction, un octet électronique complet dans sa couche externe : il ne peut donc accepter encore un doublet d'électrons. Voilà pourquoi, alors qu'une nouvelle liaison s'établit entre l'azote et le carbone carbonylique, la paire d'électrons mobile de la liaison π C=O est déplacée sur l'oxygène, ce dernier se voyant donc muni d'une charge négative (1e étape). La structure qui s'est ainsi formée (intermédiaire A) possède deux centres, positif (N) et négatif (O), non éloignés l'un de l'autre. La tendance naturelle à la neutralisation aboutit à ce qu'un proton quitte l'azote pour l'oxygène, ce dernier étant en outre plus électronégatif (2e étape). Mais les structures portant un hydroxyle et un halogène sur un même carbone (intermédiaire B) sont instables. La stabilité est atteinte par détachement du chlorure d'hydrogène (3e étape). Le résultat final de la réaction est l'introduction, auprès de l'azote, d'un acyle (radical CH_3CO-) en remplacement d'un hydrogène : l'*acylation de l'amine*.

Réactions avec les aldéhydes et cétones. Ces réactions se déroulent également par le moyen des intermédiaires d'addition (les intermédiaires sont désignés, comme précédemment, par A et B). Pour les amines primaires et secondaires (les tertiaires ne participent pas à cette réaction) la stabilité n'est pas atteinte d'une même manière.

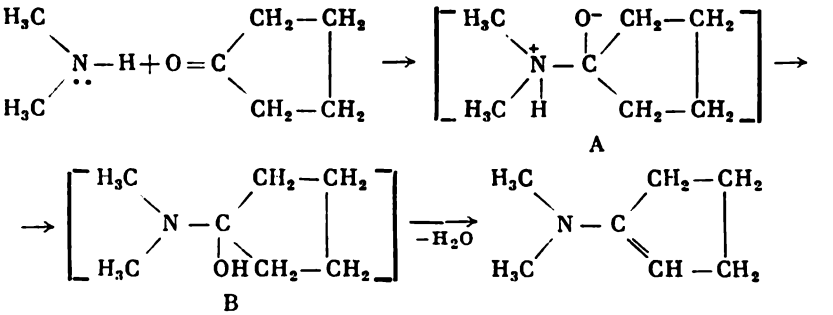
Les *amines primaires* réagissent avec les aldéhydes (les cétones s'y prêtent moins aisément) et forment après élimination d'eau les *bases de Schiff* ou *imines* :





Les composés analogues résultant de l'interaction de l'aniline et des aldéhydes sont dits *aniles.*

Les *amines secondaires* et les cétones conduisent aux *énamines*, par exemple :



Dans ce cas l'azote du produit d'addition ne porte qu'un seul hydrogène : lorsque l'intermédiaire se stabilise, cet hydrogène passe sur l'oxygène, tandis que l'eau est formée avec la participation de l'hydrogène mobile se trouvant sur le carbone α.

Réactions avec l'acide nitreux. Dans la pratique, on utilise pour ces réactions un nitrite et un acide minéral fort. On estime que c'est alors un *cation nitrosonium* $\overset{+}{N}{=}O$ qui se forme et qui remplit le rôle de particule électrophile (comme le *cation nitronium* $\overset{+}{N}O_2$ dans les réactions de nitration) :

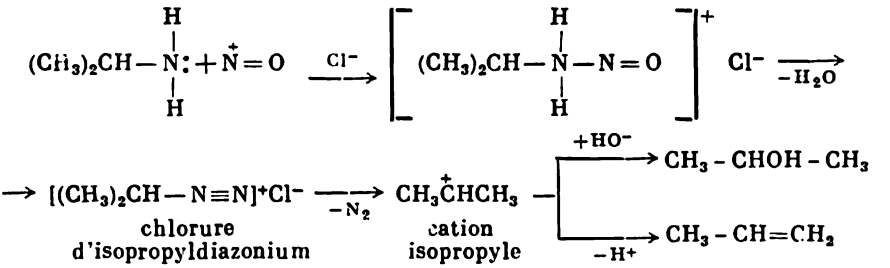
$$NaNO_2 + HCl \rightarrow H{-}O{-}N{=}O + NaCl$$

$$H{-}O{-}N{=}O + HCl \rightarrow H_2O + \overset{+}{N}{=}O + Cl^-$$

De même que dans les réactions décrites précédemment, le doublet d'électrons de l'azote aminique interagit avec le cation nitrosonium. Les intermédiaires qui en résultent se stabilisent par des moyens variés. C'est pourquoi, bien que le mécanisme soit le même pour toutes les amines (primaires, secondaires, tertiaires, aliphatiques ou aromatiques), les produits finaux sont différents.

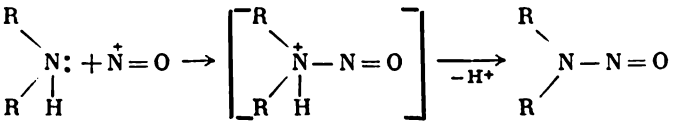
Les *amines aliphatiques primaires* sont désaminées avec dégagement d'azote et formation d'*alcools* ou d'*hydrocarbures insaturés*, la réaction se déroulant par le moyen d'un diazoïque intermédiaire (le chlorure d'isopropyldiazonium dans le cas considéré) dont l'azote

se détache en laissant un carbocation. La stabilisation de ce dernier peut se faire par plusieurs moyens : en fixant un anion hydroxyle de l'eau, le carbocation se transforme en alcool ; en perdant un proton, il se transforme en un hydrocarbure insaturé, par exemple :

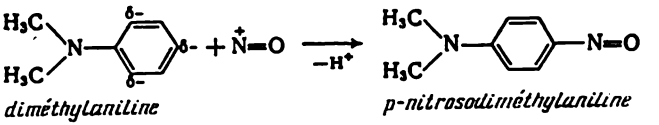


Une réaction particulièrement importante est celle qui a lieu entre l'acide nitreux et les amines aromatiques primaires, réaction qui peut être arrêtée au stade de *composés diazoïques* (v. *Chapitre XVI*).

Les *amines secondaires* (aliphatiques ou aromatiques) donnent sous l'action de l'acide nitreux des *N*-nitrosamines :



Les *amines aliphatiques tertiaires* ne forment avec l'acide nitreux que des sels instables, alors que les *amines aromatiques tertiaires* conduisent à des composés *p*-nitrosés :



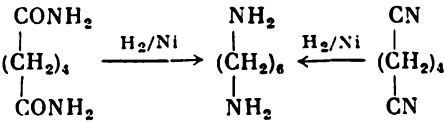
diméthylaniline — *p-nitrosodiméthylaniline*

Cette réaction suit la voie normale de la substitution électrophile dans un noyau aromatique considérablement activé par le groupe amine tertiaire.

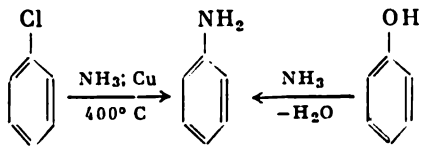
§ 128. Principaux termes des amines. Les plus simples amines aliphatiques — *méthylamine*, *diméthylamine*, *diéthylamine* — sont utilisées pour la synthèse de médicaments, d'accélérateurs de vulcanisation et de quelques autres produits de la synthèse organique.

L'*hexaméthylènediamine* $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ est un des produits de départ pour l'obtention du Nylon, polymère de grande valeur pratique (v. § 188). C'est la raison pour laquelle l'industrie produit l'hexaméthylènediamine en quantités considérables, utilisant l'hy-

drogénation de l'amide ou du nitrile adipiques:

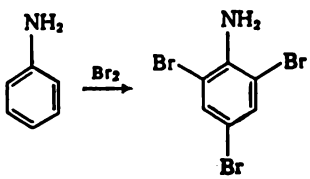


L'*aniline* (*phénylamine*) $C_6H_5NH_2$ est la plus importante amine aromatique. Pour assurer sa production, très considérable, l'industrie se sert de la réduction du nitrobenzène à l'aide de copeaux de fonte en présence d'eau et de faible quantité d'acide chlorhydrique. D'autre part, on recourt de plus en plus souvent à la réduction catalytique en phase vapeur du nitrobenzène par l'hydrogène. Le chlorobenzène est transformable en aniline, lorsque, mélangé à de l'ammoniac, il est envoyé à 400 °C sur un catalyseur (un sel cuivreux). L'ammonolyse catalytique du phénol est un nouveau procédé industriel de préparation de l'aniline:



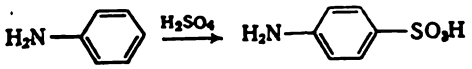
L'aniline est utilisée pour obtenir des colorants, des médicaments, des agents de vulcanisation et des stabilisants de caoutchouc, des plastiques et des révélateurs photo.

Les propriétés basiques de l'aniline sont affaiblies par l'effet du noyau aromatique sur le groupe amine (la constante de basicité K_b de l'aniline est de $3{,}8 \cdot 10^{-10}$, alors que pour la méthylamine sa valeur s'élève à $5 \cdot 10^{-4}$). Le groupe amine influe à son tour sur le noyau aromatique: substituant donneur d'électrons, il faut croître la densité électronique du noyau, favorisant ainsi les substitutions électrophiles. L'aniline est facilement bromée: l'action de l'eau bromée suffit pour la transformer en *tribromaniline*:



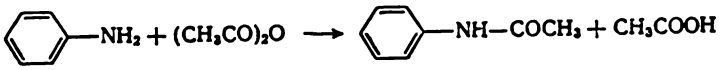
Le chauffage de l'aniline avec l'acide sulfurique concentré conduit à sa sulfonation en *acide sulfanilique*, intermédiaire d'intérêt consi-

dérable pour la synthèse de colorants et de médicaments:

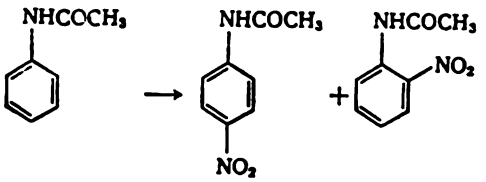


L'aniline s'oxyde facilement. C'est la raison pour laquelle elle brunit au cours de conservation, tandis qu'elle est incolore sous sa forme pure. En ajoutant du chlorure de chaux à la solution aqueuse d'aniline (l'aniline est soluble dans l'eau à 3,6 %), on constate l'apparition d'une coloration violette intense due à l'oxydation. Cette réaction colorée sert à identifier l'aniline.

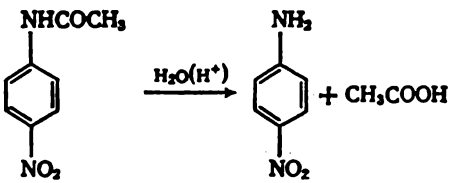
L'action de l'acide nitrique sur l'aniline est également celle d'un oxydant. C'est pourquoi on est obligé, avant de procéder à la nitration, de *protéger* le groupe amine en acétylant l'aniline en *N*-phénylamide de l'acide acétique, *acétanilide*:



La nitration de l'acétanilide conduit principalement au *p-nitroacétanilide* ainsi qu'à une faible quantité d'isomère *ortho*:



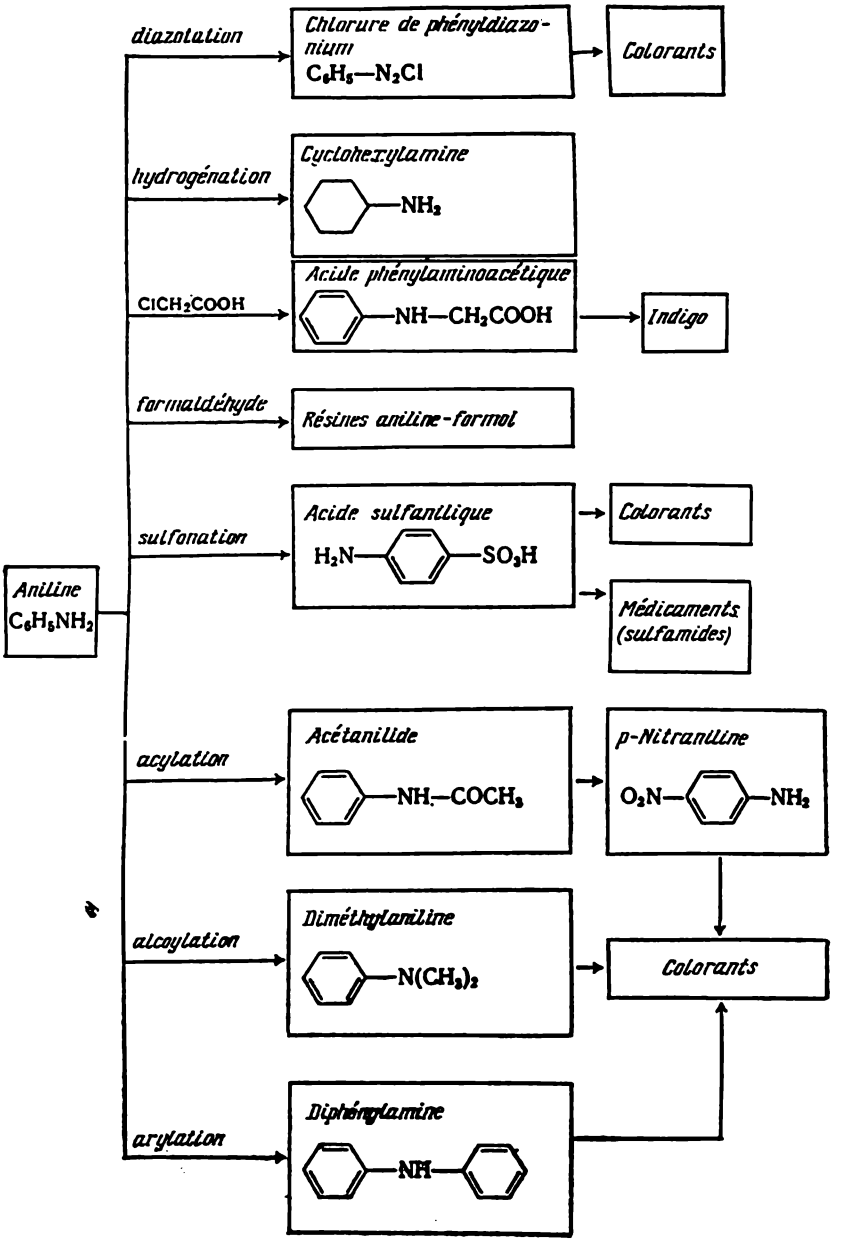
Ces produits, chauffés avec des acides dilués, sont hydrolysés en *nitroanilines*:



Les nitroanilines (*nitranilines*), solides jaunes, sont employées comme intermédiaires dans la synthèse de colorants.

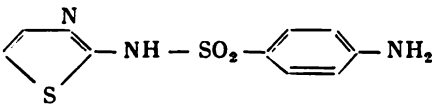
Les produits divers que l'industrie tire de l'aniline sont présentés sur le *Schéma 7*.

Produits obtenus à partir de l'aniline

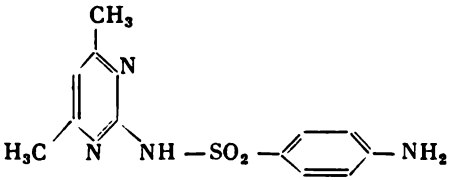


L'*acide sulfanilique* $HO_3S—C_6H_4—NH_2$ est un solide qui, lors de sa cristallisation à partir d'eau chaude, précipite sous forme de paillettes brillantes, fondant à ~290 °C (décomposition). Comme on l'a déjà mentionné, cet acide s'obtient par sulfonation de l'aniline. Possédant des propriétés basiques (groupe amine) à côté de fonctions acides (groupe sulfonique), l'acide sulfanilique est un sel interne, ce que démontre sa formule $H_3N^+—C_6H_4—SO_3^-$.

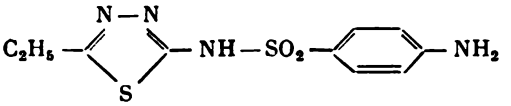
Le *sulfanilamide* $H_2N—C_6H_4—SO_2—NH_2$ est le dérivé le plus important de l'acide sulfanilique. Ce corps cristallin incolore, peu soluble dans l'eau froide et facilement soluble dans l'eau chaude, est le produit de base de toute une classe de bactéricides dénommés *sulfamides*. Le plus simple en est le sulfanilamide lui-même (son emploi est aujourd'hui à peu près abandonné). On utilise plus largement ses nombreux dérivés, résultant de la substitution de l'hydrogène du groupe amine par des radicaux organiques:



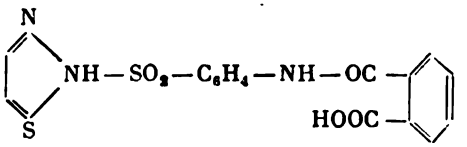
sulfathiazol



sulfadimidine
(sulfadimézine)



éthazol



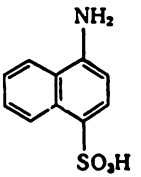
phtalazol

L'action curative des sulfamides avait été découverte au début des années trente. Depuis, on a synthétisé plus de 6000 composés de ce type, mais une vingtaine seulement ont été retenus pour l'application pratique. Aujourd'hui, les sulfamides sont indiqués dans le traitement de l'angine, de la méningite, de l'érysipèle, de la dysen-

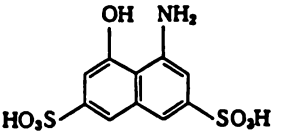
terie et d'autres maladies infectieuses. Ainsi, le sulfathiazol et la sulfadimidine s'emploient dans les affections des voies respiratoires; le phtalylsulfathiazol (phtalazol), dans les infections gastro-intestinales. Il ne faut pourtant pas oublier qu'un emploi abusif des sulfamides peut être nuisible, provoquant, par exemple, de graves atteintes rénales.

La *naphtylamine* $C_{10}H_7NH_2$ existe, de même que les autres naphtalènes monosubstitués, sous forme de deux isomères: α- et β-naphtylamines. Ces composés, et surtout leurs dérivés sulfonés ou hydroxylés, présentent un intérêt considérable en tant que semi-produits pour la synthèse de colorants.

La plupart portent des noms triviaux, par exemple:



acide naphtionique (acide amino-1 naphtalène-sulfonique-4)



acide H (acide amino-1 hydroxy-8 naphtalène-disulfonique-3,6)

L'α-naphtylamine et la *N*-phényl-β-naphtylamine sont employées comme antioxydants pour stabiliser les essences de craquage ou des huiles lubrifiantes.

La β-naphtylamine s'est révélée être cancérogène (elle provoque le cancer de la vessie). L'industrie de L'U.R.S.S. ne l'utilise donc pas.

La *diphénylamine* se présente sous forme de cristaux incolores, pratiquement insolubles dans l'eau froide. Elle est obtenue par chauffage sous pression de l'aniline mélangée à de l'hydrochlorure d'aniline:

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2 \cdot HCl \rightarrow C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5 + NH_4Cl$$

Les propriétés basiques de la diphénylamine sont encore plus faibles que celles de l'aniline. Ce composé ne forme des sels qu'étant dissous dans un acide concentré. Lorsque la solution est diluée avec de l'eau, ces sels sont hydrolysés et une base libre précipite. On se sert de la diphénylamine pour obtenir des colorants et aussi dans quelques autres synthèses. Oxydée, la diphénylamine prend une coloration bleue: cela permet d'identifier l'acide nitrique et autres oxydants.

La *diméthylaniline* $C_6H_5N(CH_3)_2$, liquide bouillant à 194 °C, est un intermédiaire précieux, utilisé dans la synthèse de colorants,

d'explosifs, de révélateurs chromogènes. Ce produit est préparé par alcoylation de l'aniline à l'aide du méthanol (v. § 125).

§ 129. Substitution électrophile dans le noyau aromatique: effets électroniques. Maintenant que l'on s'est familiarisé avec la structure et les propriétés des principales fonctions, on peut reprendre l'examen de l'effet d'orientation se manifestant lors de la substitution électrophile dans le noyau aromatique (v. § 47).

Les substituants portés par le noyau aromatique peuvent soit accroître soit réduire la densité électronique du noyau. Il existe deux voies possibles pour agir sur le noyau: l'effet inductif et l'effet mésomère (*effet de conjugaison*).

L'*effet inductif* est responsable du déplacement de la densité électronique des liaisons simples (c'est-à-dire de leur polarisation, v. § 63). Suivant l'intensité et la direction de l'effet inductif, les substituants peuvent être disposés en une série où l'hydrogène représente le zéro conventionnel, étant donc considéré comme substituant de référence, avec lequel on compare tous les autres:

Effet $-I$:

$$(CH_3)_3\overset{+}{N} > NO_2 > CN > CO > COOR > F > Cl > Br > I > OH > NH_2 > H$$

Effet $+I$:

$$H < CH_3 < C_2H_5 < \textit{iso}\text{-}C_3H_7 < \textit{n}\text{-}C_3H_7 < C(CH_3)_3$$

L'*effet mésomère* se manifeste dans les systèmes conjugués. Il est négatif ($-M$) si le substituant attire les électrons du système conjugué, et positif ($+M$) si le substituant cède sa paire d'électrons libre au système conjugué.

Selon le signe et l'intensité de l'effet mésomère les substituants forment les séries suivantes:

$$\underset{-M \text{ (accepteurs d'électrons)}}{NO_2 > CN > CO > COOH > H}$$

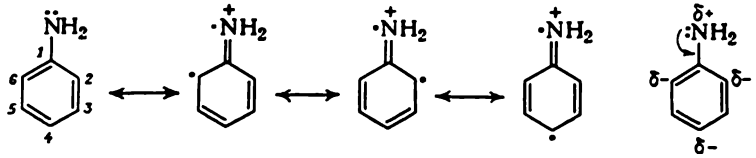
$$\underset{+M \text{ (donneurs d'électrons)}}{H < Br < Cl < OCH_3 < OH < NH_2 < O^-}$$

La comparaison des séries relatives à l'effet inductif et à l'effet mésomère montre que, pour un groupe donné, les deux effets peuvent avoir soit le même signe soit les signes contraires.

La nature de l'*effet d'orientation* d'un substituant est fonction du signe (positif ou négatif) de ses effets mésomère et inductif. Les substituants chez lesquels l'effet prépondérant est positif ($+M$ ou $+I$), sont à ranger parmi les orienteurs *ortho-para*, tandis que les substituants à l'effet prépondérant négatif ($-M$ ou $-I$) sont des orienteurs *méta*.

Considérons l'exemple de l'aniline pour voir le mécanisme des effets électroniques d'un noyau aromatique lorsque ces effets favorisent la substitution en *ortho* et *para*. L'effet du groupe amine est principalement celui de « $+M$ » : la densité électronique du doublet électronique libre de l'azote est donc partiellement déplacée en direction du noyau aromatique. Un déplacement complet équivaudrait à la formation d'une double liaison N=C. Entouré de quatre liaisons, le carbone C_1 posséderait alors un octet complet. La conjugaison circulaire du noyau aromatique serait rompue. Les 6 électrons π devraient être localisés en doubles liaisons fixes. Mais, sans déroger aux règles des valences, on peut très bien s'imaginer une autre possibilité : dans le noyau, il ne se forme que deux doubles liaisons fixes et, dans ce cas, une paire d'électrons doit nécessairement demeurer libre.

Représentons l'aniline par sa formule ordinaire et rajoutons-y trois structures résultant du déplacement décrit ci-dessus, structures qui diffèrent les unes des autres par la position des doubles liaisons et de la paire électronique libre * :



Ces formules sont des structures limites qui traduisent l'état mésomère de la molécule d'aniline. On peut aussi exprimer cet état au moyen d'une seule formule (ci-dessus à droite).

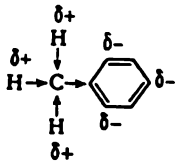
Quelle que soit la façon de la représenter, la distribution de la densité électronique à l'intérieur de la molécule d'aniline est telle que la charge négative se concentre en *ortho* et *para* : c'est donc là que la substitution électrophile est favorisée.

L'hydroxyle présente également un effet mésomère positif. La paire d'électrons libre appartenant à l'oxygène hydroxylique du phénol entre en conjugaison avec le noyau aromatique, ce qui conduit à une densité électronique élevée en *ortho* et *para*, comme chez l'aniline.

L'effet orienteur *ortho-para* des groupes alcoyles a une nature différente : c'est leur effet $+I$ qui se manifeste. On sait que la charge négative partielle de la liaison C—H est portée par le carbone : une partie de la densité électronique qu'il a ainsi accumulée est cédée

* La paire d'électrons libre ne peut être placée en *méta*, car alors on n'arriverait plus à répartir les doubles liaisons à l'intérieur du noyau.

au noyau en se concentrant principalement en *ortho* et *para*:



En augmentant la densité électronique du noyau, les orienteurs du premier type le rendent plus actif lors des réactions de substitution électrophile. Les halogènes font pourtant exception à cette règle: ils inhibent la réactivité du noyau aromatique tout en étant des orienteurs du premier type. Ce fait s'explique par une relation originale qui existe entre leurs effets inductif et mésomère. Possédant un effet $-I$ prononcé, les halogènes diminuent la densité électronique du noyau par attraction de ses électrons, ce qui affaiblit la réactivité de ce dernier. En même temps, grâce à son faible effet $+M$,

Tableau 21

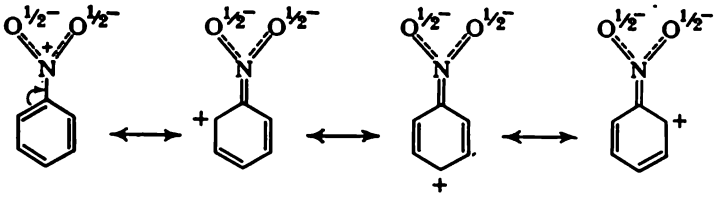
Effet d'orientation de quelques substituants

Substituant	Effets électroniques	Substitution favorisée en	Effet sur le noyau
	I^er type		
Alcoyles	$+I$	*ortho-para*	Activation
Groupe amine	$+M \gg -I$	*ortho-para*	*Idem*
Hydroxyle	$+M \gg -I$	*ortho-para*	*Idem*
Halogènes	$+M < -I$	*ortho-para*	Passivation
	II^e type		
Nitryle	$-M, -I$	*méta*	Passivation
Carboxyle	$-M, -I$	*méta*	*Idem*
Groupe ammonium	$-I$	*méta*	*Idem*

l'halogène cède partiellement sa paire électronique libre au noyau aromatique (en *ortho* et *para*). C'est ce dernier fait qui détermine l'appartenance des halogènes aux orienteurs du premier type.

Le groupe nitré est un orienteur *méta* type qui s'approprie des électrons du noyau par l'action conjointe de ses effets $-M$ et $-I$. Son effet mésomère négatif contribue à réduire la densité électronique à l'intérieur du noyau et à faire apparaître une charge positive

en *ortho* et *para* :



L'effet inductif du groupe nitré agit dans le même sens.

Un autre orienteur *méta* fort, le groupe ammonium, diminue la densité électronique du noyau à cause de sa charge positive en agissant suivant le mécanisme inductif.

L'action des orienteurs *méta* conduit donc à l'apparition d'une *charge positive* en *ortho* et *para*. En *méta*, la densité électronique est moins touchée. C'est donc cette position que les réactifs électrophiles attaquent. La densité électronique totale du noyau étant réduite, sa réactivité électrophile est moins élevée.

Les effets électroniques et l'orientation des substituants entrants sont donnés dans le *Tableau 21*.

CHAPITRE XVI

COMPOSÉS DIAZOÏQUES

Les diazoïques $Ar—N_2X$ sont des corps organiques dont la fonction est constituée par deux atomes d'azote liés à un radical aromatique et à un résidu non organique X.

§ 130. Réaction de diazotation et structure des diazoïques. Le procédé général (et le plus répandu) de l'obtention des diazoïques consiste à faire agir l'acide nitreux sur des sels d'amines aromatiques primaires (*diazotation*, Griess, 1858). Dans la pratique, on utilise à la place de l'acide nitreux, instable à l'état libre, un nitrite et un acide minéral fort (chlorhydrique, sulfurique), la quantité de ce dernier étant telle qu'il soit possible d'obtenir le sel d'amine, de dégager l'acide nitreux de son sel et d'assurer une certaine acidité du milieu après l'achèvement du processus (1 mole d'amine par 2,5 à 3 moles d'acide):

$$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HCl \xrightarrow{0 \text{ à } 5\ ^\circ C} ArN_2Cl + NaCl + 2H_2O$$

Les diazoïques ne sont presque jamais isolés à l'état solide (étant explosifs à sec): c'est leur solution qui est utilisée dans les transformations ultérieures. Si l'on est quand même obligé d'isoler un diazoïque solide, la diazotation est opérée dans un solvant organique (alcool par exemple), l'acide nitreux étant fourni par le nitrite d'amyle $C_5H_{11}ONO$, l'acidification du milieu réactionnel étant assurée par l'acide acétique. Ensuite, le composé diazoïque est précipité par l'éther.

Les diazoïques solides sont également isolés sous forme de borofluorures $ArN_2 \cdot BF_4$ ou de complexes avec des sels de métaux lourds.

Les diazoïques sont des corps particulièrement réactifs. La possibilité de leur existence sous plusieurs formes interconversibles est prouvée par leurs propriétés, relatées plus bas.

Ces composés sont facilement solubles dans l'eau. Leurs solutions aqueuses sont électroconductibles, ce qui veut dire que les diazoïques se dissocient alors en ions: l'anion de l'acide ayant participé à la diazotation (Cl^- le plus souvent) et le *cation diazonium* ArN_2^+. On peut donc dire que les diazoïques se trouvent en solution aqueuse à l'état de *sels de diazonium*. Leur solution présentant une réaction neutre, on ne peut qu'admettre que la base de diazonium contenue

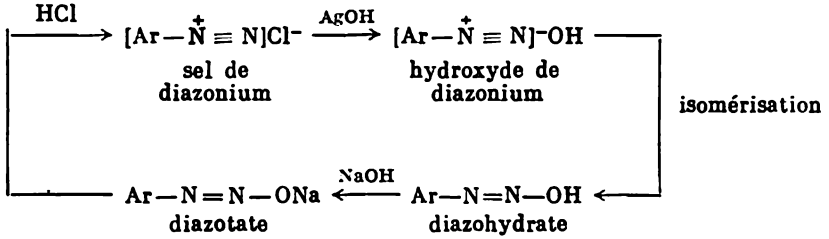
dans le sel possède une basicité très forte *. Cette conclusion se confirme par l'expérience suivante. En agissant sur la solution d'un sel de diazonium par de l'oxyde d'argent fraîchement préparé et contenant des traces d'hydroxyde d'argent, on assiste à la formation de l'*hydroxyde de diazonium*:

$$ArN_2Cl + AgOH \rightarrow ArN_2OH + AgCl$$

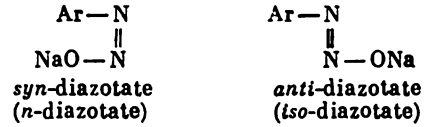
La solution acquiert une réaction alcaline forte dont AgOH, base très faible, ne peut être la cause. C'est donc l'hydroxyde de diazonium ArN_2OH résultant de cette réaction qui doit être une base forte. Mais, quelque temps après, la réaction alcaline disparaît d'elle-même. Il ne s'agit pas d'une décomposition du diazoïque, comme on pourrait le croire, mais de son *isomérisation en diazohydrate*, forme à propriétés faiblement acides. Attaqué par un alcali, le diazohydrate forme un sel, *diazotate* ArN_2ONa, dans lequel le radical ArN_2O^- est l'anion. En agissant sur ce sel par l'acide chlorhydrique, on peut récupérer le produit de départ, sel de diazonium ArN_2Cl.

Tous ces faits ne laissent aucun doute quant à l'existence des diazoïques sous forme de plusieurs isomères interconversibles. Le phénomène de coexistence de plusieurs isomères en équilibre est appelé *tautomérie*.

Nombre de chimistes ont essayé, depuis une centaine d'années, de déterminer, chacun à sa façon, la structure exacte des formes tautomères des composés diazoïques. Le point de vue actuel sur ce problème est illustré par le schéma:



D'après la théorie de Hantzsch, les diazotates peuvent exister sous deux formes stéréo-isomères, *syn* et *anti*:



syn-diazotate (*n*-diazotate) — *anti*-diazotate (*iso*-diazotate)

Les *syn*-diazotates sont beaucoup plus réactifs que les *anti*-diazotates.

* Si la base de diazonium était faible, son sel avec un acide fort (chlorhydrique, etc.) conduirait par hydrolyse à une réaction acide de la solution aqueuse.

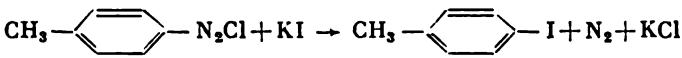
Les réactions des diazoïques se caractérisent par une très grande diversité. On distingue normalement deux groupes de réactions: celles où il y a dégagement d'azote et celles où l'azote ne se dégage pas. Les premières présentent un grand intérêt pour la synthèse de composés aromatiques variés, les secondes constituent la base de toute une branche industrielle: production des colorants azoïques.

§ 131. Réactions des diazoïques accompagnées d'un dégagement d'azote. Ce sont principalement les réactions de substitution suivantes.

Lorsqu'une solution aqueuse de diazoïques est mise en repos, le groupe diazoïque est remplacé par l'hydroxyle, ce qui donne le phénol (le chauffage accélère cette réaction):

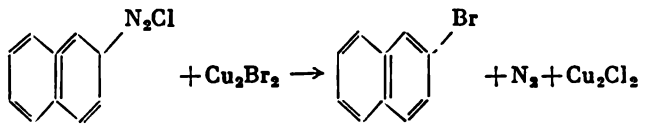
$$\underset{\text{chlorure de benzènediazonium}}{C_6H_5N_2Cl} + H_2O \rightarrow \underset{\text{phénol}}{C_6H_5OH} + HCl$$

Sous l'action de l'iodure de potassium le groupe diazoïque est remplacé par l'iode:

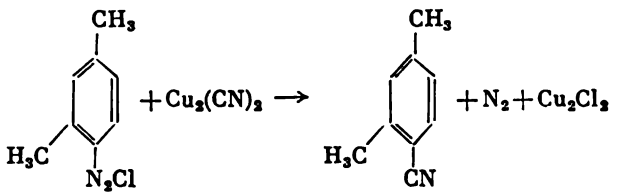


chlorure de *p*-toluènediazonium — *p*-iodotoluène

La substitution du groupe diazoïque par le brome ou le chlore ainsi que par le groupe CN s'effectue en présence de catalyseurs, sels cuivreux (*réaction de Sandmeyer*):



chlorure de β-naphtalènediazonium — β-bromonaphtalène



chlorure de diméthyl-2,4 benzènediazonium (chlorure de *m*-xylènediazonium) — cyano-1 diméthyl-2,4 benzène (*p*-cyano-*m*-xylène)

En additionnant les solutions aqueuses de diazoïques d'acide borofluorhydrique HBF_4, on voit précipiter les *borofluorures de*

diazonium, insolubles dans l'eau :

$$C_6H_5N_2Cl + HBF_4 \rightarrow C_6H_5N_2 \cdot BF_4 + HCl$$

On profite de cette réaction pour dégager les sels de diazonium de leurs solutions. En outre, les borofluorures jouent le rôle d'intermédiaires lors de la substitution du groupe diazoïque par le fluor (chauffage modéré) :

$$C_6H_5N_2 \cdot BF_4 \rightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

Le fluor ne pouvant être introduit dans un noyau aromatique par halogénation directe, cette réaction est particulièrement importante pour l'obtention de dérivés fluorés aromatiques (*réaction de Schiemann*).

Si l'on chauffe une solution alcoolique de diazoïques, on assiste à deux réactions parallèles : remplacement du groupe diazoïque par le radical alcool (formation d'esters du phénol) et son remplacement par l'hydrogène (formation d'hydrocarbures). Dans la dernière réaction l'alcool est oxydé en aldéhyde :

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow[-N_2,\ -HCl]{CH_3OH} \begin{cases} \rightarrow C_6H_5OCH_3 \\ \rightarrow C_6H_6 \end{cases}$$

Suivant la nature de l'alcool et les conditions, la réaction emprunte d'une façon prépondérante l'une ou l'autre voie. L'hydrogène peut également être substitué au groupe diazoïque par l'action de certains réducteurs faibles (acide formique, hypophosphites).

L'action du chlorure mercurique et du cuivre en poudre conduit aux composés organomercuriques :

$$C_6H_5N_2Cl + HgCl_2 + 2Cu \rightarrow C_6H_5HgCl + N_2 + Cu_2Cl_2$$

A l'aide de réactions similaires, le groupe diazoïque est remplaçable par l'antimoine, le bismuth ou l'étain. Ces réactions, découvertes par l'académicien soviétique Alexandre Nesméianov, ont trouvé une large application dans la synthèse d'organométalliques variés.

Traités avec du sulfure acide de potassium, les composés diazoïques donnent des *thiophénols* :

$$C_6H_5N_2Cl + KSH \rightarrow C_6H_5SH + KCl + N_2$$

D'autres groupes peuvent également être substitués au groupe diazoïque : groupe azide (action de l'azoture de sodium), nitryle (action des nitrites en présence de sels cuivreux, c'est-à-dire dans les conditions de la réaction de Sandmeyer), fonction aldéhyde CHO, groupements phosphoré et arsénié.

Les sels de diazonium peuvent aussi réagir avec des composés à liaisons multiples conjuguées (*réaction de Meerwein*):

$$C_6H_5N_2Cl + CH_2 = CH{-}COOH \rightarrow C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + N_2$$

Tout cela rend les diazoïques d'importants produits intermédiaires pour la synthèse d'un grand nombre de composés aromatiques variés.

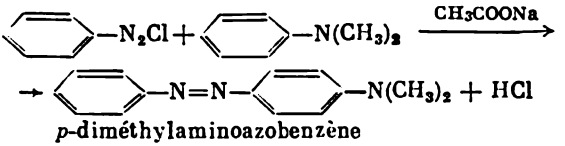
§ 132. **Réactions des diazoïques sans dégagement d'azote.** Une de ces réactions, formation d'*hydrazines* par réduction des diazoïques, est à la base de la préparation industrielle de la *phénylhydrazine*:

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{\substack{SnCl_2 \text{ ou} \\ NaHSO_3+Zn}} C_6H_5NH{-}NH_2$$

On utilise des dérivés de l'hydrazine pour la détermination du carbonyle (v. § 85).

La plus importante réaction des diazoïques (parmi celles sans dégagement d'azote) est la *réaction d'azocopulation*, dans laquelle le groupe Ar—N=N— se substitue à un hydrogène du noyau aromatique d'un phénol ou d'une amine en formant des dérivés *hydroxyazoïques* ou *aminoazoïques*:

$$C_6H_5N_2Cl + C_6H_5OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{p-hydroxyazobenzène}}{C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_4OH} + H_2O + NaCl$$



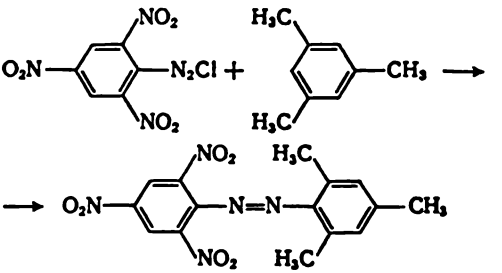
p-diméthylaminoazobenzène

Le mécanisme de l'azocopulation est celui d'une réaction de substitution électrophile dans le noyau aromatique: grâce à sa charge positive, le cation *diazonium* ArN_2^+ joue le rôle d'une particule électrophile. Mais, les propriétés électrophiles du cation diazonium étant très faibles, il n'entre en réaction qu'avec les composés aromatiques dont le noyau est activé par des groupes donneurs d'électrons: hydroxyle ou groupe aminé. Les amines aromatiques ou phénols participant à la réaction sont appelés *composants azoïques* et les diazoïques qui y sont introduits sont dits *composants de diazotation*. En effectuant cette réaction, il est très important d'avoir un milieu adéquat: faiblement alcalin pour les phénols et faiblement acide lors de la copulation avec les amines. Cela est nécessaire pour réunir les conditions permettant aux composants azoïques de prendre leur forme la plus active: pour les phénols, celle de l'ion phénolate $Ar{-}O^-$; pour les amines, la forme de sels facilement hydrolysables

avec formation de bases libres, ces dernières participant alors à la réaction.

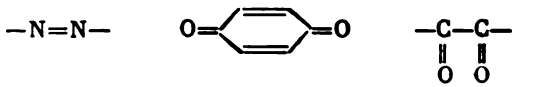
Les réactions d'azocopulation portent sur les positions *para* ou *ortho* par rapport à l'hydroxyle ou au groupe amine.

L'activité des composants azoïques est d'autant plus grande, que la densité électronique de leur noyau est plus élevée: les plus réactifs sont donc les phénols polyatomiques (résorcinol, phloroglucinol), les polyamines, les aminophénols. L'activité des composants de diazotation augmente du fait de la présence, dans le noyau aromatique, de substituants accepteurs d'électrons qui contribuent à accroître la charge positive du cation diazonium. Voilà pourquoi un composé comme *picramide diazoté* peut se combiner même avec un hydrocarbure (mésitylène):



Les substances issues de l'azocopulation appartiennent à la catégorie des *azoïques* aromatiques, caractérisés par la présence du groupe —N=N—. Les deux valences libres de ce groupe sont liées à des radicaux aromatiques. Tous les azoïques sont colorés. Suivant la structure des composants de départ (composants azoïques et composants de diazotation), on peut obtenir des dérivés azoïques de n'importe quelle couleur. Il y en a beaucoup qui ont la faculté de se fixer sur des matériaux variés, leur communiquant la teinte voulue. Ces *colorants azoïques* constituent toute une classe de colorants synthétiques, nombreux et de teintes très variées, mais la qualité de teinture laisse souvent à désirer.

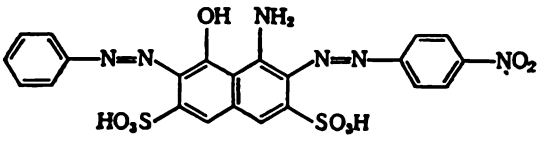
Au cours du XIX^{e} siècle on s'était déjà aperçu de la présence, dans les molécules de substances organiques colorées, de certains groupements d'atomes qui reçurent le nom de *chromophores*, par exemple:



groupe azoïque — groupement quinonique — groupement α-dicarbonylique

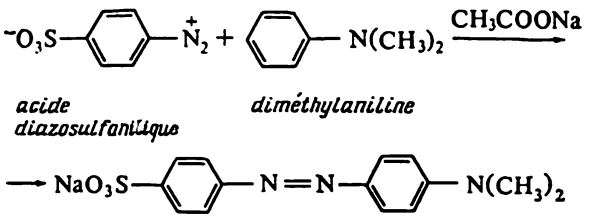
Mais une substance colorée ne peut être considérée comme un colorant que si elle est capable de se fixer sur une fibre. Les composés organiques acquièrent cette faculté grâce aux *auxochromes*: groupements fortement polaires qui ont d'habitude un caractère acide ou basique. Les auxochromes sont représentés par les groupements amine, carboxyle, sulfoné et hydroxyle.

L'exemple d'un colorant azoïque est fourni par le bleu-noir de naphtol B, utilisé dans la teinture de la laine:



Ici les groupes azoïques sont chromophores et les groupes amine, hydroxyle et sulfoné sont auxochromes. Ce colorant azoïque est obtenu par azocopulation de l'acide H (v. § 128) avec l'aniline diazotée et la *p*-nitraniline diazotée.

Certains colorants azoïques ont la faculté de virer suivant le pH du milieu, c'est-à-dire de servir d'indicateurs. Citons à titre d'exemple l'*orangé de méthyle* (*méthylorange*, *orangé* III ou *hélianthine*) obtenu à partir de l'acide diazosulfanilique et de la diméthylaniline:

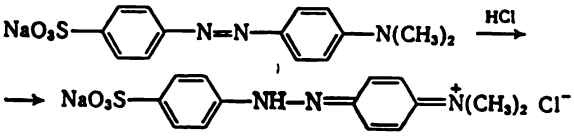


acide diazosulfanilique — *diméthylaniline*

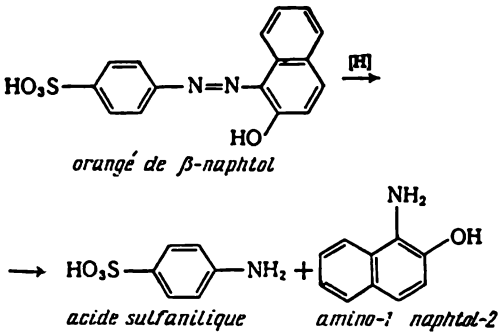
diméthylamino-azobenzènesulfonate de sodium (orangé de méthyle)

Le méthylorange est une substance de couleur vive, assez facilement soluble dans l'eau. Sa coloration est fonction du milieu: elle est jaune en milieu alcalin ou neutre; rouge en milieu acide. Le méthylorange est fréquemment utilisé en chimie analytique comme indicateur acide-base.

Le virage acide du méthylorange s'explique par la transformation d'un des noyaux benzéniques en *forme quinonique.*



La liaison —N=N— des colorants azoïques (et de tous les composés azoïques en général) se rompt sous l'action de réducteurs forts (chlorure stanneux, bisulfite de sodium), avec formation de groupes amine à l'emplacement de la rupture:

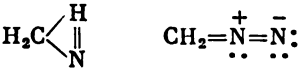


orangé de β-naphtol

acide sulfanilique *amino-1 naphtol-2*

La réaction est utilisée pour obtenir quelques composés aminés et aussi pour découvrir la structure des colorants azoïques.

§ 133. Termes principaux des diazoïques aliphatiques. Le *diazométhane* CH_2N_2 est le composé diazoïque aliphatique le plus simple et le plus important. Les propriétés et la structure des diazoïques aliphatiques ne ressemblent en rien à celles des diazoïques aromatiques. Autrefois, on leur attribuait la structure à cycle de 3 chaînons (I). Mais les études par diffraction électronique ont montré la structure linéaire de la molécule de diazométhane (II):



I II

Le diazométhane est préparé par décomposition de certains composés contenant le groupement $CH_3—\underset{|}{N}—NO$; par exemple, par

action d'un alcali sur le N-nitroso N-méthylacétamide :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-NO + NaOH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-ONa + CH_2N_2 + H_2O$$

Le diazométhane est un gaz jaune, bouillant à —24 °C, très dangereux à cause de sa toxicité et de son explosivité. On l'emploie surtout dissous dans l'éther diéthylique. Sa réactivité élevée permet d'effectuer de nombreuses réactions dans des conditions douces.

La facilité avec laquelle le diazométhane entre en réaction avec toutes sortes de composés s'explique par la formation d'un intermédiaire très actif à carbone divalent, le *carbène* :

$$CH_2=\overset{+}{N}=\overline{N} \rightarrow :CH_2 + N_2$$

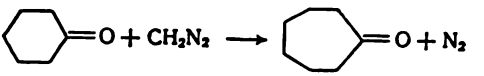
Le carbène peut s'insérer dans une molécule à l'emplacement d'une liaison C—H ou C—C. Son implantation par l'intermédiaire d'une liaison C—H a lieu dans les réactions avec les substances à caractère acide. Ainsi, avec les acides carboxyliques et les phénols le carbène se comporte en agent de méthylation :

$$CH_3COOH + CH_2N_2 \rightarrow CH_3COOCH_3 + N_2$$

$$C_6H_5OH + CH_2N_2 \rightarrow C_6H_5-OCH_3 + N_2$$

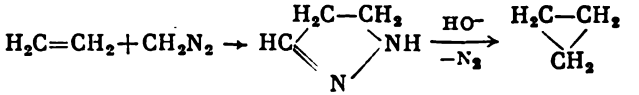
Il serait certainement superflu de méthyler au carbène l'acide ou le phénol : cela peut se faire par des procédés plus simples. Mais le diazométhane est un méthylant rêvé pour les composés dégradables par chauffage ou par action des acides.

La réaction avec les cétones cycliques conduit à un développement du cycle par intercalation à l'emplacement d'une liaison C—C :



cyclohexanone — *cycloheptanone (subérone)*

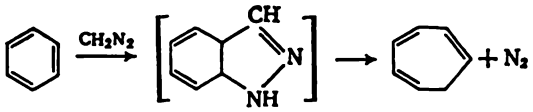
Une autre particularité intéressante du diazométhane est sa faculté de réagir sur les composés à liaisons multiples. Ainsi, l'interaction du diazométhane avec l'éthylène conduit à la *pyrazoline*, composé nitré cyclique qui, en se dégradant, donne le cyclopropane :



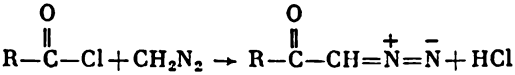
pyrazoline — cyclopropane

Le benzène se comporte comme un composé à double liaison, formant par interaction avec le diazométhane le *cycloheptatriène*,

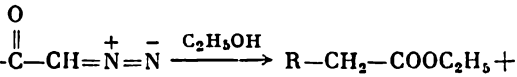
le cycle benzénique se développant :



L'action du diazométhane sur les chlorures d'acides donne des *diazocétones* (remplacement du chlore par le résidu de diazométhane) :



Chauffée avec un alcool, la diazocétone forme par réarrangement un ester, dont le radical acide possède un carbone de plus que le chlorure d'acide soumis à la réaction :



C'est ainsi que le diazométhane permet de rallonger la chaîne carbonée des acides carboxyliques (*synthèse d'Arndt-Eistert*).

On connaît également quelques autres diazoïques aliphatiques, mais ils n'ont trouvé aucune application. Ce n'est que l'*ester diazoacétique* $C_2H_5OCOCHN_2$ qui a une certaine valeur. Il est plus stable que le diazométhane. On peut le distiller sous vide et même sous pression atmosphérique (Eb = 145 °C). Il participe aux mêmes réactions que le diazométhane.

CHAPITRE XVII

COMPOSÉS ORGANOÉLÉMENTAIRES

Les composés organiques possédant une liaison directe élément-carbone sont conventionnellement regroupés sous le nom d'*organoélémentaires.*

§ 134. Caractères généraux des composés organoélémentaires. En dehors des éléments dits *organogènes* (C, H, O, N, S, Cl, Br, I, P), les molécules organiques peuvent comporter nombre d'autres éléments chimiques.

Ces composés sont tout d'abord classés suivant l'élément qu'ils renferment. Les dérivés organiques des éléments appartenant à un même groupe de la classification périodique ont des traits communs, ce qui permet de les regrouper pour examiner ensemble. C'est ainsi que se dégage un classement « naturel » des organoélémentaires d'après les groupes de la classification périodique.

Du point de vue de leur structure on distingue les organoélémentaires *vrais* (ou symétriques), où toutes les valences de l'élément sont utilisées pour l'unir à des carbones, et *mixtes*, où une partie seulement des valences de l'élément va à des carbones, le reste servant à fixer oxygène, soufre, azote ou halogènes. En voilà quelques exemples :

Organoélémentaires vrais		Organoélémentaires mixtes	
C_4H_9Li	butyllithium	CH_3MgI	iodure de méthylmagnésium
$(CH_3)_2Zn$	zinc-diméthyle	$CH_3P(OH)_2$ (=O)	acide méthylphosphonique
$(CH_3)_3P$	triméthylphosphine		
$(C_6H_5)_5P$	pentaphénylphosphore	CH_3AsCl_2	méthyldichlorarsine

Il existe parmi les composés organoélémentaires un domaine plus limité des *organométalliques* qui ont un trait commun qui les distingue : dans la liaison C—M, c'est le carbone qui constitue l'extrémité négative du dipôle, alors que dans les liaisons C—X auxquelles on a eu affaire jusqu'à présent (X = halogène, O, N, S, . . .) la polarisation est inverse. C'est justement la présence d'une charge

négative partielle sur le carbone qui détermine les propriétés originales des organométalliques: leur aptitude aux réactions électrophiles et non nucléophiles, les dernières étant caractéristiques des liaisons du type $C^{\delta-}—X^{\delta+}$. Cette dissemblance est visible si l'on compare, par exemple, l'action de l'eau sur l'iodure de méthyle et sur le sodium-méthyle:

$$\overset{\delta+}{C}H_3—\overset{\delta-}{I} + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \rightarrow CH_3—OH + HI$$

$$\overset{\delta-}{C}H_3—\overset{\delta+}{Na} + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \rightarrow CH_4 + NaOH$$

§ 135. Composés organomagnésiens. Les organomagnésiens sont communément appelés *réactifs de Grignard*, d'après le nom du chimiste français qui les étudia pour la première fois. Les synthèses par lesquelles ils sont obtenus sont dites *réactions de Grignard.*

Lorsqu'on veut obtenir un composé organomagnésien, on recouvre des copeaux de magnésium métallique d'une couche d'éther absolu et on y ajoute progressivement un dérivé halogéné, de l'iodure de méthyle par exemple. Au cours de la réaction le magnésium passe graduellement en solution. Le schéma réactionnel est le suivant:

$$R—X + Mg \rightarrow R—Mg—X$$

L'éther n'est pas ici un simple solvant. Il forme avec les organomagnésiens des complexes $RMgX \cdot 2(C_2H_5)_2O$, dits *éthérates.*

Le problème de l'état réel des organomagnésiens en solution dans l'éther n'est pas tout à fait élucidé, mais leurs réactions sont très bien exprimées à l'aide de la formule brute des organomagnésiens mixtes (*halogénures d'alcoylmagnésium*) RMgX.

Normalement, on laisse les organomagnésiens ainsi obtenus en solution. Pour réaliser une synthèse, le second composant est ajouté à cette solution. Les organomagnésiens sont facilement oxydables par l'oxygène atmosphérique. Lorsqu'ils sont en solution, les vapeurs d'éther déplacent l'air, assurant ainsi leur protection.

Organométalliques types, les organomagnésiens présentent la même polarisation de la liaison $C^{\delta-}—Mg^{\delta+}$. Cela se traduit par leur aptitude aux réactions de substitution (1) et d'addition (2):

$$\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Mg}—X + \overset{\delta+}{A}—\overset{\delta-}{B} \rightarrow R—A + B—Mg—X \qquad (1)$$

$$\overset{\delta-}{R}—\overset{\delta+}{Mg}—X + \overset{\delta+}{A}=\overset{\delta-}{B} \rightarrow R—A—B—Mg—X \qquad (2)$$

Leurs réactions les plus importantes sont les suivantes.

1° Les organomagnésiens réagissent sur l'eau en donnant des hydrocarbures:

$$\overset{\delta-}{C}H_3—\overset{\delta+}{Mg}—I + \overset{\delta+}{H}—\overset{\delta-}{O}—\overset{\delta+}{H} \rightarrow CH_4 + Mg(OH)I$$

C'est une réaction de substitution où le carbone porteur d'une charge négative partielle s'unit à l'hydrogène qui constitue l'extrémité positive du dipôle de la molécule d'eau.

Toutes leurs réactions avec les composés à hydrogène mobile (alcools, acides, amines) suivent le même mécanisme:

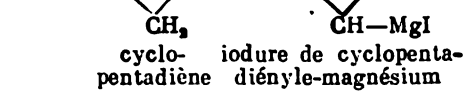
$$CH_3MgI + CH_3OH \rightarrow CH_4 + CH_3OMgI$$
$$C_6H_5MgBr + CH_3COOH \rightarrow C_6H_6 + CH_3COOMgBr$$
$$C_6H_5CH_2MgCl + C_3H_7NH_2 \rightarrow C_6H_5CH_3 + C_3H_7NHMgCl$$

Ces réactions engendrent, à côté de l'hydrocarbure, un composé salin du magnésium, dépourvu de valeur pratique.

On emploie cette réaction en chimie analytique où elle est à la base de la *méthode de détermination de l'hydrogène actif d'après Tchougaïev-Tsérévitinov.* Le réactif est une solution d'*iodure de méthylmagnésium* CH_3MgI. Lorsqu'il réagit sur un composé organique à hydrogène mobile (alcool ROH, amine RNH_2 ou RNHR), il se dégage 1 mole de méthane par 1 Eq d'hydrogène actif. En mesurant le volume de méthane dégagé par action d'un excès de CH_3MgI et connaissant la masse de l'échantillon (composé hydroxylé ou aminé), on calcule le nombre d'hydroxyles ou de groupes amine que la substance considérée renferme.

2° Les réactions sur un hydrogène mobile porté par un carbone sont conformes au schéma général donné plus haut. Mais ce sont les produits renfermant du magnésium qui présentent le plus grand intérêt dans ce cas-là:

$$2CH_3MgI + CH{\equiv}CH \rightarrow 2CH_4 + IMg{-}C{\equiv}C{-}MgI$$
acétylène — réactif d'Iotič



cyclopentadiène — iodure de cyclopentadiényle-magnésium

Dans les composés issus de ces réactions le magnésium est lié à un carbone: ce sont donc de vrais organomagnésiens qui participent à toutes leurs réactions caractéristiques.

3° Addition des organomagnésiens sur les liaisons multiples polarisées. C'est l'addition sur les composés carbonylés accompagnée de la formation d'alcools qui présente le plus d'intérêt. Le radical hydrocarbure R du composé organomagnésien, porteur d'une charge négative partielle, y joue le rôle de réactif nucléophile. Ce radical s'additionne sur le carbone carbonylique, tandis que le résidu MgX

s'unit à l'oxygène :

$$\overset{\delta+}{>}\overset{\delta-}{C}=\overset{\delta-}{O} + \overset{\delta-}{R}-\overset{\delta+}{MgX} \rightarrow R-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OMgX \xrightarrow{HOH(H^+)} R-\underset{|}{\overset{|}{C}}-OH + Mg(OH)X$$

La structure de l'alcool obtenu est fonction de la nature du composé carbonylé utilisé. Le formaldéhyde conduit aux *alcools primaires*

$$\overset{\delta+}{H_2C}=\overset{\delta-}{O} + \overset{\delta-}{CH_3}-\overset{\delta+}{MgI} \rightarrow CH_3-CH_2-OMgI \xrightarrow{H_2O(H^+)} CH_3-CH_2OH$$

alors que les autres aldéhydes donnent des *alcools secondaires*

$$C_6H_5-\underset{H}{\overset{|}{C}}=O + C_2H_5MgBr \rightarrow C_6H_5-\underset{H}{\overset{|}{\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}}}-OMgBr \xrightarrow{H_2O(H^+)} C_6H_5-\underset{H}{\overset{|}{\overset{C_2H_5}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

et les cétones engendrent des *alcools tertiaires*

$$R-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-R' + R''MgI \rightarrow R-\underset{R''}{\overset{|}{\overset{R'}{\overset{|}{C}}}}-OMgI \xrightarrow{H_2O(H^+)} RR'R''COH$$

$$H_2C-\underset{CH_2}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + CH_3MgI \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C-\underset{CH_2}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}-\underset{CH_3}{\overset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OMgI \xrightarrow{H_2O(H^+)} H_2C-\underset{CH_2}{\overset{\diagup\diagdown}{CH}}-\underset{CH_3}{\overset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OH$$

On peut voir d'après ces exemples que les alcools obtenus par ce procédé renferment des radicaux aliphatiques, cycliques ou aromatiques.

De telles synthèses sont également opérées à l'aide de composés organiques du lithium ou du sodium.

Le dioxyde de carbone O=C=O peut aussi se comporter, dans ce cas, en composé carbonylé. Sa réaction avec les organomagnésiens conduit à des sels d'acides carboxyliques, transformables par la suite en acides correspondants :

$$R-MgX + O=C=O \rightarrow R-COOMgX \xrightarrow{H_2O(H^+)} R-COOH$$

Les corps aux liaisons multiples $\overset{\diagup}{>}C=N-$ et $-C\equiv N$ présentent le même type de réactions que les composés carbonylés. On obtient

dans ces deux cas des amines et des cétones respectivement:

$$C_6H_5-\overset{\delta+\ \delta-}{CH=N}-C_6H_5 \xrightarrow{CH_3MgI} C_6H_5-CH(CH_3)-N(MgI)-C_6H_5 \xrightarrow{HOH}$$

benzalaniline (base de Schiff)

$$\rightarrow C_6H_5-CH(CH_3)-NH-C_6H_5 + Mg(OH)I$$

$$C_6H_5-\overset{\delta+\ \delta-}{C\equiv N} \xrightarrow{CH_3MgI} C_6H_5-C(CH_3)=N-MgI \xrightarrow{HOH}$$

$$\rightarrow C_6H_5-C(=O)-CH_3 + Mg(OH)I + NH_3$$

4° Les organomagnésiens réagissent avec les dérivés halogénés selon la réaction de Wurtz en formant des hydrocarbures:

$$CH_2=CH-CH_2I + CH_3MgI \rightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 + MgI_2$$

Les alcools, les cétones et les acides obtenus à l'aide des réactions de Grignard peuvent servir de produits de départ pour la synthèse de nombreuses autres substances organiques.

L'action du soufre transforme les organomagnésiens en *thiolates de magnésium* dont l'hydrolyse aboutit aux thiols:

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{S} C_6H_5-S-MgBr \xrightarrow{H_2O} C_6H_5SH$$

Les organomagnésiens sont, de plus, employés pour la synthèse d'autres organométalliques (et, en général, d'autres organoélémentaires).

A l'époque où les composés organomagnésiens n'étaient pas encore découverts, on utilisait largement des composés organozinciques pour synthétiser les alcools. Quelques synthèses à l'aide d'organozinciques furent mises au point par Boutlérov et ses disciples. On utilisait alors les organozinciques vrais de formule brute R_2Zn.

En 1864, en se servant de la réaction entre le zinc-diméthyle et le chlorure d'acétyle, Boutlérov synthétisa le premier alcool tertiaire, le *triméthylcarbinol*. Une autre réaction des organozinciques, également utilisée par l'école de Boutlérov, conduit aux hydrocarbures:

$$(CH_3)_3Cl + (C_2H_5)_2Zn \rightarrow (CH_3)_3C-CH_2-CH_3 + C_2H_5ZnI$$

diméthyle-2,2 butane (néohexane)

Composés organiques des métaux alcalins

Les composés du lithium, du sodium, du potassium participent aux mêmes réactions que les organomagnésiens. Mais leur extrême sensibilité à l'oxygène atmosphérique (auto-inflammation!) et à l'eau

les rend moins manipulables que les organomagnésiens. On ne les applique donc que lorsqu'on a besoin de produits à réactivité élevée.

La grande activité chimique des dérivés organiques de ces métaux s'explique par le fait que leur liaison C—M est d'une nature ionique. Leurs réactions sont assurées par les carbanions CH_3^-, $C_6H_5^-$, etc. L'activité des dérivés organiques des métaux alcalins croît dans l'ordre :

$$Na < K < Rb < Cs$$

On utilise les organolithiens pour synthétiser des alcools fortement ramifiés, impréparables par synthèse organomagnésienne, par exemple :

$$(CH_3)_2CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH(CH_3)_2 \xrightarrow[2^oH_2O]{1^o(CH_3)_2CHLi} (CH_3)_2CH-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH(CH_3)_2}{|}}{C}}-CH(CH_3)_2$$

triisopropylcarbinol

L'aptitude réactionnelle élevée des dérivés organiques des alcalins se manifeste aussi dans leur tendance à s'additionner sur les doubles liaisons C—C :

$$C_6H_5-CH_2Na + \overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}=CH_2 \rightarrow C_6H_5-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2Na \xrightarrow[-NaOH]{H_2O}$$

$$\rightarrow C_6H_5-CH_2-CH(CH_3)_2$$

§ 136. Composés organoaluminiques. Les dérivés trialcoylés de l'aluminium R_3Al étaient déjà connus au XIX^e siècle. Mais, pour que l'attention générale y soit attirée, il a fallu attendre que le chimiste allemand Karl Ziegler trouve (1955) un procédé simple permettant de les préparer directement à partir d'aluminium métallique, hydrogène et hydrocarbures éthyléniques :

$$2Al + 3H_2 + 6C_2H_4 \xrightarrow{100\ ^oC;\ 80\ kgf/cm^2} 2(C_2H_5)_3Al$$

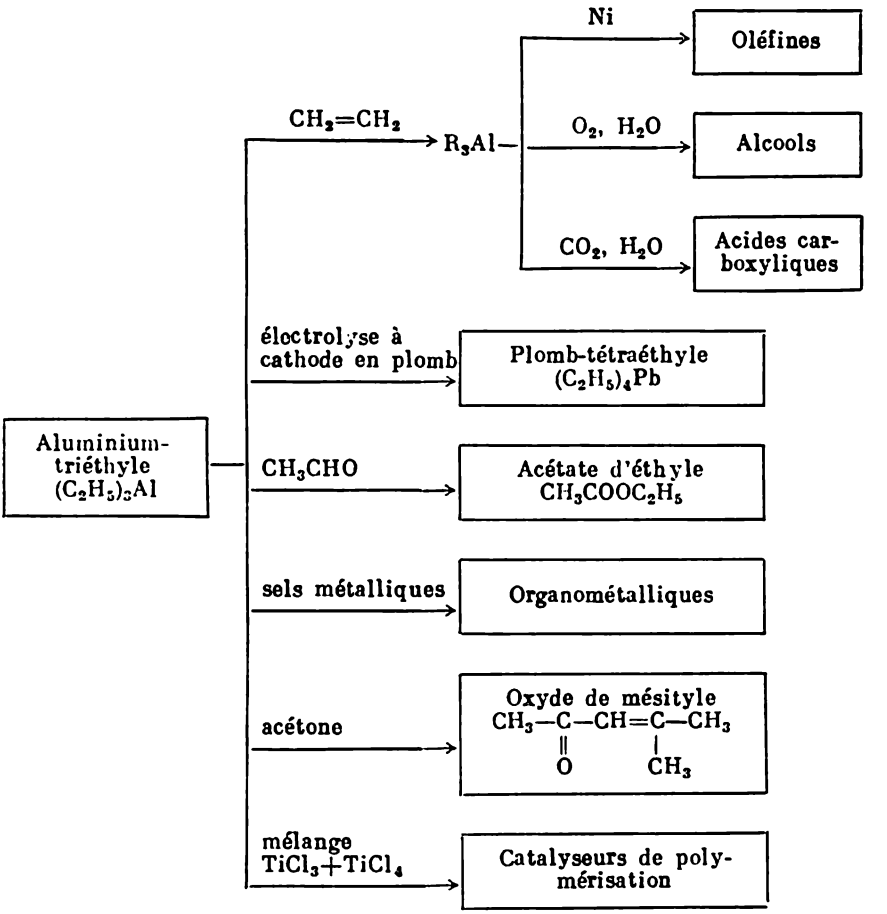
Les plus simples *aluminium-trialcoyles* sont des liquides qui s'enflamment à l'air. On ne peut les manipuler que sous une atmosphère inerte (azote).

Au cours de deux dernières décennies, les organoaluminiques, substances jusqu'alors rares, « exotiques », sont devenus de très importants produits de l'industrie moderne. Ce domaine est toujours celui d'un développement rapide où des centaines de procédés d'obtention et d'applications sont brevetés. La synthèse industrielle des aluminium-trialcoyles se fait d'après la *réaction de Ziegler* :

$$2Al + 3H_2 + 6C_nH_{2n} \rightarrow 2(C_nH_{2n+1})_3Al$$

Schéma 8

Applications des aluminium-trialcoyles



Les composés du type $RAlCl_2$ et R_2AlCl se forment par l'action d'halogénures d'alcoyle sur l'aluminium métallique en autoclave:

$$3RCl + 2Al \rightarrow RAlCl_2 + R_2AlCl$$

Les aluminium-trialcoyles ont trouvé plusieurs domaines d'application importants. Ils sont utilisés comme catalyseurs de polymérisation. On s'en sert pour obtenir le polyéthylène basse pression et quelques autres polyoléfines, les caoutchoucs de butadiène et d'isoprène.

Lorsqu'on veut préparer des alcools supérieurs, on commence par obtenir des aluminium-trialcoyles supérieurs à partir de l'éthylène

et de l'aluminium-triéthyle:

$$(C_2H_5)_3Al + 12CH_2{=}CH_2 \rightarrow (C_{10}H_{21})_3Al$$

Ces substances sont ensuite oxydées par l'oxygène de l'air en alcoolate d'aluminium hydrolysable en hydroxyde d'aluminium et alcool supérieur:

$$(C_{10}H_{21})_3Al \xrightarrow{O_2} (C_{10}H_{21}O)_3Al \xrightarrow{H_2O} C_{10}H_{21}OH$$

Les applications des alcools supérieurs sont diverses: préparation des agents de flottation employés pour la concentration des minérais de métaux non ferreux; production des détergents, etc.

Les aluminium-trialcoyles peuvent fournir des acides gras supérieurs:

$$(C_{10}H_{21})_3Al \xrightarrow{CO_2} (C_{10}H_{21}COO)_3Al \xrightarrow{H_2O} C_{10}H_{21}COOH$$

Ces acides servent aussi à produire des détergents. A la différence des acides obtenus par oxydation des paraffines, les acides synthétisés à l'aide d'organoaluminiques ont une structure non ramifiée, tout comme ceux qui entrent dans la composition des graisses. Cela peut présenter une certaine importance à l'avenir si la synthèse des graisses alimentaires devient un jour actuelle.

Les applications des aluminium-trialcoyles sont présentées d'une façon plus complète sur le *Schéma 8*.

§ 137. Composés organiques des métaux de transition. On appelle *métaux de transition* ceux dont les niveaux *d* internes sont complétés après que les niveaux *s*, à nombre quantique plus élevé, se sont déjà remplis. Ces métaux ont les numéros d'ordre de 21 à 30 du scandium au zinc), 39 à 47 (de l'yttrium à l'argent) et 71 à 80 (du lutétium au mercure). Plusieurs de ces éléments forment des c posés organiques de structure insolite.

Comme exemple d'un tel composé citons le *dicyclopentadiénylefer*, appelé couramment *ferrocène*. Sa composition s'exprime par $C_{10}H_{10}Fe$. Il se présente sous forme de cristaux couleur de rouille fondant à 174 °C. Le ferrocène bout à 250 °C sans se décomposer. Il est soluble dans les solvants organiques. On le prépare en envoyant les vapeurs de cyclopentadiène sur le fer en poudre à 300 °C:

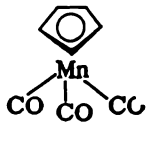
$$C_5H_6 \xrightarrow{Fe} (C_5H_5)_2Fe$$

Les propriétés du ferrocène sont celles d'un composé aromatique: il est acylé d'après Friedel-Crafts et sulfoné, ne se décompose pas même si on le chauffe avec HCl concentré ou avec une solution à 10% de NaOH. Les propriétés du ferrocène, inhabituelles pour un organométallique, s'expliquent par sa structure originale (for-

mule I):

I

II



III

Les structures de ce type sont dénommées *structure en sandwich.* Dans le cas considéré l'atome de fer se trouve « serré » entre deux noyaux cyclopentadiényliques. Cette structure du ferrocène a été confirmée par l'analyse structurale aux rayons X ainsi que par l'étude spectrale.

Nesméianov et ses élèves ont beaucoup fait pour élucider la structure du ferrocène et de ses dérivés.

On connaît des analogues du ferrocène qui, à la place du fer, renferment du cobalt ou du nickel: le *cobalticène* et le *nickélicène.* Le *dibenzène-chrome* a une structure en sandwich similaire (formule II).

Le *cyclopentadiényle-manganèse-tricarbonyle* (formule III) est utilisé en tant qu'additif antidétonant pour améliorer l'indice d'octane des carburants. Ce produit, est moins toxique que le tétraéthylplomb. Mais ce dernier (v. § 56) n'a pas pour autant perdu son intérêt comme additif antidétonant.

§ 138. **Composés organosiliciés.** Le silicium appartient au groupe IV de la classification périodique comme le carbone qui s'y trouve directement au-dessus du silicium. Mais les composés de ces deux éléments présentent beaucoup moins de points communs que l'on pourrait croire, vu leur proche voisinage dans la classification périodique. Des divergences sensibles apparaissent déjà chez les plus simples dérivés de ces deux éléments: on le voit en comparant, par exemple, les propriétés de CO_2 et SiO_2, H_2CO_3 et H_2SiO_3, CH_4 et SiH_4. La structure des composés organiques du silicium ressemble à celle des composés du carbone (ces éléments étant tétravalents tous les deux), mais leurs propriétés ne sont pas les mêmes.

Deux premiers termes de la série homologue des *silanes* (*siliciures d'hydrogène*), SiH_4 et Si_2H_6, sont des gaz et les suivants sont des liquides. Tous ont une odeur repoussante, sont toxiques, miscibles aux solvants organiques. Ils sont obtenus en faisant agir un acide ou un alcali sur les siliciures métalliques:

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow SiH_4 + 2MgCl_2$$

Contrairement aux hydrocarbures, les silanes sont des composés peu stables qui s'enflamment à l'air et sont facilement hydrolysés

par l'eau :

$$SiH_4 + 2O_2 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$$
$$Si_2H_6 + 4H_2O \rightarrow 2SiO_2 + 7H_2$$

Les composés où les hydrogènes liés aux atomes de silicium sont remplacés par des radicaux hydrocarbures, sont plus stables.

Il existe des analogues siliciés des dérivés halogénés, des alcools, des hydrocarbures, des éthers, etc. Les *alcoyl* et *arylsilanes* ou leurs dérivés halogénés s'obtiennent à l'aide de réactifs de Grignard :

$$SiCl_4 \xrightarrow{CH_3MgI} CH_3SiCl_3 \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_2SiCl_2 \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_4Si$$

L'industrie utilise un autre procédé : à 300-350 °C, on fait passer un dérivé halogéné (chlorure de méthyle par exemple) sur un mélange de silicium et de cuivre (le dernier servant de catalyseur) :

$$CH_3Cl + Si \rightarrow \begin{cases} CH_3SiCl_3 & \text{méthyltrichloro-silane (Eb = 66 °C)} \\ (CH_3)_2SiCl_2 & \text{diméthyldichlorosilane (Eb = 70 °C)} \\ (CH_3)_3SiCl & \text{triméthylchlorosilane (Eb = 58 °C)} \\ (CH_3)_4Si & \text{tétraméthylsilane (Eb = 26 °C)} \end{cases}$$

Le *tétraméthylsilane* représente le composé silicié complètement alcoylé. C'est un liquide à bas point d'ébullition qui ressemble par son inertie chimique aux hydrocarbures paraffiniques.

Les *alcoylchlorosilanes* sont facilement hydrolysables, rappelant à cet égard le tétrachlorure de silicium :

$$(CH_3)_3SiCl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} (CH_3)_3SiOH$$

triméthylsilanol

Les produits de l'hydrolyse, *silanols* (analogues siliciés des alcools), sont instables et se transforment facilement par détachement d'eau en *siloxanes*, analogues siliciés des éthers :

$$2(CH_3)_3SiOH \xrightarrow[-H_2O]{} (CH_3)_3Si{-}O{-}Si(CH_3)_3$$

hexaméthyldisiloxane

L'hydrolyse des *dialcoyldichlorosilanes* suit un mécanisme analogue mais conduit à des composés polymères. On se sert des dialcoyl-

dichlorosilanes pour préparer les hauts polymères : silicones (v. § 191).

Tout comme le carbone, le silicium est capable de former des chaînes et des cycles. On connaît, par exemple, l'*hexaméthyldisilane* $(CH_3)_3Si—Si(CH_3)_3$, liquide bouillant à 112-114 °C, ainsi que ses homologues supérieurs dont la chaîne peut comporter jusqu'à 9 atomes de silicium. Ces substances s'oxydent assez facilement et peuvent être hydrolysées par rupture des liaisons Si—Si.

§ 139. Composés organophosphorés. Le phosphore est un élément du groupe V de la classification périodique, analogue à l'azote. Les dérivés organiques de ces deux éléments ont une certaine similitude :

$R—NH_2$	$R—PH_2$
amines primaires	phosphines primaires

De même que dans le cas des dérivés azotés, il existe des *phosphines* secondaires et tertiaires, ainsi que des analogues des dérivés d'ammonium quaternaire : *sels de phosphonium*. Les phosphines sont, toujours comme les amines, des bases aptes à former des sels avec les acides :

$$\underset{\text{méthyl-phosphine}}{CH_3PH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{chlorure de méthyl-phosphonium}}{[CH_3PH_3]^+Cl^-}$$

Mais la basicité des phosphines est beaucoup moins forte que celle des amines.

Ce qui distingue surtout les phosphines des dérivés azotés, c'est leur faculté de réagir aisément avec les éléments à grande affinité électronique (halogènes, oxygène). Cette particularité provient du fait que le doublet libre des phosphines et des autres dérivés du phosphore trivalent est plus éloigné du noyau que celui de l'azote. Plus un électron est éloigné du noyau, moins il est attiré par celui-ci, et il lui est d'autant plus facile de passer sur un autre atome. Ainsi, les phosphines s'oxydent facilement en oxydes correspondants (les plus simples phosphines s'enflamment spontanément à l'air). L'oxydation des phosphines primaires et secondaires conduit respectivement aux *acides alcoylphosphoniques* et *dialcoylphosphiniques* ; celle des phosphines tertiaires conduit à leurs *oxydes*. Ces mêmes composés peuvent être obtenus à partir de chlorophosphines : en y additionnant du chlore, on aboutit aux *chlorophosphoranes*, hydrolysables par action de l'eau :

$$RPH_2 \xrightarrow{[O]} \underset{\text{acide alcoylphosphonique}}{R—P(OH)_2 \\ \| \\ O} \xleftarrow{H_2O} RPCl_4 \xleftarrow{Cl_2} RPCl_2$$

$$R_2PH \xrightarrow{[O]} R_2P(=O)-OH \xleftarrow{H_2O} R_2PCl_3 \xleftarrow{Cl_2} R_2PCl$$

acide dialcoylphosphinique

$$R_3P \xrightarrow{[O]} R_3P=O$$

oxyde de phosphine tertiaire

Les formules des acides alcoylphosphoniques et dialcoylphosphiniques ainsi que des oxydes de phosphine (v. ci-dessus) laissent voir un phosphore pentacovalent. La règle des octets, n'est-elle pas ainsi violée ? Ou alors ces composés, pareillement aux oxydes d'amines et leurs analogues, contiendraient-ils un phosphore tétravalent, l'oxygène étant fixé par une liaison semi-polaire ?

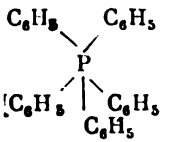
Ce problème a fait l'objet d'une étude approfondie. Les mesures des longueurs de liaison et des moments dipolaires montrent que les liaisons P—O des acides alcoylphosphoniques et dialcoylphosphiniques sont intermédiaires entre simple et double, leur état réel étant donc *mésomère*, variant entre deux structures limites :

$$R-P(=O)(OH)-OH \longleftrightarrow R-P^{+}(-O^{-})(OH)-OH$$

$$(CH_3)_3P=O \longleftrightarrow (CH_3)_3\overset{+}{P}-O^{-}$$

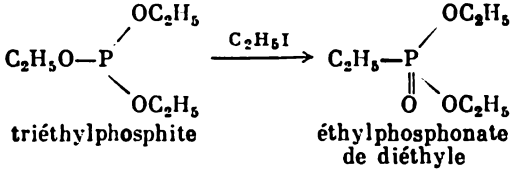
Les formules montrant un phosphore pentacovalent n'expriment donc que d'une manière approximative la structure réelle de ces composés.

On connaît des cas où le phosphore forme indubitablement cinq liaisons covalentes strictement identiques, comme dans le *pentaphénylphosphorane*, obtenu en premier par Wittig (1949) :



Le pentaphénylphosphorane a toutes les propriétés caractéristiques d'un composé covalent : il est soluble dans les solvants organiques et insoluble dans l'eau, son point de fusion est relativement bas. Les travaux du chimiste organicien soviétique Razouvaïev ont montré que toutes les cinq liaisons du phosphore y sont équivalentes.

Une des plus importantes réactions permettant de préparer des composés à liaison C—P a été découverte par Arbouzov:



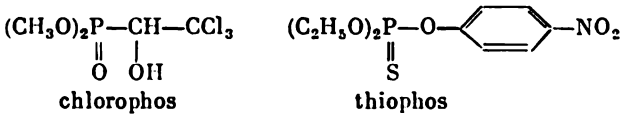
triéthylphosphite — éthylphosphonate de diéthyle

Cette transformation est dénommée *transposition d'Arbouzov*. Les phosphites initiaux sont facilement obtenus à partir d'alcools primaires e du trichlorure de phosphore:

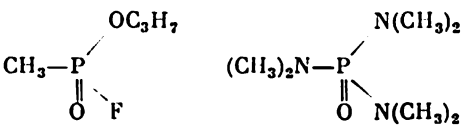
$$PCl_3 + 3C_2H_5OH \rightarrow P(OC_2H_5)_3 + 3HCl$$

Les organophosphorés sont fréquemment des agents physiologiques forts. On les emploie donc comme insecticides, médicaments. Certains organophosphorés sont connus comme toxiques de combat.

Le *chlorophos* est un insecticide à large gamme d'action, peu toxique en même temps pour l'homme et les animaux. Le *thiophos* est un insecticide de contact:



chlorophos — thiophos



sarin — hexamétapol

Le *fluorophosphonate* dit *sarin* est un toxique de combat paralysant dont la concentration mortelle est de 0,03 mg/l d'air.

Le *tris (diméthylamido)phosphate* est un liquide (Eb = 233 °C, F = 5 à 7 °C, $d_4^{20} = 1{,}027$). Sous le nom d'*hexamétapol*, il est appliqué comme solvant polaire.

TROISIÈME PARTIE

COMPOSÉS À FONCTIONS HÉTÉROGÈNES

Les corps dont la molécule renferme plusieurs fonctions différentes sont communément appelés *composés à fonctions hétérogènes* (mixtes) ou *composés hétérofonctionnels*. Ces corps méritent une attention particulière, et cela pour plusieurs raisons. Ainsi, ce sont des modèles très commodes pour étudier certains problèmes théoriques de la chimie organique : influence réciproque des fonctions — tautomérie — isomérie stérique. Plusieurs composés hétérofonctionnels présentent un grand intérêt pratique.

CHAPITRE XVIII

ACIDES HALOGÉNÉS. HYDROXYACIDES. ALDÉHYDOACIDES ET CÉTOACIDES

ACIDES HALOGÉNÉS

§ 140. Isomérie. Procédés d'obtention. Propriétés chimiques. On range parmi les *acides halogénés* ou *halogénoacides* les composés renfermant à la fois un halogène et un carboxyle. Une molécule peut contenir une ou plusieurs fonctions identiques.

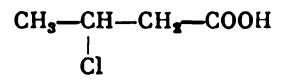
Dans le cas des acides halogénés, comme dans celui des autres composés poly ou hétérofonctionnels, on a souvent affaire à *trois types d'isomérie stérique*. En plus de l'isomérie du squelette carboné et de l'isomérie de position mentionnées plus haut, ils peuvent présenter une autre isomérie qui dépend de la disposition réciproque des groupements fonctionnels. Un nombre élevé d'isomères en est le résultat. S'il n'existe que deux acides de composition $C_4H_8O_2$ (butyrique et isobutyrique), le nombre d'acides chlorés isomères $C_4H_7O_2Cl$ s'élève à cinq.

La nomenclature internationale actuelle stipule que tous les noms des composés à fonctions hétérogènes sont dérivés des noms

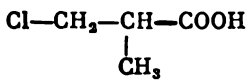
de composés monofonctionnels (rationnels ou substitutifs) par adjonction d'un préfixe correspondant à la fonction supplémentaire. Pour voir de plus près le procédé de formation de ces noms, prenons l'exemple des *acides chlorobutyriques* (*chlorobutanoïques*) : la thème est ici constitué par le nom d'acide butyrique (butanoïque) au qualificatif duquel on ajoute le préfixe *chloro* suivi d'un chiffre ou précédé d'une lettre grecque désignant la position du chlore :

acide α-chlorobutyrique, acide chloro-2 butanoïque

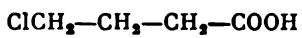
acide α-chloroisobutyrique, acide chloro-2 méthyl-2 propanoïque



acide β-chlorobutyrique, acide chloro-3 butanoïque



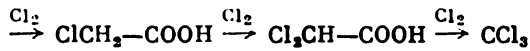
acide β-chloroisobutyrique, acide chloro-3 méthyl-2 butanoïque



acide γ-chlorobutyrique, acide chloro-4 butanoïque

Les acides halogénés sont obtenus par nombre de procédés variés : soit en introduisant un carboxyle dans un composé halogéné soit, au contraire, par introduction d'un halogène dans un acide carboxylique. L'introduction de l'halogène se fait surtout à l'aide de deux procédés suivants.

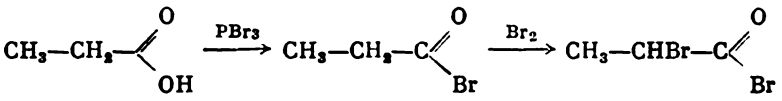
1° Substitution de l'hydrogène d'un acide aliphatique par un halogène. Ainsi, la chloration de l'acide acétique s'accompagne d'une substitution successive des hydrogènes du groupe CH_3 par le chlore :



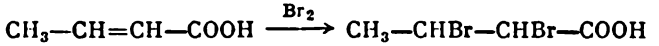
acide acétique — acide monochloracétique — acide dichloracétique — acide trichloracétique

Mais les acides libres ne sont pas faciles à halogéner. Il est beaucoup plus aisé d'effectuer ces réactions avec des dérivés d'acides : esters ou halogénures d'acyle. C'est le cas, par exemple, de la bromation des acides d'après Zélinski. L'acide est soumis à l'action du brome en présence de tribromure de phosphore, ce qui conduit à la formation du bromure d'acyle, ce dernier étant ensuite bromé en α du carboxyle (particularité caractéristique des réactions de

ce type):



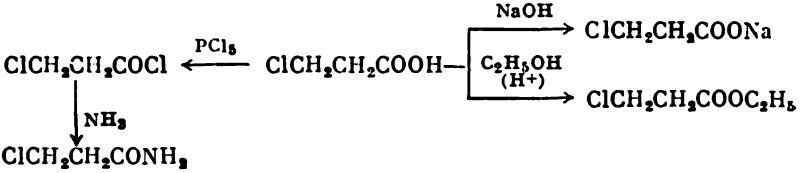
2° Addition des halogènes ou des halogénures d'hydrogène aux acides non saturés. On obtient dans le premier cas des acides dihalogénés et dans le second, des acides monohalogénés:



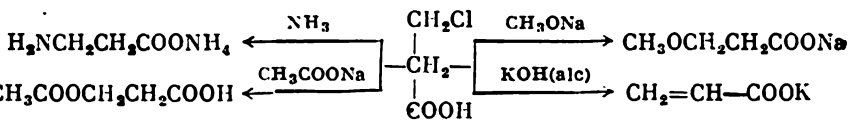
L'addition de l'halogénure d'hydrogène sur l'acide acrylique et ses analogues ne suit pas la règle de Markovnikov, conduisant aux acides β-halogénés (v. § 97).

Les atomes d'halogène et les carboxyles des acides halogénés gardent en général les propriétés caractéristiques de ces fonctions. Ainsi, l'halogène de ces acides est apte aux réactions de substitution nucléophile (v. § 60), tandis que leur carboxyle manifeste ses propriétés acides et donne les dérivés fonctionnels habituels des acides:

Réactions du carboxyle



Réactions de l'halogène



Parallèlement, les deux fonctions exercent une certaine influence réciproque qui est d'autant plus sensible qu'elles sont plus proches l'une de l'autre. Ainsi, les halogènes des esters des acides α-halogénés sont particulièrement mobiles: l'effet du carboxyle fait croître leur réactivité. Le mécanisme en est le suivant. L'effet conjoint de l'halogène et du groupe C=O (qui sont tous les deux attracteurs d'électrons) engendre une charge positive élevée sur le carbone se trouvant en position intermédiaire et cette charge favorise l'attaque nucléophile.

En positions plus éloignées (β, γ, etc.) l'influence réciproque des groupes fonctionnels s'affaiblit.

En attirant les électrons, l'halogène renforce, à son tour, l'acidité du carboxyle, ce qui doit être considéré comme une manifestation de l'effet inductif négatif de l'halogène (effet $-I$) :

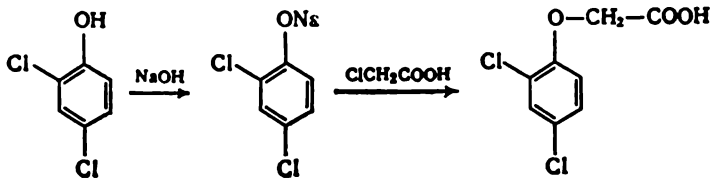
$$\overset{\delta-}{X} \leftarrow CH_2 \leftarrow \overset{\delta+}{C}(=O^{\delta-}) \leftarrow O \leftarrow \overset{\delta+}{H}$$

L'intensité de l'effet inductif peut être appréciée quantitativement d'après la constante de dissociation de l'acide correspondant. L'effet inductif croît lorsqu'on passe de l'iode au fluor et, aussi, avec le nombre d'atomes d'halogène. Il diminue rapidement lorsque la distance entre l'halogène et le carboxyle augmente. La comparaison des constantes de dissociation de quelques acides ci-dessous fait apparaître ces corrélations :

Acides	$K_a \cdot 10^{-5}$
acétique	1,76
iodacétique	75
bromacétique	138
chloracétique	140
dichloracétique	3 320
trichloracétique	20 000
β-chloropropionique	8,5
α-chloropropionique	140

Le carboxyle peut subir l'influence d'autres substituants : il suffit que le substituant présente un effet inductif et qu'il soit capable de polariser les liaisons.

C'est l'*acide chloracétique* qui a la plus grande valeur pratique parmi les acides halogénés. Il est produit en grandes quantités par chloration de l'acide acétique pour être utilisé dans la synthèse organique : obtention de l'indigo et des herbicides, produits employés pour le « désherbage chimique ». L'*acide dichloro-2,4 phénoxyacétique*, un herbicide courant, est préparé à partir du dichlorophénol et de l'acide chloracétique :



HYDROXYACIDES

§ 141. Procédés d'obtention. Propriétés physiques est chimiques des hydroxyacides. On appelle *hydroxyacides* les corps organiques dont la molécule porte deux fonctions: hydroxyle et carboxyle. Leurs possibilités d'isomérie sont les mêmes que dans le cas des acides halogénés. Les hydroxyacides sont *monobasiques*, *dibasiques*, etc., suivant le nombre de carboxyles et *diatomiques*, *triatomiques*, etc., selon le nombre d'hydroxyles (y compris l'hydroxyle du groupement carboxyle). L'hydroxyacide le plus simple, *glycolique* $HO—CH_2—COOH$, est donc un acide diatomique monobasique.

L'hydroxyle des molécules d'hydroxyacides peut se trouver en une position plus ou moins éloignée du carboxyle. Il existe donc des α-, β-, γ-, . . . hydroxyacides:

$$\overset{\gamma}{C}—\overset{\beta}{C}—\overset{\alpha}{C}—COOH$$

La nomenclature des hydroxyacides est conforme au même principe que celle des acides halogénés: on part du nom de l'acide carboxylique correspondant, la présence de l'hydroxyle étant signalée par l'adjonction au qualificatif du préfixe *hydroxy* précédé d'une lettre grecque ou suivi d'un chiffre désignant sa position. Les *acides hydroxybutyriques* (*hydroxybutanoïques*) isomères ont donc les noms que voici:

$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—COOH$

acide α-hydroxybutyrique,
acide hydroxy-2 butanoïque

$CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}—COOH$ (OH)

acide β-hydroxyisobutyrique,
acide hydroxy-2 méthyl-2 propanoïque

$CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2—COOH$

acide β-hydroxybutyrique,
acide hydroxy-3 butanoïque

$HOCH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$

acide β-hydroxyisobutyrique,
acide hydroxy-3 méthyl-2 propanoïque

$HOCH_2—CH_2—CH_2—COOH$

acide γ-hydroxybutyrique,
acide hydroxy-4 butanoïque

La seconde fonction doit obligatoirement faire partie de la chaîne principale, laquelle peut alors ne pas être la plus longue, par exemple:

$$HOCH_2—\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOH$$

acide hydroxy-3 éthyl-2 propanoïque

Les procédés d'obtention des hydroxyacides sont très variés. Nous n'en retiendrons que quelques-uns parmi les plus importants.

1°. Hydrolyse des acides halogénés :

$$ClCH_2COOH \xrightarrow{H_2O\,(H^+ \text{ ou } HO^-)} HO{-}CH_2{-}COOH$$

acide glycolique

2°. Obtention à partir des aldéhydes ou des cétones par l'intermédiaire des cyanhydrines :

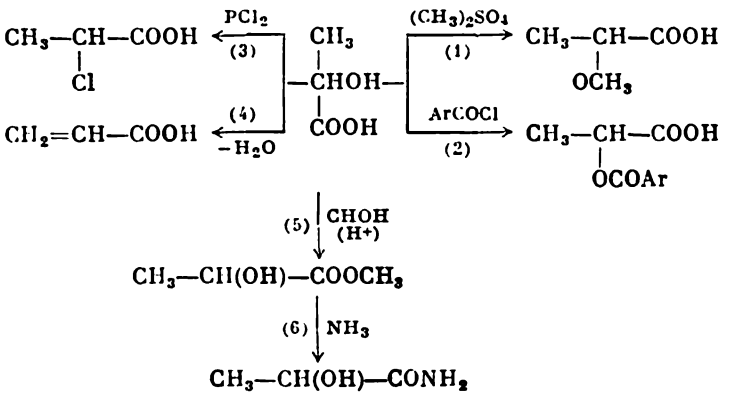
$$CH_3{-}CHO \xrightarrow{HCN} CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CN \xrightarrow{H_2O} CH{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}COOH$$

acide lactique
(α-hydroxypropionique)

Le premier de ces deux procédés permet de préparer des hydroxyacides à n'importe quelle disposition relative des fonctions, alors que le second ne donne que des acides α-hydroxylés.

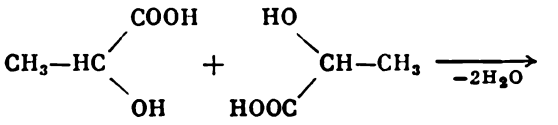
Quant à leurs propriétés physiques, les hydroxyacides sont des liquides à haut point d'ébullition ou des corps cristallins. D'habitude, ils sont facilement solubles dans l'eau et peu solubles dans les solvants organiques peu polaires (éther, benzène), ce qui complique souvent leur séparation des produits secondaires non organiques formés au cours de différentes synthèses.

Chacune de leurs deux fonctions garde, comme c'est généralement le cas chez les hétérofonctionnels, ses propriétés habituelles. Leur *hydroxyle* est donc apte à l'alcoylation (réaction 1 : formation d'éthers), à l'acylation (réaction 2 : formation d'esters), à la substitution par un halogène (réaction 3 : obtention d'acides halogénés), au détachement sous forme d'eau (réaction 4 : formation d'acides insaturés). Leur *carboxyle* forme des sels, des esters (réaction 5), des anhydrides et des halogénures d'acides, des amides (réaction 6), ainsi que certains autres dérivés fonctionnels. Quelques-unes de ces réactions peuvent être illustrées par les transformations de l'acide lactique :

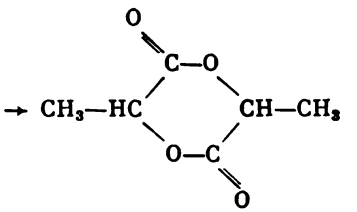


Outre leur fonction alcoolique ou acide, les hydroxyacides présentent une propriété qui n'est propre qu'à eux : il s'agit des réactions où l'hydroxyle et le carboxyle interviennent *simultanément*. Une des réactions les plus caractéristiques de ce genre est déclenchée par le chauffage des hydroxyacides, la transformation empruntant des voies différentes suivant la disposition réciproque des deux groupes.

Le chauffage des α-hydroxyacides R—CHOH—COOH conduit au détachement d'eau, la réaction se faisant par intervention de deux molécules d'acide. L'acide α-hydroxypropionique (lactique) donne dans ce cas un composé cyclique, dit *lactide* :



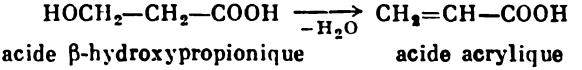
acide α-hydroxypropionique



lactide

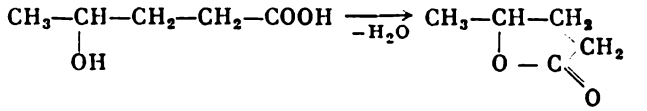
D'après leur structure, les lactides sont des esters cycliques. Au cours de leur formation chaque molécule d'acide α-hydroxylé réagit simultanément comme un acide et comme un alcool.

Les β-hydroxyacides R—CHOH—CH_2—COOH, chauffés, perdent facilement de l'eau en devenant des acides insaturés :



acide β-hydroxypropionique — acide acrylique

Le chauffage des γ-hydroxyacides conduit au détachement d'eau et à la formation d'esters internes, *lactones* :



acide γ-hydroxyvalérique — γ-valérolactone

§ 142. Isomérie optique. Nombre d'hydroxyacides renferment un *carbone asymétrique*. On appelle ainsi l'atome de carbone portant quatre substituants différents. Le tétraèdre dont les sommets sont

occupés par quatre substituants différents, ne présente aucun élément de symétrie. Par conséquent, il peut y avoir deux formes spatiales non superposables. Elles se distinguent l'une de l'autre comme un objet asymétrique de son image dans un miroir (fig. 32). Les

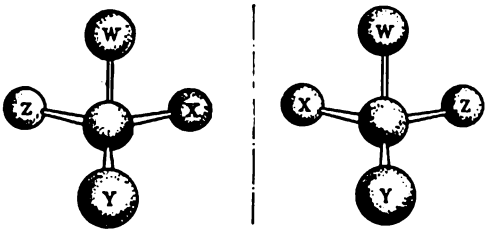


Fig. 32. Modèles des antipodes optiques

corps à carbone asymétrique existent sous deux formes stériques. Ces isomères sont dits *spéculaires* ou *optiques*. La dernière dénomination est relative au fait que la seule différence qui existe dans ce cas entre les deux isomères est leur comportement vis-à-vis de

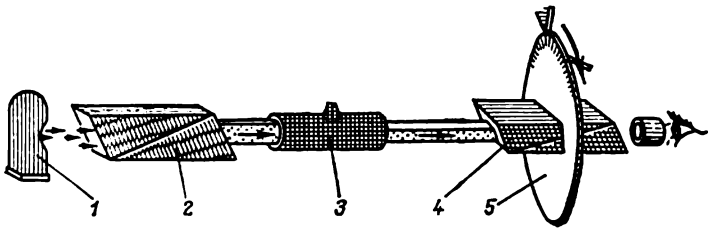


Fig. 33. Polarimètre:

1 — source de la lumière; *2* — prisme Nicol; *3* — tube; *4* — analyseur; *5* — échelle

la lumière polarisée. Alors qu'un des isomères optiques fait tourner le plan de polarisation de la lumière à gauche, l'autre le fait tourner à droite d'un angle tout à fait égal. C'est pourquoi les isomères optiques formant couple sont aussi appelés *antipodes optiques* (ou *inverses optiques*). Toutes les autres propriétés physiques des antipodes optiques sont les mêmes.

La faculté d'un corps de faire tourner le plan de polarisation de la lumière est nommée *activité optique*. Pour la mesurer, on utilise le polarimètre, dont le schéma est donné sur la figure 33.

La lumière provenant de la source *1* passe à travers le polariseur *2* (prisme de Nicol ou polaroïd). Elle en sort polarisée, ses vibrations se faisant désormais dans un même plan, celui de polarisation. Lorsque cette lumière polarisée traverse l'analyseur *4* (un second nicol ou polaroïd), l'intensité lumineuse perçue

par l'œil de l'observateur devient fonction de l'orientation réciproque des prismes (du polariseur *2* et de l'analyseur *4*). L'orientation de leurs plans de polarisation étant identique (*nicols parallèles*), la lumière n'est aucunement affaiblie; par contre, elle disparaît totalement en position « nicols croisés ». Si, dans ce dernier cas, on introduit dans l'appareil un tube rempli d'une substance optiquement active (*3*), l'absence de la lumière ne sera plus aussi complète. Maintenant, pour la faire disparaître de nouveau, il faudra tourner l'analyseur *4* d'un angle correspondant à la rotation du corps placé dans le tube. Cet angle est mesuré à l'aide de l'échelle *5*. La rotation observée est fonction de la nature du corps, de l'épaisseur de la couche l et, s'il s'agit d'une solution, de sa concentration. La rotation ainsi mesurée est normalement exprimée par la valeur de la *rotation spécifique*: rotation du plan de polarisation de la lumière (en degrés) provoquée par 1 g de substance concernée dans 1 ml de solution pour une épaisseur de couche égale à 1 dm (10 cm). Cette valeur s'obtient par

$$[\alpha] = \frac{\alpha V}{pl}$$

où $[\alpha]$ = rotation spécifique
α-rotation observée
V = volume de la solution, ml
p = masse du soluté, g
l = longueur du tube polarimétrique, dm.

La rotation spécifique étant une grandeur purement conventionnelle, il n'y a rien d'étonnant à ce que sa valeur dépasse parfois 360°. Elle dépend de la longueur d'onde. On la détermine le plus souvent pour la raie jaune du sodium en la désignant alors par $[\alpha]_D$.

L'*acide lactique* $CH_3—\overset{*}{C}HOH—COOH$, un des plus simples corps optiquement actifs, a trois formes: *dextrogyre* désignée par (+), *lévogyre* (—) et *optiquement inactive* (±).

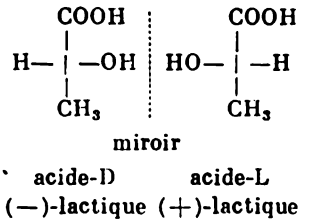
L'acide (+)-lactique se caractérise par $[\alpha]_D^{15} = +3{,}82°$ (solution aqueuse à 10 %). C'est un corps cristallin fondant à 25-26 °C. Cette forme dextrogyre est contenue dans le suc musculaire, d'où son nom d'*acide sarcolactique* (du grec *sarx*, chair).

Les propriétés de l'acide (—)-lactique, lévogyre, sont absolument identiques à celles de la forme dextrogyre, le signe de rotation excepté: $[\alpha]_D^{15} = -3{,}82°$.

L'acide (±)-lactique, optiquement inactif, (dit *acide lactique de fermentation*) est un corps cristallin fondant à 18 °C. Il est très difficile de l'obtenir à l'état solide; normalement c'est un sirop épais, miscible à l'eau en toutes proportions. L'absence de rotation optique chez cette forme de l'acide lactique est due au fait (cela a été confirmé par des études) qu'il est un mélange équimoléculaire d'acides lactiques dextrogyre et lévogyre. De tels mélanges sont appelés *racémiques* ou *racémates*.

L'existence d'un couple d'antipodes optiques est le résultat de l'isomérie optique de l'acide lactique (fig. 34). Les *formules de projection de Fischer* représentent la structure des inverses optiques de

l'acide lactique de la façon suivante :



Dans ces formules les substituants disposés en haut (COOH) et en bas (CH_3) sont supposés se trouver derrière le plan du dessin, alors que les substituants latéraux (OH) se trouveraient devant ce plan. Pour le rappeler, la ligne verticale des formules de projection sera tracée en pointillé. Le centre de la formule (point d'intersection

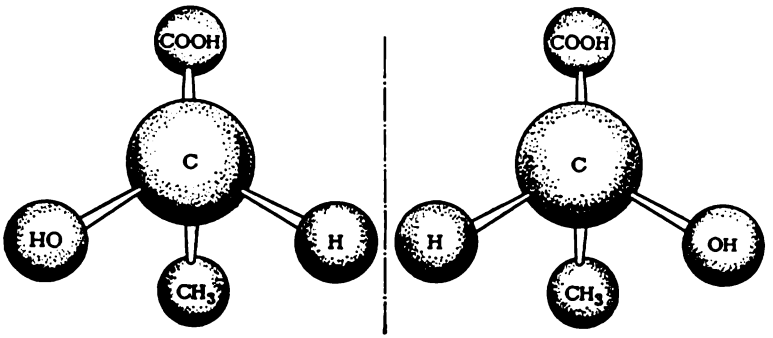
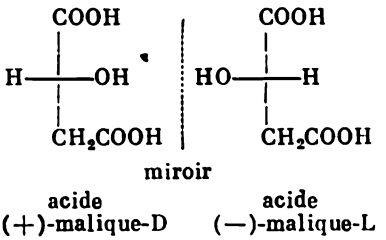


Fig. 34. Antipodes optiques de l'acide lactique

des deux lignes) est occupé par le carbone asymétrique non représenté qui se trouve dans le plan du dessin. Les antipodes optiques ne peuvent être superposés par aucune rotation : ils se distinguent l'un de l'autre comme la main gauche de la main droite, comme un objet se distingue de son image spéculaire.

Les lettres D et L dans les noms des hydroxyacides désignent conventionnellement leur *configuration* : disposition spatiale des substituants autour du carbone asymétrique. La lettre D correspond aux hydroxyacides qui, représentés à l'aide d'une formule de Fischer, ont leur hydroxyle à droite ; la lettre L est employée si l'hydroxyle se trouve à gauche.

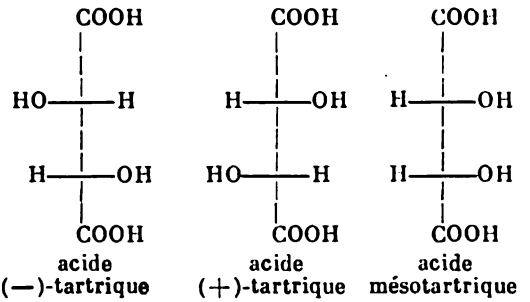
L'*acide malique* HOOC—$\overset{*}{C}$HOH—CH_2—COOH est également un cas de l'isomérie optique :



acide (+)-malique-D — acide (—)-malique-L

L'acide (—)-malique se rencontre à l'état naturel.

La molécule d'*acide tartrique* HOOC—$\overset{*}{C}$HOH—$\overset{*}{C}$HOH—COOH possède deux centres d'asymétrie identiques. Cet acide a été le premier corps optiquement actif pour lequel on a déterminé, au cours des années cinquante, à l'aide d'un procédé radiographique spécial, sa configuration absolue, c'est-à-dire qu'on a trouvé la correspondance entre le signe de rotation optique et le modèle spatial (ou la formule de projection qui est l'expression de ce modèle) :



acide (—)-tartrique — acide (+)-tartrique — acide mésotartrique

Un mélange équimoléculaire de formes dextro et lévogyre constitue l'*acide racémique*. L'*acide mésotartrique* est optiquement inactif à cause de la compensation intramoléculaire de la rotation de ses centres d'asymétrie. En examinant sa formule, il est aisé de constater que le centre d'asymétrie « supérieur » a la configuration de l'acide (+)-tartrique et le centre « inférieur », celle de l'acide (—)-tartrique.

Les deux acides optiquement actifs forment un couple d'inverses optiques : toutes leurs propriétés physiques sont identiques, à l'exception du signe de rotation optique. Par rapport à l'acide mésotartrique, les acides tartriques (—) et (+) sont des *diastéréoisomères*. Ce nom est donné aux groupes d'isomères stériques à plusieurs centres d'asymétrie, dont la configuration est en partie identique et en

partie différente (on dit encore que les diastéréoisomères sont des isomères stériques qui ne sont pas des antipodes optiques; cette dernière définition est plus large). La particularité principale des diastéréoisomères est que leurs propriétés diffèrent à l'intérieur de chaque couple.

L'acide (+)-tartrique est très répandu dans la nature. Il fut le premier objet de mémorables recherches (1848-1880) de Louis Pasteur, recherches qui sont à la base de la stéréochimie des corps optiquement actifs.

En examinant attentivement la forme des cristaux du sel de sodium et d'ammonium de l'acide racémique (acide tartrique optiquement inactif), Pasteur distingua deux formes spéculaires de cristaux, différant l'une de l'autre comme l'image d'un objet asymétrique dans un miroir de cet objet même. Ayant séparé et dissous ces cristaux dans l'eau, Pasteur obtint deux solutions optiquement actives: dextrogyre et lévogyre. Cette expérience fut la première tentative de *dédoublement d'un racémique en inverses optiques* (séparation en antipodes dextrogyre et lévogyre).

Par la suite, Pasteur mit au point, toujours en se servant de l'acide tartrique, deux autres procédés de séparation des racémates:

biochimique, dont le principe consiste à faire intervenir des microorganismes (moisissure *Penicillium glaucum* par exemple) qui, étant placés sur le racémique, ne consomment qu'un seul des antipodes, l'autre demeurant intact et pouvant ainsi être isolé;

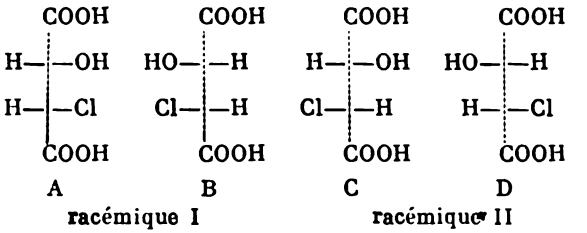
chimique, basé sur la transformation d'un couple d'inverses optiques constituant un racémique, en deux diastéréoisomères. Cela se fait en soumettant le racémique à l'action d'un réactif optiquement actif approprié. Les diastéréoisomères différant par leurs propriétés physiques et chimiques, leur séparation est plus ou moins aisée. Tout ce processus peut être schématisé comme suit:

$$\underbrace{\left|\begin{matrix}(+)\text{-A}\\(-)\text{-A}\end{matrix}\right|}_{\text{racémique (couple d'antipodes)}} \xrightarrow{(+)\text{-R}^*} \underbrace{\left|\begin{matrix}(+)\text{-R}^*\cdot(+)\text{-A}\\(+)\text{-R}^*\cdot(-)\text{-A}\end{matrix}\right|}_{\text{diastéréoisomères}} \xrightarrow{\text{séparation par procédés physiques}} \begin{cases}\rightarrow (+)\text{-R}^*\cdot(+)\text{-A}\\ \rightarrow (+)\text{-R}^*\cdot(-)\text{-A}\end{cases}$$

Ici (+)-R* est un réactif optiquement actif qui est détaché après la séparation des diastéréoisomères.

Un cas plus compliqué de la stéréoisomérie est celui d'une molécule possédant *deux* atomes asymétriques différents. L'exemple en est fourni par l'*acide chloromalique* existant, comme tous les composés similaires, sous quatre formes optiquement actives qui donnent

lieu à deux racémiques :



Les stéréoisomères dont les configurations A et B, C et D sont données ci-dessus forment respectivement deux couples d'antipodes. N'importe quelle autre combinaison (A et C, A et D, B et C, B et D) correspond à un couple de diastéréoisomères. Du point de vue général, une molécule à n atomes asymétriques différents présente 2^n formes stériques individuelles (sans tenir compte des racémates).

§ 143. Termes principaux des hydroxyacides. Certains hydroxyacides jouent un rôle important dans la nature vivante. Quelques-uns sont utilisés par l'industrie.

L'*acide lactique* (*α-hydroxypropionique*) $CH_3—\overset{*}{C}HOH—COOH$ doit son nom au fait de se former dans le lait aigri. Le produit de départ est le sucre de lait (lactose) qui subit la fermentation sous l'effet de microorganismes appelés ferments lactiques.

La fermentation lactique est également possible dans le cas d'autres sucres. De tels processus ont lieu lors de la fabrication des fromages, de la fermentation de la choucroute ou de l'ensilage des aliments du bétail :

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3—CHOH—COOH$$

Récemment encore, l'obtention industrielle de l'acide lactique se faisait exclusivement par fermentation lactique, mais actuellement on a mis en œuvre un procédé de sa synthèse à partir de l'acétaldéhyde :

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—H \xrightarrow{HCN} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CN \xrightarrow{H_2O} CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—COOH$$

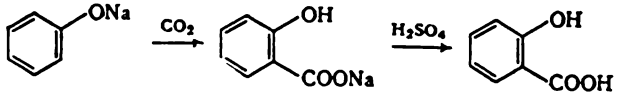
L'industrie alimentaire emploie l'acide lactique en tant que conservant. Il est en outre utilisé en tannerie, dans l'industrie textile, sert de produit de départ dans nombreuses synthèses.

L'*acide (—)-malique* se rencontre fréquemment dans les fruits (surtout s'ils ne sont pas mûrs) : pommes, raisin, sorbe. Il se présente sous forme d'un corps cristallin fondant à 100 °C, facilement soluble dans l'eau.

L'*acide* (+)-*tartrique*, corps cristallin, est contenu dans de nombreuses plantes, et notamment, dans le raisin et la sorbe. Le tartrate acide de potassium est peu soluble dans l'eau, précipitant dans les tonneaux à vin sous l'aspect de *tartre*. La réaction de formation du tartre sert à identifier le potassium. La neutralisation du tartre par la soude caustique conduit au sel double de sodium et de potassium de l'acide tartrique : *sel de Seignette*.

L'*acide citrique* (*hydroxy-2 propanetricarboxylique-1,2,3*) HOOC—CH_2—COH(COOH)—CH_2—COOH est un corps cristallin, F = 153 °C, facilement soluble dans l'eau. Il se trouve dans les agrumes (citron, orange), le raisin, la groseille verte, la framboise, la betterave. Le tabac le renferme sous forme de sel avec la nicotine. L'acide citrique est appliqué en teinturerie, en médecine, en confiserie ainsi que dans l'industrie alimentaire.

L'*acide salicylique* (*o-hydroxybenzoïque*) $C_6H_4(OH)COOH$ est le plus important acide de la série aromatique. Industriellement, on le prépare à l'aide de la *réaction de Kolbe-Schmidt* en faisant agir le dioxyde de carbone sur le phénolate de sodium (125 °C, 4 à 7 kgf/cm²). Le rendement est quasi quantitatif :

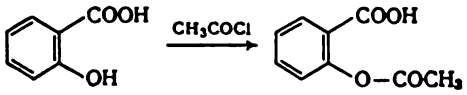


Un autre procédé, plus récent, part de l'acide benzoïque qui est transformé en sel basique de cuivre avant d'être soumis au chauffage pour donner l'acide salicylique :

L'acide salicylique est un corps cristallin incolore qui fond à 159 °C, présente une faible solubilité dans l'eau, mais se dissout bien dans l'alcool. On l'utilise analytiquement pour le dosage colorimétrique du fer (coloration violette) et du cuivre (coloration verte), ainsi qu'en qualité d'indicateur fluorescent. Ses propriétés antiseptiques permettent de l'utiliser pour conserver des fruits et des légumes.

Nombre de dérivés de l'acide salicylique s'emploient comme médicaments, dont le plus connu est l'*acide acétylsalicylique* (*aspi-*

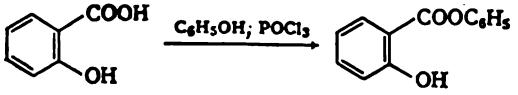
rine). Il est préparé par action de l'anhydride acétique ou du chlorure d'acétyle sur l'acide salicylique. Au cours de cette réaction l'hydroxyle phénolique est acylé:



aspirine

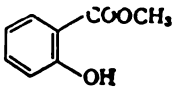
L'aspirine est un antipyrétique et un analgésique. Sa découverte date du dernier siècle, mais même aujourd'hui elle n'a rien perdu de sa valeur.

Un autre médicament, le *salol*, utilisé comme antiseptique urinaire et intestinal, est l'ester de l'acide salicylique et du phénol:



salol

Le *salicylate de méthyle*, produit d'interaction du carboxyle de l'acide salicylique avec le méthanol, est utilisé en usage externe, entrant dans la composition de divers onguents:



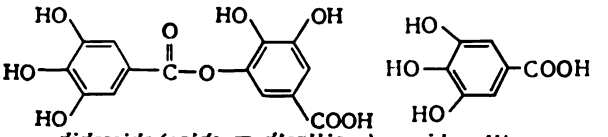
ACIDES POLYHYDROXYBENZOÏQUES. SUBSTANCES TANNANTES

§ 144. **Termes principaux.** La structure de l'*acide gallique* $C_6H_2(OH)_3COOH$ est celle de l'acide trihydroxy-3,4,5 benzoïque. On le trouve à l'état naturel dans la noix de galle, de l'écorce de chêne, etc., dont il fut tiré pour la première fois par le chimiste suédois Carl Scheele en 1785. C'est un corps cristallin fondant à 293 °C, peu soluble dans l'eau froide et facilement soluble dans l'eau chaude. Il s'oxyde et brunit au contact de l'air. Le chauffage lui fait vite perdre du dioxyde de carbone en le transformant ainsi en pyrogallol (v. § 73).

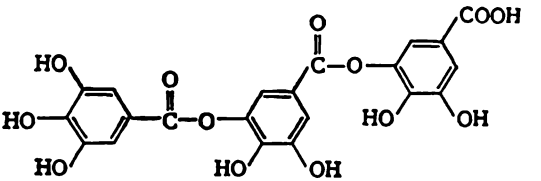
Une décarboxylation facile est également caractéristique de quelques autres acides-phénols dont le carboxyle se trouve en *ortho* ou *para* de l'hydroxyle (cela concerne aussi l'acide salicylique).

Substances tannantes. Lors du traitement des peaux animales en vue d'en préparer le cuir, ces premières sont soumises au *tannage* qui améliore la résistance des peaux, diminue leur gonflement sous l'effet de l'eau, les rend plus souples. Le tannage est réalisé à l'aide de *substances tannantes* dont l'écorce de chêne fut jadis la source principale. Actuellement, le tannage se fait avec des produits minéraux (sels de chrome trivalent, d'aluminium, etc.) et des substances organiques d'origine végétale ou synthétique.

Les *tanins*, tirés des noix de galle * (excroissances sur les tiges et les feuilles de chêne), sont une variété importante de ces substances. On connaît plusieurs types de tanins. Certains sont des esters contenant plusieurs molécules d'acide gallique, *depsides*:



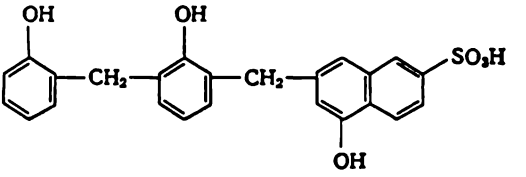
didepside (acide m-digallique) *acide gallique*



tridepside

D'autres tanins sont des esters de l'acide gallique et de glucides, du glucose le plus souvent (glucosides, v. § 153).

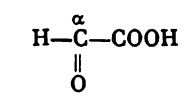
La nature chimique des substances tannantes de synthèse est normalement celle de dérivés sulfurés de phénols polycycliques, par exemple:



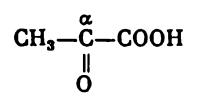
* Autrefois, la noix de galle fut utilisée pour préparer de l'encre en mélangeant du tanin à des sels de fer divalent. Une telle solution est presque incolore, mais l'oxydation du fer à l'air et son interaction avec le tanin ont pour résultat une « révélation » progressive de l'écrit: formation d'une encre noire résistante.

ALDÉHYDOACIDES ET CÉTOACIDES

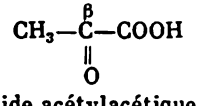
§ 145. Nomenclature. Isomérie. Procédés d'obtention. Les *aldéhydoacides* et les *cétoacides* sont des composés hétérofonctionnels portant dans leur molécule un groupe oxo (aldéhydique ou cétonique) et un carboxyle. Les noms de ces acides sont dérivés de ceux des acides carboxyliques correspondants, en indiquant la position du carbonyle. Souvent on a recours à des *noms triviaux*:



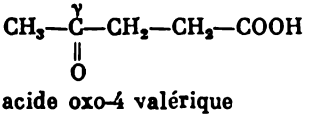
acide glyoxylique



acide pyruvique (oxo-2 propionique)



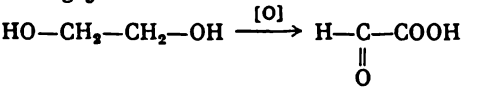
acide acétylacétique (oxo-3 butyrique)



acide oxo-4 valérique

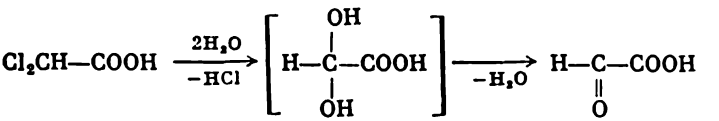
La préparation des acides aldéhydiques et cétoniques est possible par plusieurs réactions introduisant soit un carbonyle dans un composé carboxylique, soit, au contraire, un carboxyle dans un composé contenant déjà une fonction aldéhyde ou cétone. Ce sont les procédés suivants.

1° *Oxydation des glycols*:



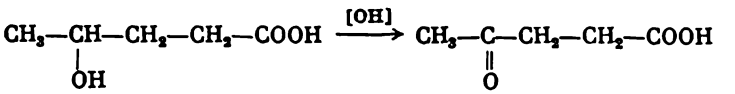
éthylèneglycol — acide glyoxylique

2° *Hydrolyse des acides dihalogénés*:



acide dichloracétique — acide glyoxylique

3° *Oxydation des hydroxyacides*:



acide γ-hydroxyvalérique — acide oxo-4 valérique

§ 146. Termes principaux des acides cétoniques. Le plus simple en est l'*acide α-oxopropionique* $CH_3—CO—COOH$ dont le nom plus

usité est celui d'*acide pyruvique*. Son appellation provient de son procédé de préparation : par pyrogénation de l'acide racémique (tartrique). Au cours de cette réaction la molécule d'acide tartrique perd une molécule de dioxyde de carbone et une molécule d'eau :

$$HOOC{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH}{-}COOH \xrightarrow[-CO_2;\,-H_2O]{} \left[CH_2{=}\underset{OH}{C}{-}COOH\right] \rightarrow CH_3{-}\overset{O}{C}{-}COOH$$

L'acide pyruvique est un liquide d'odeur caractéristique. Un chauffage plus poussé lui fait perdre encore une molécule de CO_2 en le transformant en aldéhyde acétique :

$$CH_3{-}CO{-}COOH \xrightarrow[-CO_2]{} CH_3{-}CHO$$

Cette décarboxylation par chauffage est également caractéristique des autres acides α-cétoniques.

Le *carboxyle* de l'acide pyruvique manifeste toutes les propriétés habituelles de ce groupement : on connaît des sels, des esters, des amides et autres dérivés de l'acide pyruvique, résultant des réactions du carboxyle. La fonction cétone participe, à son tour, aux réactions qui lui sont propres : elle forme une oxime, un hydrazone et un phénylhydrazone, fixe le bisulfite de sodium et l'acide cyanhydrique. Toutes les réactions du *carbonyle* de l'acide pyruvique sont plus aisées que dans le cas des cétones ordinaires. Ceci est le résultat de l'accroissement de la charge positive sur le carbone carbonylique, dû à l'effet du carboxyle :

$$CH_3{-}\overset{\delta-}{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{-}\overset{\delta+}{\underset{O}{\overset{\|}{C}}}{-}O{-}H$$

Réciproquement, le carbonyle, par son effet sur le carboxyle, fait croître l'acidité de ce dernier : c'est pourquoi l'acide pyruvique est 500 fois environ plus fort que l'acide propionique.

L'*acide acétylacétique* $CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOH$ est le plus simple des acides β-cétoniques. Comme tous les autres β-cétoacides, il est instable à l'état libre, se décomposant avec libération de dioxyde de carbone :

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOH \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CO_2$$

Les sels, les esters et les autres dérivés fonctionnels de l'acide acétylacétique sont parfaitement stables. Parmi ses dérivés, une importance particulière revient à son ester éthylé, l'*acétylacétate d'éthyle*, préparable, ainsi que les autres esters d'acides β-cétoniques à l'aide de la *condensation par estérification*.

§ 147. Condensation par estérification. Cette condensation consiste en interaction de deux molécules d'un ester d'acides carboxyliques

aliphatiques pour former un ester d'acides β-cétoniques. La réaction se déroule en présence de catalyseurs basiques. Son exemple le plus simple et, en même temps, le plus important est la condensation de deux molécules d'acétate d'éthyle, conduisant à l'acétylacétate d'éthyle :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow{Na} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Le sodium métallique peut être remplacé, en sa qualité d'agent de condensation, par des alcoolates, l'amidure ou l'hydrure de sodium.

Par son mécanisme, cette réaction rappelle la condensation aldolique décrite précédemment (v. § 85). Tout d'abord, l'action d'une base forte (éthylate de sodium) conduit au détachement d'un proton du groupe CH_3 de l'acétate d'éthyle avec formation d'un *carbanion* :

$$CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5O^- \rightleftharpoons :\bar{C}H_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

Ce carbanion joue par la suite le rôle de composante méthylénique en s'additionnant sur une autre molécule d'acétate d'éthyle, cette dernière représentant la composante carbonylique :

$$CH_3-\overset{\delta+}{\underset{\underset{O^{\delta-}}{\|}}{C}}-OC_2H_5 + :\bar{C}H_2-COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}}-CH_2-COOC_2H_5$$

Le détachement d'une molécule d'alcool a pour résultat la formation d'un nouvel anion qui se transforme en acétylacétate d'éthyle lorsque le mélange réactionnel est soumis à l'action d'un acide dilué qui le décompose :

$$CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}}-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow[-C_2H_5OH]{} CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \xrightarrow{H^+}$$

$$\longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5$$

La condensation par estérification des autres esters de structure RCH_2COOR' s'effectue selon le même mécanisme. Les esters du type $R_2CHCOOR'$ ne se condensent pas sous l'effet du sodium. La réaction n'est alors possible qu'en présence d'agents plus forts, tel le

sodium-triphénylméthyle $(C_6H_5)_3CNa$:

$$2(CH_3)_2CH{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{(C_6H_5)_3CNa} (CH_3)_2CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}(CH_3)_2$$

§ 148. **Tautomérie de l'acétylacétate d'éthyle.** L'acétylacétate d'éthyle fut le premier corps organique pour lequel on découvrit et étudia en détail le phénomène de *tautomérie* (coexistence de formes isomères en équilibre et pouvant facilement se transformer l'une en l'autre : un cas de l'isomérie dynamique). Les formes isomères de l'acétylacétate d'éthyle sont les suivantes :

$$\underset{\text{forme cétonique}}{CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}COOC_2H_5} \qquad \underset{\text{forme énolique}}{CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}CH{-}COOC_2H_5}$$

L'interconversion des deux formes consiste en déplacement de la double liaison (c'est-à-dire des électrons π mobiles) et de l'hydrogène :

$$-\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2- \rightleftarrows -CH{=}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-$$

Une telle tautomérie est dite *céto-énol*. C'est un cas particulier de la tautomérie (appelée *prototropie*) où les transformations sont dues aux passages de l'hydrogène rendu mobile, dans le cas considéré, par l'effet des groupes CO et COOR.

L'existence des formes cétonique et énolique de l'acétylacétate d'éthyle fut tout d'abord déduite des propriétés chimiques de ce composé (v. ci-dessous) ; plus tard, on put isoler chacune des deux formes. Si l'acétylacétate d'éthyle ordinaire (renfermant 93% de cétone et 7% d'énol) est dissous dans l'éther de pétrole et fortement refroidi (vers —78 °C avec de la « glace sèche » dans l'acétone), la forme cétonique est isolée sous l'aspect de cristaux fondant à —39 °C (densité relative $d_4^{10} = 1{,}0368$; indice de réfraction $n_4^{10} = 1{,}4425$). Peu à peu, elle se transforme en mélange de formes cétonique et énolique en équilibre. La forme énolique pure s'obtient de préférence par distillation de l'acétylacétate d'éthyle : elle bout plus bas que la forme cétonique (F = —44 °C, $d_4^{10} = 1{,}0119$, $n_D^{10} = 1{,}4480$). Mise en repos, la forme énolique se transforme elle aussi en mélange équilibré.

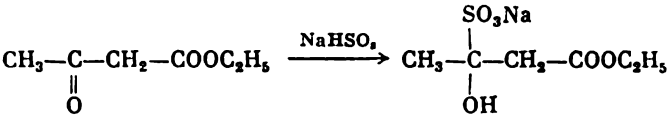
L'interconversion des formes tautomères de l'acétylacétate d'éthyle est accélérée par l'action d'acides ou de bases. Un effet catalytique très sensible s'observe même en présence d'infimes traces d'alcali provenant des parois de la verrerie de laboratoire ou de la fumée de tabac. La teneur des solutions en formes énolique ou cétonique est fonction de la nature du solvant et de la température. Ainsi, la solu-

tion aqueuse d'acétylacétate d'éthyle renferme 0,4 % de forme énolique, cette valeur atteignant 6,87 % pour la solution dans le méthanol, 16,2 % dans le benzène et 46,4 % dans l'hexane.

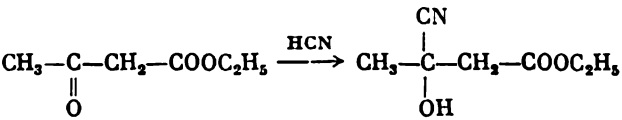
L'acétylacétate d'éthyle ordinaire présente deux types de réactions : celles de la forme cétonique et de la forme énolique. Malgré une faible teneur en forme énolique de l'acétylacétate d'éthyle équilibré, ce dernier peut, au cours des réactions correspondantes, se transformer entièrement en forme énolique, la forme cétonique « s'énolisant » au fur et à mesure que la forme énolique est consommée.

Réactions caractéristiques de la forme cétonique.

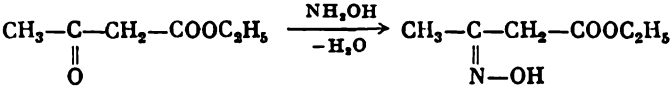
a) Addition du bisulfite de sodium avec formation d'un dérivé bisulfité caractéristique des composés carbonylés :



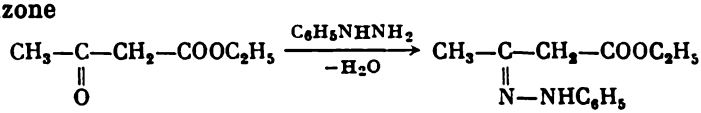
b) Addition de l'acide cyanhydrique : formation d'une cyanhydrine



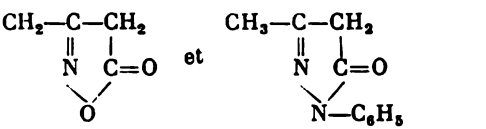
c) Réaction avec l'hydroxylamine : formation d'un oxime



d) Réaction avec la phénylhydrazine : formation d'un phénylhydrazone



Les substances issues des deux dernières réactions ne sont pas isolables : elles perdent facilement une molécule d'alcool, devenant des hétérocycles pentagonaux :

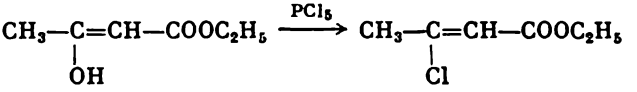


méthyloxazolone méthylphénylpyrazolone

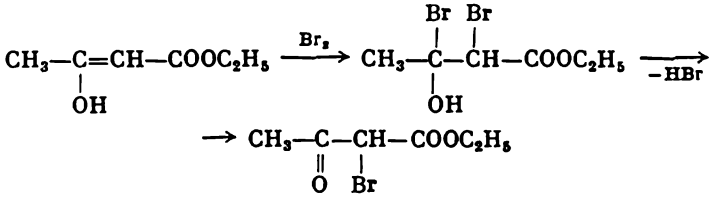
Réactions caractéristiques de la forme énolique.

a) Apparition d'une coloration rouge-violet au contact d'une solution de chlorure ferrique : formation de complexes chélatés du fer.

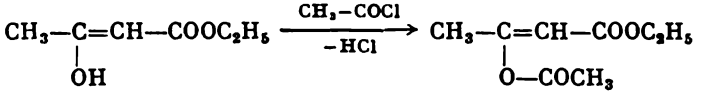
b) Réaction avec le pentachlorure de phosphore, engendrant un β-chlorocrotonate :



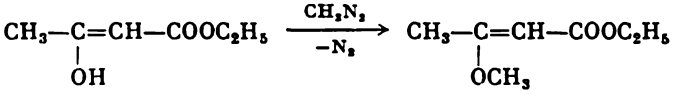
c) Addition du brome sur la double liaison (rapide, à froid). Le dibromure formé initialement perd facilement une molécule de bromure d'hydrogène pour donner un dérivé de la forme cétonique : l'α-bromacétylacétate d'éthyle



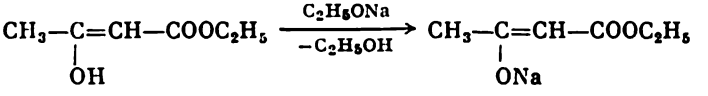
d) Acylation sur l'hydroxyle par action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine :



e) Acylation sur le groupe OH par le diazométhane :



f) Réactions avec le sodium métallique, un alcoolate de sodium ou un alcali, conduisant à l'*acétylacétate d'éthyle sodé* (alcoolate de l'ester β-hydroxycrotonique) :



Le rôle de l'acétylacétate d'éthyle sodé est remarquable en ce qui concerne la synthèse de composés organiques variés. Un bon nombre de ces synthèses sont réalisées par l'action d'alcoylants ou d'acylants sur cet ester. Ces réactions se caractérisent par une particularité d'intérêt théorique et pratique : *transfert du centre réactionnel.*

Voici le schéma réactionnel de l'alcoylation :

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \xrightarrow[-NaI]{CH_3I} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

Au cours de cette réaction le radical d'halogénure d'alcoyle ne se place pas à l'endroit où se trouvait son prédécesseur, atome de sodium, mais se dirige vers le carbone en α.

L'acylation de l'acétylacétate d'éthyle sodé suit le même schéma :

$$CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \xrightarrow{C_6H_5COCl} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{COC_6H_5}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

L'action de l'iode peut « souder » deux molécules d'acétylacétate d'éthyle, d'après le même mécanisme :

$$2CH_3-\underset{\underset{ONa}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 \xrightarrow[-2NaI]{I_2} \begin{matrix} \overset{\overset{O}{\|}}{CH_3-C}-CH-COOC_2H_5 \\ \underset{\underset{O}{\|}}{CH_3-C}-CH-COOC_2H_5 \end{matrix}$$

§ 149. Synthèses à partir de l'acétylacétate d'éthyle. Les acétylacétates d'éthyle alcoylés ou acylés ont une valeur pratique non par eux-mêmes, mais en tant que matières de départ destinées à des synthèses ultérieures. Les réactions de coupure cétonique et d'acidolyse sont particulièrement importantes.

L'*acidolyse*, sous l'effet d'un alcali alcoolique concentré, peut être formellement ramenée à la rupture de la liaison carbone α-groupe cétone et à l'addition de l'eau (de l'alcali) accompagnée de l'hydrolyse du groupement ester, ce qui donne deux molécules d'acétate :

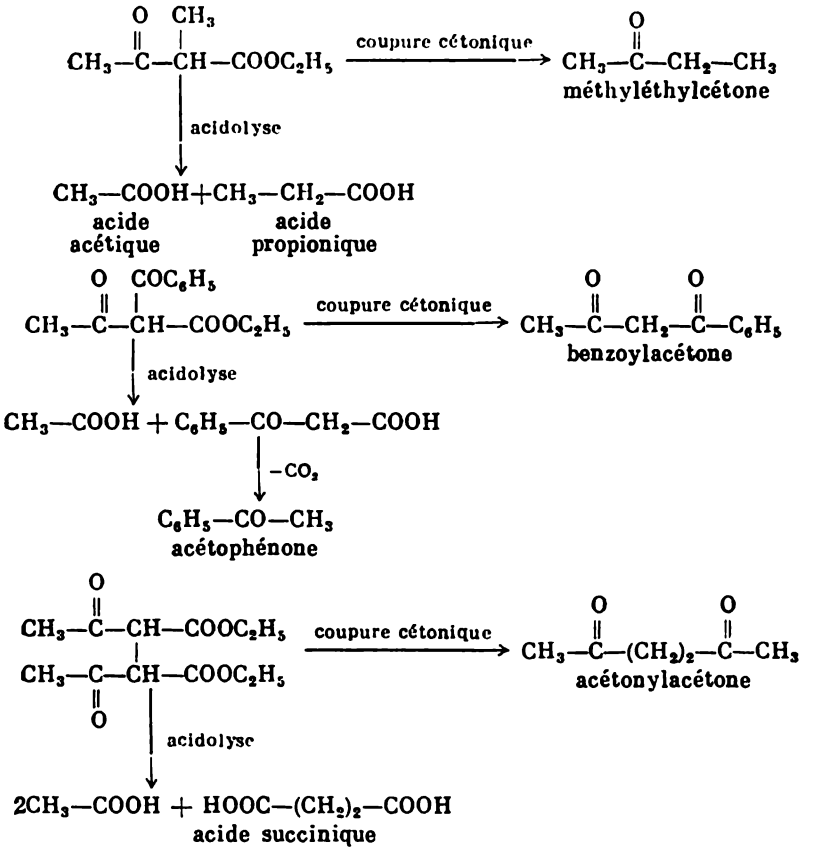
$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 + 2KOH \longrightarrow 2CH_3COOK + C_2H_5OH$$

Le mécanisme réel de ce processus est beaucoup plus complexe ; il ne sera pas considéré ici.

L'action d'alcalis faibles ou d'acides minéraux faibles conduit à la saponification du groupe ester avec dégagement de l'acide acétylacétique à l'état libre. Comme tous les acides β-cétoniques, il est instable et subit la *coupure cétonique* : CO_2 est éliminé et une cétone se forme (l'acétone dans notre cas) :

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2$$

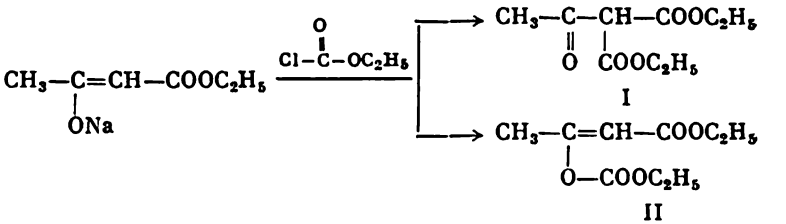
Les acétylacétates d'éthyle substitués peuvent subir une hydrolyse cétonique ou acide suivant le même mécanisme. On peut obtenir dans ce cas des cétones plus complexes, des homologues de l'acide acétique, des dicétones, des acides dicarboxyliques, etc. Ainsi, l'hydrolyse des dérivés de l'acétylacétate d'éthyle mentionnés plus haut (p. 387) donne les produits suivants :



L'acétylacétate d'éthyle peut donner pratiquement toutes les méthylcétones de formule $CH_3—CO—R$, ainsi que des homologues de l'acide acétique $RR'CH—COOH$, des dicétones, des acides dicarboxyliques.

§ 150. Tautomérie et double réactivité. On a déjà eu l'occasion de signaler que les réactions d'alcoylation et d'acylation de l'acétylacétate d'éthyle sodé conduisent aux dérivés cétoniques (C-dérivés). Mais on connaît aussi des réactions conduisant aux dérivés énoliques (O-dérivés). Ainsi, l'inter-

action du chloroformiate d'éthyle avec l'acétylacétate d'éthyle sodé donne un C-dérivé (I), ainsi qu'un O-dérivé (II):



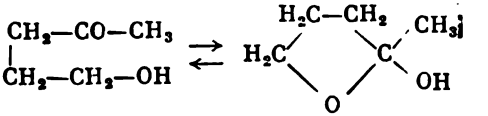
On peut alors se demander: les dérivés C et O, proviennent-ils d'un même corps (l'acétylacétate d'éthyle sodé, de structure énolique) ou bien, si le dérivé O se forme à partir de l'énolate de l'acétylacétate d'éthyle dont la structure correspond à un tel résultat, ne serait-il pas possible que le dérivé C provienne d'une autre forme tautomère du dérivé sodé: $CH_3—CO—CHNa—COOC_2H_5$? L'acétylacétate d'éthyle sodé, présenterait-il la même tautomérie que l'acétylacétate d'éthyle non substitué?

Dans le cas général des composés tautomères le problème peut être formulé ainsi: la double réactivité et la tautomérie, sont-elles indissolublement liées ou bien la formation de deux séries de dérivés est-elle possible même en l'absence de tautomérie? La réponse à cette question fait toujours l'objet de discussion.

Une bonne preuve de l'existence de la double réactivité indépendante de la tautomérie (c'est-à-dire sans qu'il y ait deux formes isomères interconversibles) est fournie par les travaux de Nesméianov. Mais, en pratique, les deux phénomènes sont étroitement liés et il est difficile de les différencier.

Outre l'acétylacétate d'éthyle, la tautomérie céto-énolique a lieu chez d'autres corps, la stabilité de chacune de deux formes pouvant varier. La structure générale de telles substances s'exprime par $X—CH_2—Y$ où X et Y sont des groupes RCO, COOR, CN, NO_2.

L'équilibre des formes cétonique et énolique, ainsi que la faculté qu'ont les composés β-dicarbonylés d'engendrer deux séries de réactions, ne sont qu'un cas d'un phénomène très largement répandu dans le domaine de la chimie organique. Ainsi, la tautomérie (ou la double réactivité) s'observe chez les composés possédant à la fois un hydroxyle et un carbonyle:



alcool acétylpropylique (forme oxo) — α-hydroxy α-méthyltétrahydrofuranne (forme cyclique)

Ce type de tautomérie est surtout caractéristique des glucides. C'est donc dans le *Chapitre XIX* que nous en reparlerons d'une manière plus approfondie.

La tautomérie est considérée aujourd'hui comme une isomérie dynamique : équilibre des formes facilement convertibles l'une en l'autre. Une étude plus poussée permet de se rendre compte de l'inexistence d'une distinction nette entre la tautomérie et l'isomérie.

Ainsi, les formes cétonique et énolique de l'acétylacétate d'éthyle qui sont en équilibre tautomère à température normale, deviennent des isomères stables et distincts dès que la température descend vers —70 °C. Dans les conditions de l'hiver antarctique il s'agirait donc non plus de la tautomérie de ces composés, mais de leur isomérie!

D'autre part, le bromure de propyle et le bromure d'isopropyle sont des isomères stables et distincts dans les conditions normales. Mais il suffit de porter la température à 250 °C pour qu'un équilibre tautomère s'installe entre les deux formes :

$$CH_3—CH_2—CH_2Br \overset{250\ °C}{\rightleftharpoons} CH_3—CHBr—CH_3$$

CHAPITRE XIX

GLUCIDES

Les *glucides* (*hydrates de carbone*), substances de formule $C_nH_{2n}O_n$, agents biochimiques d'importance fondamentale, sont extrêmement répandus dans la nature vivante. Ce sont les sucres variés, l'amidon, la cellulose. Le nom d'hydrates de carbone date de l'époque où l'on ignorait encore la structure de ces composés, tandis que leur composition répondant à la formule générale $C_n(H_2O)_m$ était déjà connue. Une telle formule permettait de les considérer comme des combinaisons du carbone et de l'eau.

§ 151. Classification. Propriétés physiques. Etat des glucides naturel. La classe des glucides comprend:

les *monosaccharides* (*oses*): composés de la nature chimique d'hydroxyaldéhydes ou d'hydroxycétones, mais qui existent principalement sous des formes cycliques tautomères;

les *oligosaccharides* (*oligoholosides* *) produits de condensation de plusieurs molécules de monosaccharides, avec dégagement d'eau (comme dans le cas des éthers). Les *disaccharides* (*diholosides*) dont la molécule est formée par deux résidus de monosaccharides sont les plus importants composés de ce type;

les *polysaccharides* (*polyholosides* ou *polyosides*) substances macromoléculaires, sont des produits de condensation d'un nombre élevé de molécules d'oses.

Suivant le nombre d'oxygènes qu'ils renferment (égal, normalement, au nombre de carbones), les oses se répartissent en tétroses, pentoses, hexoses, etc. Ils sont en outre divisés en aldoses et cétoses suivant que leur molécule renferme une fonction aldéhyde ou cétone.

---

* Le terme *osides*, inusité en russe, englobe tous les glucides hydrolysables (par opposition aux *oses*, glucides non hydrolysables). On distingue parmi les osides les *holosides*, formés par l'association de molécules d'oses (c'est le cas des oligo et polysaccharides) et les *hétérosides* (composés qui comportent de plus une fraction non glucidique). (*N. du R.*)

La classification des glucides peut être schématisée comme suit :

Monosaccharides (oses)

Tétroses $C_4H_8O_4$
- érythrose
- thréose

Pentoses $C_5H_{10}O_5$
- arabinose
- xylose
- ribose

Hexoses $C_6H_{12}O_6$
- glucose
- mannose
- galactose
- fructose

Disaccharides (diholosides)

$C_{12}H_{22}O_{11}$
- saccharose (sucrose)
- lactose
- maltose
- cellobiose (cellose)

Polysaccharides (polyosides)

$(C_5H_8O_4)_n$
- pentosanes

$(C_6H_{10}O_5)_n$
- cellulose
- amidon
- glycogène

Parmi les très variés monosaccharides, les aldopentoses et les aldohexoses sont les plus répandus. Tous les monosaccharides du schéma (excepté le fructose) sont des aldoses. Le glucose est l'aldohexose que l'on rencontre le plus souvent.

Le *glucose* est aussi appelé *sucre de raisin*, étant contenu dans le jus de raisin. Il se trouve également dans d'autres fruits de saveur sucrée et, en général, dans différentes parties des plantes. On le trouve fréquemment dans le règne animal : le sang en renferme quelque 0,1 %. Circulant avec le sang dans tout le corps, le glucose est la principale source énergétique pour l'organisme. Il entre dans la composition d'importants disaccharides naturels : saccharose, maltose, lactose, ainsi que de polysaccharides : cellulose, amidon.

Le *fructose* (cétohexose) qu'on appelle parfois *sucre de fruits*, est un autre monosaccharide largement répandu dans le règne végétal. Il se trouve, à côté du glucose, dans les fruits doux, entre dans la composition du disaccharide *saccharose* et du polysaccharide *inuline* (alantine) dont l'hydrolyse fournit la plus grande partie du fructose produit. En tirant des fleurs leur suc sucré, les abeilles produisent le miel qui est chimiquement un mélange renfermant principalement du glucose et du fructose. Ce mélange résulte de l'hydrolyse fermentative du saccharose contenu dans le nectar ramassé par les abeilles.

Les autres monosaccharides ne se rencontrent à peu près jamais à l'état libre dans la nature, mais ils entrent dans la composition d'oligo et polysaccharides importants. Ainsi, le *xylose* (*sucre de bois*) fait partie du *xylane*, polysaccharide qui accompagne la cellulose dans la paille, les tiges de maïs, le coton ; l'*arabinose* se trouve dans les végétaux comme élément constitutif du polysaccharide *arabane* qui entre dans la composition de la gomme de cerisier et de la gomme arabique (d'où son nom). Le rôle b iologique du *ribose* est très impor-

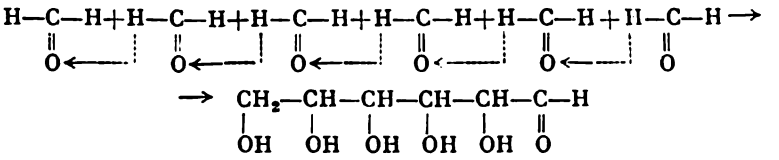
tant, car il est associé aux acides nucléiques (v. § 175) ; le *mannose* est l'unité constitutive des polysaccharides *mannanes* ; le *galactose* se trouve dans le disaccharide *lactose* (*sucre de lait*).

On rencontre dans la classe des glucides les particularités les plus complexes qui puissent caractériser un corps organique. Les monosaccharides existent fréquemment sous plusieurs formes tautomères. La présence, dans leur molécule, de plusieurs carbones asymétriques engendre un nombre élevé de stéréoisomères optiquement actifs. Le corps de formule $C_6H_{12}O_6$ peut avoir une centaine d'isomères structuraux ou stériques, ainsi que de formes tautomères.

Les mono et disaccharides sont des corps cristallins incolores, parfaitement solubles dans l'eau, mais insolubles dans les solvants organiques non polaires. Portés à 120-150 °C, ils se décomposent sans fondre (*caramélisation*). Tous ces composés sont optiquement actifs et possèdent une saveur douce. Le sucre ordinaire universellement connu, celui de canne ou celui de betterave, est un représentant type des disaccharides (chimiquement, on l'appelle *saccharose* ou *sucrose*).

Les polysaccharides sont des composés macromoléculaires. Ils ont les propriétés habituelles des substances de ce type : ils ne fondent pas et peuvent former des solutions colloïdales. L'aptitude à l'hydrolyse conduisant aux monosaccharides est commune aux oligo et polysaccharides.

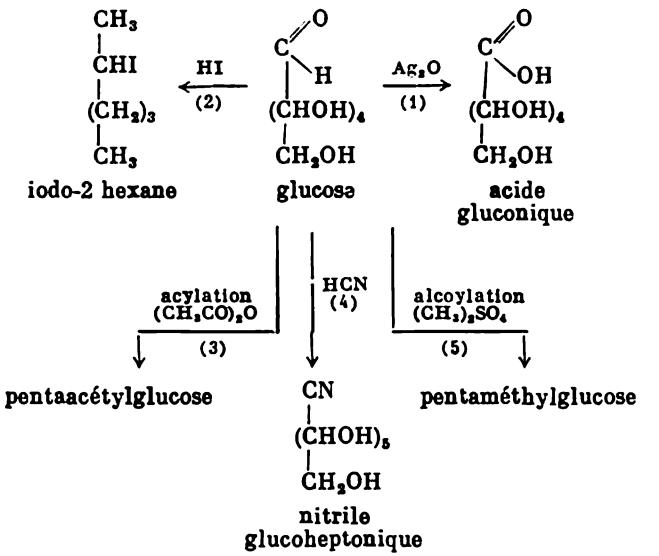
Les glucides naturels sont fournis par la *photosynthèse* : transformation du gaz carbonique de l'air en sucres par effet de l'énergie du Soleil. Ce processus se produit dans les feuilles vertes des végétaux sous l'action de la lumière solaire. La catalyse est assurée par la *chlorophylle*, pigment vert des feuilles. Il est possible, en principe, d'obtenir des glucides par des procédés synthétiques, mais ces derniers n'ont aucune valeur pratique. La première synthèse d'une matière sucrée fut réalisée en 1861 par Boutlérov par action de l'eau calcique sur le formaldéhyde. Il s'agit d'une condensation aldolique de quelques molécules d'aldéhyde formique :



MONOSACCHARIDES (OSES)

§ 152. Structure. *Formules aldéhydiques.* Nous nous servirons de l'exemple du *glucose* pour examiner la structure des monosaccharides (des oses).

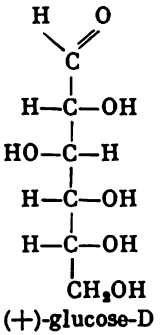
Le glucose fut obtenu en premier en 1811 par le chimiste russe Gottlieb Kirchhoff qui procéda par hydrolyse de l'amidon. Ensuite, vers la fin des années soixante du XIX^{e} siècle, A. Kolli (Université de Moscou) prouva la présence de 5 groupes hydroxyle dans la molécule de glucose. Le sixième atome d'oxygène entrerait dans la composition d'un groupe aldéhyde, car le glucose présente plusieurs réactions qualitatives caractéristiques de la fonction aldéhyde: il est oxydé par l'oxyde d'argent (réaction 1), fixe l'acide cyanhydrique (réaction 4):



La présence d'une chaîne carbonée non ramifiée dans le glucose est prouvée par la transformation de celui-ci en iodo-2 hexane à chaîne carbonée droite (réaction 2) qui se produit sous l'action de l'iodure d'hydrogène. La formation du *pentaacétylglucose* par acylation (réaction 3) et du *pentaméthylglucose* par alcoylation (réaction 5) prouve également que le glucose renferme 5 groupes hydroxyle. Mais la structure de ces dérivés n'est pas aussi simple qu'on pourrait le croire en envisageant la formule aldéhydique du glucose. On reparlera de tels dérivés plus tard.

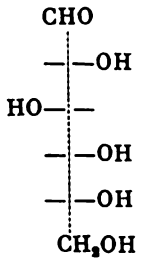
La molécule d'aldohexose renferme 4 carbones asymétriques; les corps de cette composition peuvent présenter $2^4 = 16$ isomères stériques. Grâce aux travaux classiques du chimiste allemand Emile Fischer, parus à la fin du dernier siècle, on connaît la configuration du glucose dextrogyre naturel que l'on peut représenter à l aide de

cette formule de projection :



(+)-glucose-D

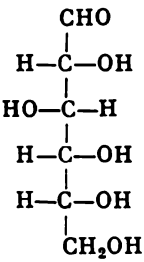
ou, en notation conventionnelle simplifiée :



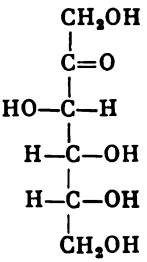
Le signe (+) indique le sens de la rotation optique, tandis que D désigne la configuration. Si, dans la formule de projection d'un ose, l'hydroxyle porté par le carbone asymétrique inférieur se trouve à droite, cet ose est désigné par D.

Les oses autres que le glucose peuvent en différer par le nombre de carbones, porter un groupe cétone à la place du groupe aldéhyde, avoir une autre configuration de leurs centres d'asymétrie. Voilà ci-dessous les formules de quelques monosaccharides importants.

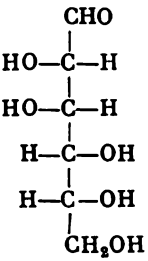
Aldo et cétohexoses :



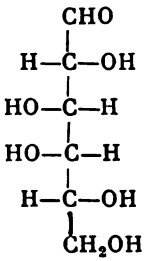
(+)-glucose-D



(—)-fructose-D

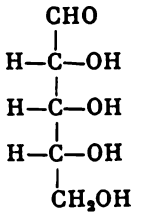


(+)-mannose-D

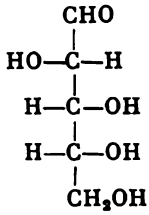


(+)-galactose-D

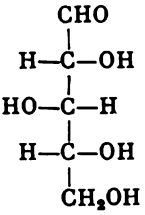
Aldopentoses :



(—)-ribose-D



(—)-arabinose-D



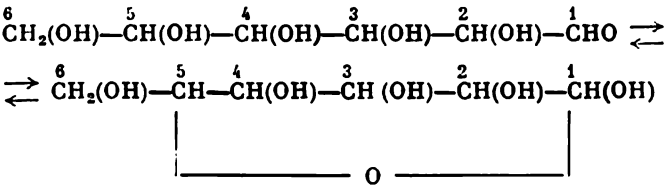
(+)-xylose-D

Formules cycliques. Comme on l'a déjà constaté, certaines propriétés des monosaccharides ne peuvent être expliquées à l'aide de la formule d'alcool-aldéhyde. Ainsi, le glucose ne participe pas à certaines réactions caractéristiques des aldéhydes: il ne forme pas de bisulfite, ne colore pas l'acide fuchsinesulfureux. Il est établi en outre que les hydroxyles du glucose n'ont pas tous les mêmes propriétés chimiques. Cela se voit lors de l'action du méthanol et du chlorure d'hydrogène sur le glucose: la méthylation ne porte que sur *un seul* de ses hydroxyles, les autres n'étant alcoylés que dans des conditions plus rigoureuses (méthylation par action de l'iodure de méthyle et de l'oxyde d'argent, du sulfate de diméthyle et d'un alcali). Un des méthyles du pentaméthylglucose ainsi obtenu se détache très facilement par hydrolyse, alors que les autres résistent.

Ayant dissous le glucose dans l'eau, on observe un changement progressif de la valeur de sa rotation spécifique : c'est ce qu'on appelle *mutarotation.* La rotation optique spécifique d'une solution aqueuse de glucose fraîchement préparée est de $[\alpha]_D = +112°$; après un temps de repos, la valeur de la rotation diminue pour atteindre finalement le chiffre de $[\alpha]_D = +52{,}5°$.

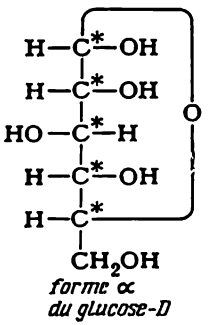
On a pu établir que cette rotation finale était le fait d'un mélange équilibré de deux formes: α-glucose à rotation $[\alpha]_D = +112°$ et β-glucose à rotation $[\alpha]_D = +18{,}7°$. La forme α est isolable par cristallisation à partir de la solution aqueuse ; la forme β, par cristallisation à partir de la solution dans la pyridine (pour ce qui concerne la distinction entre les deux formes, voir plus bas).

Les propriétés du glucose, inexplicables si l'on ne se réfère qu'à sa formule aldéhydique, peuvent être comprises s'il est représenté sous une forme cyclique. Cette forme est aussi dite *oxydique* ou *hémiacétalique.* Il s'agit d'une modification tautomère en équilibre avec la forme aldéhydique:

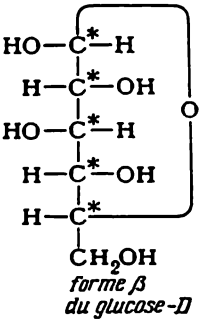


Le principe du passage tautomère de la forme aldéhydique à la forme cyclique consiste en ce que l'hydrogène de l'hydroxyle porté par le cinquième carbone se déplace vers l'oxygène carbonylique. Le carbone C-1 devient ainsi asymétrique, tandis que les atomes C-1 et C-5 se lient entre eux par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène (d'où le terme *forme oxydique*), en formant un cycle hexagonal. Le nouveau carbone asymétrique C-1 peut présenter deux configurations

antipodes: il peut donc y avoir deux isomères cycliques, dits formes α et β :



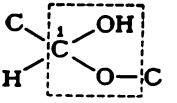
forme α du glucose-D



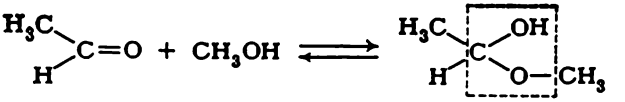
forme β du glucose-D

Les configurations des « anciens » carbones asymétriques de ces *diastéréoisomères* sont identiques, alors que celles du carbone asymétrique nouvellement formé sont inverses. C'est en cela que consiste la différence entre les glucoses α et β mentionnés plus haut. Le choix du symbole (α ou β) se fait selon les règles suivantes. La lettre α sert à désigner la configuration du centre d'asymétrie glycosidique des sucres de la série D, dont la formule de projection fait apparaître l'hydroxyle glycosidique à droite. La lettre β désigne la configuration du centre d'asymétrie ayant le groupe OH à gauche.

L'hydroxyle qui se forme auprès de l'atome C-1 lors de la cyclisation, se distingue nettement des autres hydroxyles. Alors que les atomes C-2 à C-6 portent de simples hydroxyles alcooliques, l'hydroxyle porté par le C-1 fait partie d'un *groupement hémiacétalique* (v. § 85) :



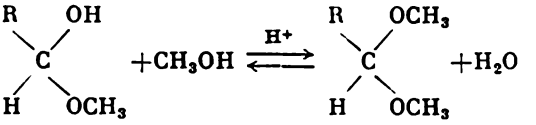
Sa structure est analogue à celle des hémiacétals issus de l'addition d'une molécule d'alcool sur un aldéhyde, par exemple :



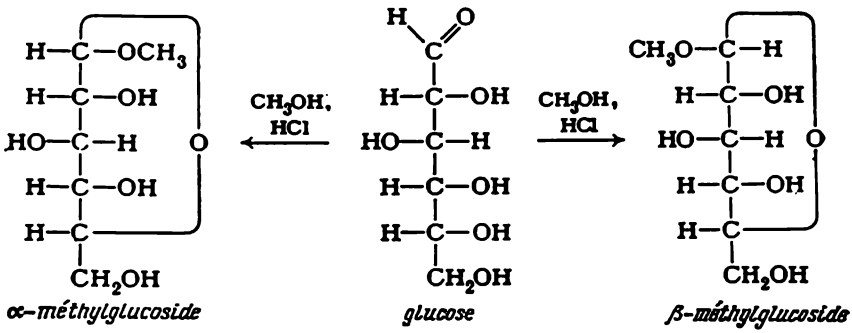
La formation des hémiacétals est aussi aisée que leur hydrolyse. Dans le cas du glucose, la formation de l'hémiacétal est une *réaction*

intramoléculaire. Les solutions de glucose présentent un équilibre entre les formes aldéhydique et hémiacétalique (cette dernière se subdivisant en formes α et β).

Les hémiacétals se transforment en *acétals* en présence de catalyseurs acides:



Une transformation analogue a lieu chez les monosaccharides. L'action du méthanol et du chlorure d'hydrogène les transforme en deux acétals diastéréoisomères, dérivés de la forme cyclique du glucose:



α-méthylglucoside — glucose — β-méthylglucoside

Ces composés sont appelés *hétérosides* ou *glucosides* (s'il s'agit des dérivés du glucose).

L'hydroxyle hémiacétalique (porté par le carbone C-1) est aussi appelé *glycosidique*. Dans les hétérosides l'hydroxyle est remplacé par un alcoxyle OR et la possibilité d'une transformation tautomère en forme aldéhydique est donc exclue. Cela se confirme par les faits: les hétérosides ne manifestent pas de mutarotation.

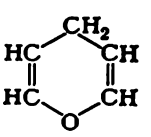
Les hétérosides se rencontrent à l'état naturel. Le rôle de constituant alcoolique (*aglycone*) peut y être joué par un phénol, une cyanhydrine, etc. Parmi les hétérosides on trouve notamment certaines matières colorantes des végétaux. Il y a des hétérosides à forte activité physiologique, utilisés dans les affections cardiovasculaires. On connaît des hétérosides à pouvoir tannant. Comme exemple, on peut citer l'*amygdaline* $C_{20}H_{27}O_{11}N$, contenue dans les graines de l'amande amère et dans les noyaux d'autres fruits. Sa structure est celle d'un glycoside du gentiobiose (disaccharide) et du nitrile benzoïque. Hydrolysée par un acide, l'amygdaline se décompose donnant un hydrate

de carbone, le benzaldéhyde et l'acide cyanhydrique :

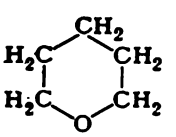
$$C_{20}H_{27}O_{11}N \xrightarrow{2H_2O\,(H^+)} 2C_6H_{12}O_6 + C_6H_5CHO + HCN$$

La toxicité des noyaux de fruits consommés en grandes quantités s'explique par l'effet de l'acide cyanhydrique libéré.

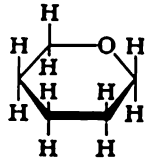
Les formules cycliques représentées de la manière dont nous nous sommes servis jusqu'à présent, ne sont pas à même de montrer tout à fait clairement la structure spatiale des molécules. Il faut mieux utiliser dans ce cas un autre mode de représentation, celui de l'anneau classique à 5 ou 6 chaînons. Les formes cycliques hexagonales des monosaccharides sont nommées *pyranniques*, car la base de leur structure est constituée par le cycle hexagonal du pyranne, composé hétérocyclique portant dans son noyau un atome d'oxygène :



pyranne

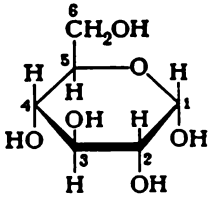


tétrahydropyranne

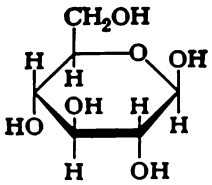


représentation conventionnelle adoptée pour les glucides

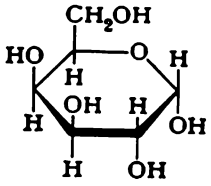
Citons à titre d'exemple quelques formules cycliques d'hexoses :



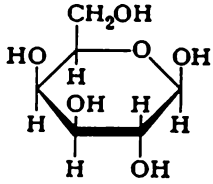
α-glucose-D (α-glucopyrannose-D)



β-glucose-D (β-glucopyrannose-D)



α-galactose-D (α-galactopyrannose-D)

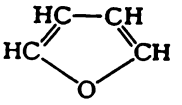


β-galactose-D (β-galactopyrannose-D)

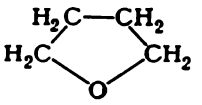
Dans les formules hexagonales ci-dessus l'oxygène se trouve dans la partie du cycle supposée être derrière le plan du dessin avec, à sa droite, l'*hydroxyle glycosidique*. Dans le cas d'une configuration α l'hydroxyle occupe la *position inférieure. Il se trouve en haut* s'il s'agit d'une configuration β.

Les formules pyranniques des glucides sont conventionnellement représentées par un cycle hexagonal plan, tandis qu'en réalité cet anneau a la forme « chaise », comme celui du cyclohexane.

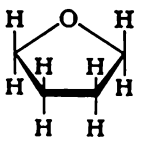
Les formes cycliques pentagonales des monosaccharides sont dites « furanniques », car elles se basent sur l'anneau pentagonal oxygéné du furanne:



furanne

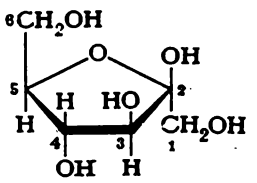


tétrahydrofuranne

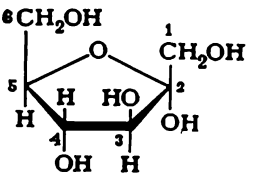


représentation conventionnelle adoptée pour les glucides

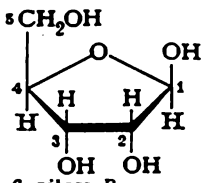
Voici les formules cycliques de quelques furannoses:



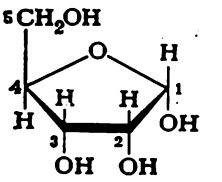
β-fructose-D
(β-fructofurannose-D)



α-fructose-D
(α-fructofurannose-D)



β-ribose-D
(β-ribofurannose-D)



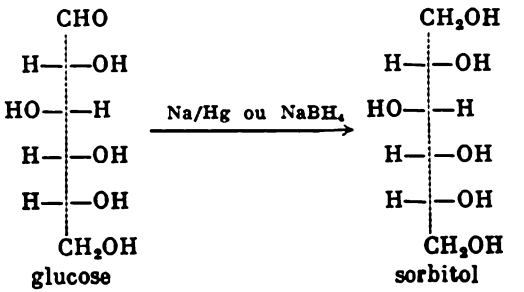
α-ribose-D
(α-ribofurannose-D)

§ 153. Propriétés chimiques des monosaccharides. Connaissant la structure des monosaccharides, on comprend mieux leurs propriétés

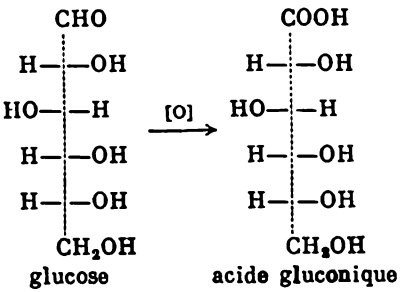
chimiqes que nous allons exposer en nous servant essentiellement de l exemple du glucose. Ce dernier sera représenté tantôt sous sa forme aldéhydique, tantôt sous la forme cyclique. Les deux formes étant en équilibre, la consommation d'une d'elles au cours d'une réaction fait déplacer l'équilibre tautomère en sa faveur. C'est pourquoi, malgré une faible teneur en forme aldéhydique, le glucose peut être totalement transformé en dérivés de cette forme. Au cours d'autres réactions on ne voit apparaître que des dérivés de l'autre forme, cyclique.

On trouvera ci-dessous la description de quelques réactions importantes.

1° *Réduction.* L'action des réducteurs (amalgame de sodium, borohydrure de sodium) transforme le glucose en un alcool hexatomique, le *sorbitol*:

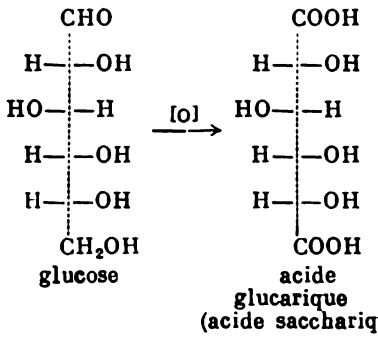


2° *Oxydation.* L'eau chlorée (ou bromée) attaque en premier le groupe aldéhyde du monosaccharide, l'oxydant en carboxyle. Les composés qui en résultent sont nommés *acides aldoniques*, par exemple:



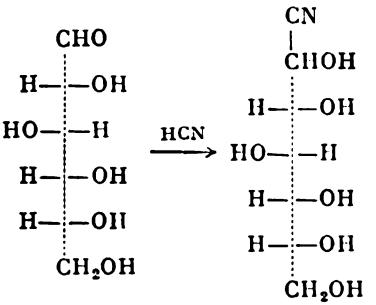
Les oxydants plus forts (tel HNO_3 concentré) transforment en carboxyle non seulement le groupe aldéhyde mais aussi le groupe alcool primaire, ce qui donne des biacides. D'après la nomenclature IUPAC, les noms de ces acides s'obtiennent en remplaçant la termi-

naison *ose* par (*acide*) . . .*arique*:



La détermination qualitative des glucides se fait par la réaction de miroir d'argent ou avec la liqueur de Fehling *. Ce sont aussi des réactions d'oxydation, mais là le mécanisme est plus complexe, les produits issus de la réaction étant très hétérogènes. La liqueur de Fehling oxyde également les cétoses, à la différence des cétones ordinaires.

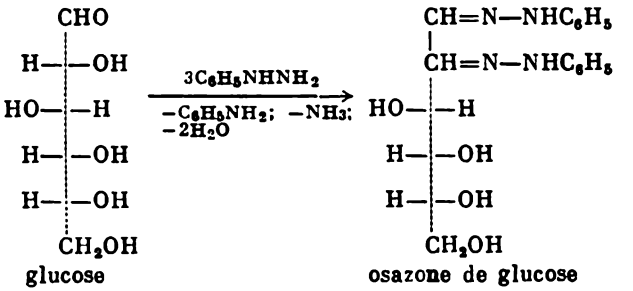
3° *Addition de l'acide cyanhydrique sur le groupe aldéhyde du glucose.* La chaîne carbonée est rallongée d'un atome et un nouveau centre d'asymétrie apparaît. Cette réaction est très importante du point de vue des études théoriques, lorsqu'on a besoin de passer des sucres inférieurs aux sucres supérieurs:



4° *Réaction avec la phénylhydrazine.* Le glucose étant chauffé avec un excès de phénylhydrazine, c'est son groupement aldéhyde qui réagit tout d'abord, donnant le produit de substitution de l'oxygène carbonylique par le résidu de phénylhydrazine (v. § 85). Une seconde molécule de phénylhydrazine, se comportant en oxydant, transforme l'hydroxyle au voisinage du groupe aldéhyde en groupe

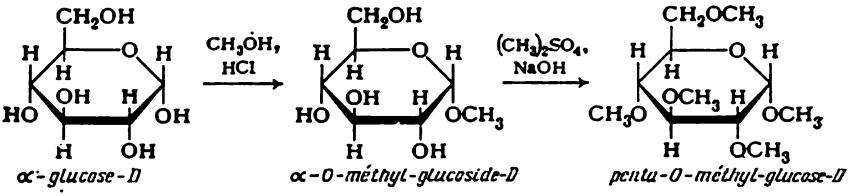
* Ce réactif est préparé en mélangeant du sulfate cuivrique en solution aqueuse avec du sel de Seignette en solution alcaline. On obtient une solution bleu foncé de tartrate de cuivre (sel complexe).

C=O qui réagit selon le mécanisme habituel avec une troisième molécule de phénylhydrazine :

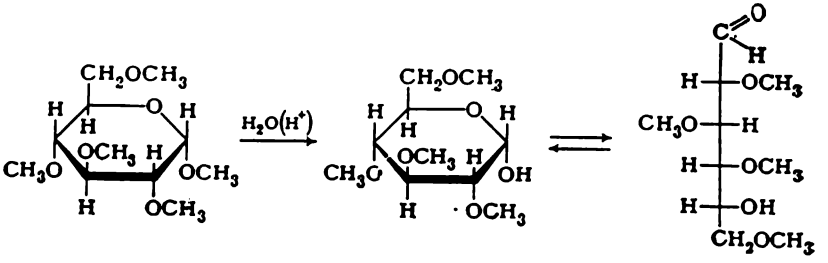


Les *osazones* ont l'aspect de cristaux jaunes dont la forme et le point de fusion varient selon le glucide qui est à l'origine de l'osazone, d'où l'intérêt que présentent les osazones pour l'identification des sucres. Le centre d'asymétrie le plus proche du carbonyle disparaît lors de la formation d'une osazone, c'est pourquoi le glucose et le mannose, par exemple, forment une même osazone.

5° *Alcoylation.* Soumis à l action d'alcoylants, le glucose donne des éthers dérivés de sa forme cyclique. Comme on l'a déjà signalé au paragraphe précédent, c'est l'hydroxyle glycosidique qui réagit le plus facilement :



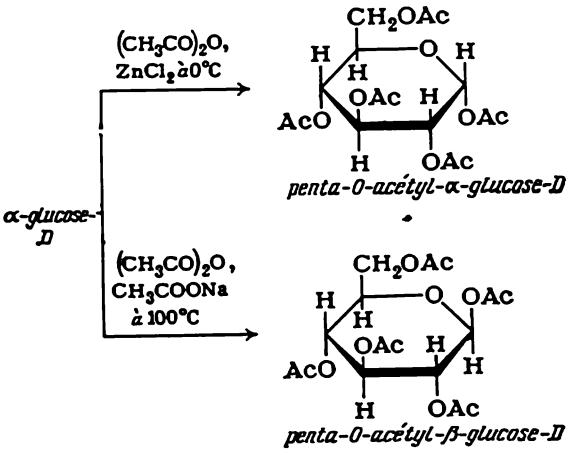
Un des méthyles du pentaméthylglucose (*celui qui est lié à l'hydroxyle glycosidique*) est facilement détachable par hydrolyse à l'aide d'acides dilués. Il en résulte le *tétraméthylglucose* :



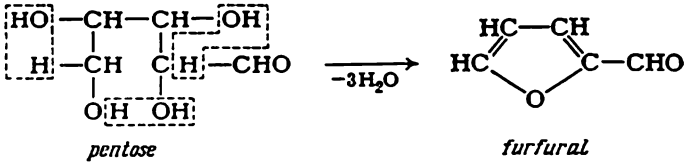
Son hydroxyle glycosidique étant libre, le tétraméthylglucose peut se convertir en forme non cyclique et, par conséquent, participer aux réactions propres au groupement aldéhyde (réduction, oxydation, fixation de HCN) et manifester de la mutarotation.

Le pentaméthylglucose ne se transforme pas en forme non cyclique et ne participe pas aux réactions mentionnées.

6° *Acylation.* Sous l'action d'acylants, les hydroxyles du glucose se transforment facilement en groupements ester. Tel est, par exemple, l'effet de l'anhydride acétique. Suivant les conditions de la réaction, on obtient soit les dérivés de la forme α, soit ceux de la forme β du glucose :



7° *Action des acides.* Les pentoses et les hexoses réagissent différemment à l'action des acides. Les pentoses, chauffés avec un acide minéral, perdent de l'eau en donnant le *furfural* :



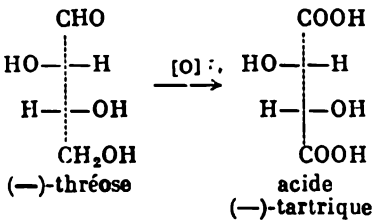
pentose *furfural*

Le furfural (furfurol, furol) est identifiable grâce à sa réaction colorée avec le phloroglucinol (trihydroxy-1,3,5 benzène), ce qui permet de différencier les pentoses et les hexoses, ces derniers réagissant avec les acides selon un mécanisme plus complexe.

8° *Fermentation alcoolique.* Cette réaction est caractéristique des hexoses. Elle se déroule en présence de catalyseurs biologiques : *enzymes.* La fermentation des hexoses conduit à l'alcool éthylique (v. § 68). Les pentoses ne sont pas fermentescibles.

§ 154. Stéréochimie des monosaccharides. Le fait de posséder plusieurs carbones asymétriques est à l'origine de l'existence d'un grand nombre de monosaccharides stéréoisomères. Ainsi, le glucose fait partie d'une grande famille composée de 16 aldohexoses $C_6H_{12}O_6$. L'arabinose est un des 8 aldopentoses stéréoisomères. Les aldotétroses se répartissent en deux couples diastéréoisomères : érythrose (—) et (+) et thréose (—) et (+).

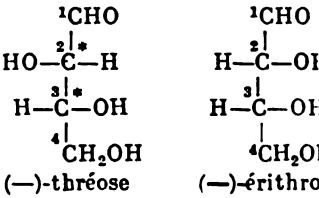
La configuration du (—)-thréose est déduite du fait de sa transformation en acide (—)-tartrique au cours de l'oxydation où seuls les groupes terminaux CHO et CH_2OH deviennent des carboxyles, la partie centrale de la molécule (atomes asymétriques avec leurs liaisons) demeurant intacte :



(—)-thréose — acide (—)-tartrique

Ce fait permet d'affirmer que la disposition stérique des substituants autour des carbones asymétriques du (—)-thréose est la même que pour l'acide (—)-tartrique dont la configuration est établie d'une façon certaine par le procédé radiographique.

Pour prouver la configuration du (—)-érythrose, on part du fait que lorsque les chaînes carbonées du (—)-thréose et du (—)-érythrose sont raccourcies d'un atome de carbone, ces substances donnent toutes les deux le même anhydride (+)-glycérique : cela veut dire que la configuration du carbone asymétrique « inférieur » est la même pour le (—)-thréose et le (—)-érythrose, les deux corps ne différant l'un de l'autre que par la configuration du carbone asymétrique « supérieur » qui disparaît lors de la dégradation en glycéraldéhyde. C'est ainsi que l'on obtient la formule de projection du (—)-érythrose :



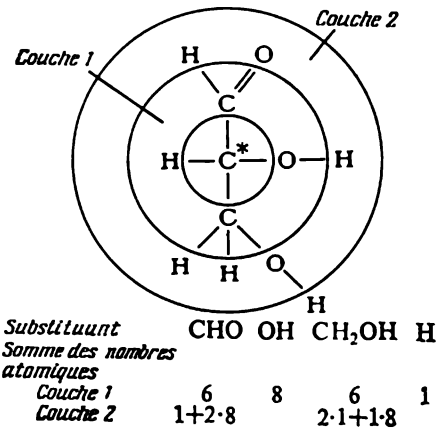
(—)-thréose (—)-érithrose

Les configurations des autres oses sont prouvées d'une façon analogue.

Nous nous sommes déjà servis des désignations D et L, mais il faut signaler que s'il s'agit de corps possédant plusieurs atomes asymétriques, L ou D ne correspondent plus qu'à un seul atome asymétrique « clé ». Le nom de glucose-D n'exprime donc que la position droite de l'hydroxyle porté par le carbone asymétrique inférieur (d'après la formule de projection). Quant à la configuration des trois autres carbones asymétriques du glucose-D, son nom ne renferme aucune indication à ce sujet.

Une autre façon de désigner la configuration du carbone asymétrique fut proposée au début des années 1950 par A. Térentiev. En 1956, R. Cahn, C. Ingold et V. Prelog firent des propositions analogues. Les deux systèmes décrivent non pas la formule de projection mais, directement, la structure spatiale, c'est-à-dire le modèle volumétrique de la molécule.

Dans le *système de Cahn-Ingold-Prelog* l'ordre de priorité des substituants est déterminé à partir du calcul des nombres atomiques des atomes que ces substituants renferment. Pour voir les règles de ce calcul, nous allons considérer la formule de l'aldéhyde glycérique représentée de cette façon :



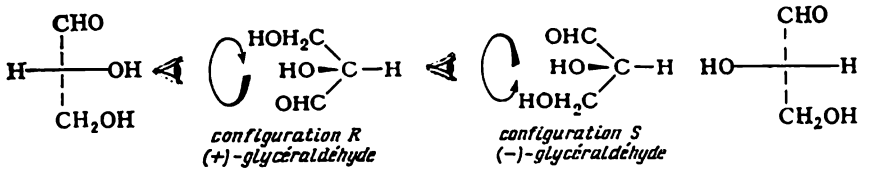
Substituant	CHO	OH	CH_2OH	H
Somme des nombres atomiques				
Couche 1	6	8	6	1
Couche 2	1+2·8		2·1+1·8	

Les nombres atomiques des atomes directement liés au centre d'asymétrie (ceux de la couche 1) indiquent que le groupe OH (le nombre atomique de l'oxygène est 8) est prioritaire dans cette couche, l'hydrogène occupant la dernière place. Les groupes CHO et CH_2OH ont chacun, dans la première couche, le même atome (carbone) à nombre atomique 6, c'est pourquoi, pour trouver le groupe prépondérant, il faut passer à la couche 2. La somme des nombres atomiques

dans la couche 2 est de 17 pour le groupe CHO (l'atome lié par une double liaison étant pris deux fois) et de 10 pour le groupe CH_2OH. Ainsi, l'ordre de priorité des substituants entourant le carbone asymétrique du glycéraldéhyde est le suivant:

$$OH > CHO > CH_2OH > H$$

Pour trouver la désignation stéréochimique d'après Cahn-Ingold-Prelog, on dispose le modèle de sorte que le substituant occupant la dernière place dans l'ordre de priorité soit le plus éloigné de l'observateur, les trois autres substituants formant la base du tétraèdre tournée vers l'observateur. Si la priorité va décroissant contre le sens des aiguilles d'une montre, la configuration est désignée par S (de *sinister*). Si la priorité décroît dans le sens opposé, on désigne la configuration par R (de *rectus*):



Le système-R,S a été pris pour base de la nomenclature stéréochimique adoptée en 1969 par la ommission de nomenclature de l'IUPAC.

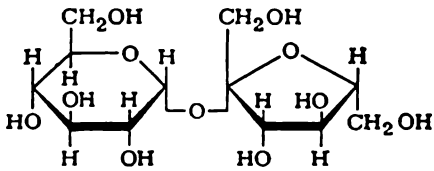
OLIGOSACCHARIDES (OLIGOHOLOSIDES)

§ 155. **Structure et propriétés.** On appelle *oligosaccharides* (*oligoholosides*) les composés formés d'un nombre restreint de résidus de monosaccharides (2 à 6).

Parmi les oligosaccharides ce sont les *disaccharides* (*diholosides*) qui présentent le plus d'intérêt. De structure variée, ils peuvent renfermer les résidus de monosaccharides différents, la liaison entre ces résidus passant par les groupes OH de différente nature. Les molécules de disaccharides comportent les formes cycliques de monosaccharides qui peuvent être pyraniques ou furaniques à hydroxyle glycosidique α ou β.

On distingue deux types de disaccharides suivant que la liaison est assurée par deux hydroxyles glycosidiques ou bien par un glycosidique et un alcoolique. Les disaccharides du premier type sont représentés par le *saccharose* (le sucre ordinaire) qui est formé des

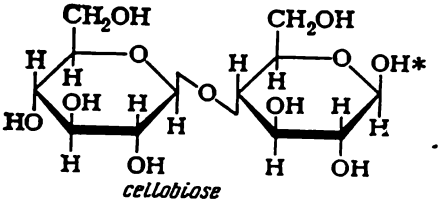
résidus de glucose et de fructose :



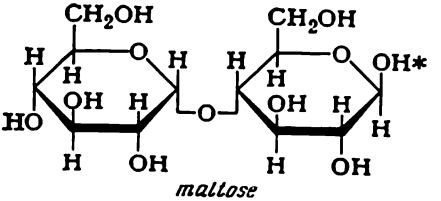
saccharose
(α-glucosido-β-fructoside)

Les disaccharides de ce type n'ont pas d'hydroxyles glycosidiques disponibles. Ils ne sont pas aptes à la transformation en forme aldéhydique tautomère et ne participent donc pas aux réactions propres à cette forme. Plus particulièrement, ces disaccharides du type « oside-oside » ne provoquent pas la réaction de miroir d'argent si caractéristique des monosaccharides et ne réduisent pas la liqueur de Fehling. C'est pour cela qu'on les appelle *disaccharides non réducteurs*. De tels disaccharides ne participent qu'aux réactions se déroulant par intervention d'hydroxyles (alcolylation, acylation).

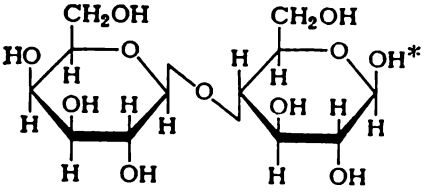
Parmi les disaccharides de l'autre type (« oside-ose » ou « réducteurs ») on trouve de très importants produits naturels : cellobiose, maltose, lactose. Le cellobiose et le maltose sont formés par les résidus de glucose et ne diffèrent l'un de l'autre que par la nature de la liaison réunissant les résidus de glucose : β-glycosidique dans le cellobiose et α-glycosidique dans le maltose. Le *lactose* (sucre de lait) renferme les résidus de glucose et de galactose :



cellobiose
[(β-glucosido)-4 glucose]



maltose
[(α-glucosido)-4 glucose]



lactose
[(β-galactosido)-4 glucose]

Tous les disaccharides de ce type possèdent un hydroxyle glycosidique libre (marqué d'un astérisque) : ils peuvent donc se convertir en forme aldéhydique, d'où leurs propriétés réductrices. Les disaccharides réducteurs présentent les mêmes réactions chimiques que les monosaccharides, produisent des dérivés alcoylés ou acylés par l'intermédiaire de leurs hydroxyles, s'oxydent en acides monocarboxyliques (du type acide gluconique), donnent des osazones, manifestent la réaction de miroir d'argent, dégagent l'oxyde cuivreux de la liqueur de Fehling.

La faculté de se transformer en oses par hydrolyse acide ou fermentative est une propriété commune à tous les disaccharides (de même qu'aux oligo et polysaccharides en général). L'hydrolyse du saccharose s'accompagne de l'inversion du signe de rotation optique : le saccharose dextrogyre donne un mélange lévogyre de glucose et de fructose (on parle dans ce cas de l'*inversion* du sucre).

Le *saccharose*, le plus important disaccharide, est largement répandu dans la nature. C'est le nom chimique du sucre ordinaire, appelé aussi *sucre de canne* ou *de betterave*. On le tire de la canne à sucre, plante des pays tropicaux (île de Cuba, autres pays de l'Amérique Centrale), ou encore de la betterave sucrière renfermant 12 à 15 % de saccharose.

Le saccharose est extrait de la betterave découpée en « cossettes » par action de l'eau chaude dans les appareils appelés diffuseurs. La solution obtenue est traitée à la chaux pour précipiter les impuretés, tandis que l'excès d'hydroxyde de calcium, partiellement dissous, est précipité par du gaz carbonique. Après élimination des impuretés précipitées la solution est soumise à l'évaporation sous vide pour donner du sucre brut cristallisé. Une nouvelle épuration permet d'obtenir du sucre raffiné (purifié). Suivant les conditions de la cristallisation, ce sucre peut avoir soit l'aspect de petits cristaux, soit celui de « pains » compacts que l'on casse ou scie en morceaux. Les morceaux de sucre « rapidement soluble » sont préparés par pressage du sucre en poudre.

POLYSACCHARIDES (POLYHOLOSIDES)

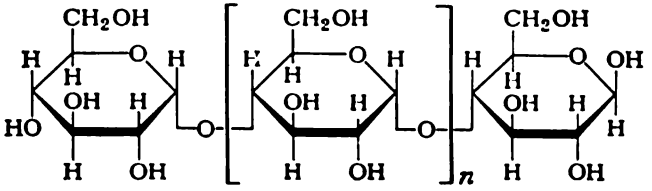
Les molécules de polysaccharides peuvent être cosidérées comme des produits de condensation d'un nombre élevé de molécules d'oses. La composition des polysaccharides s'exprime par $(C_6H_{10}O_5)_n$ où n est de l'ordre de plusieurs centaines et même de plusieurs milliers. Leurs représentants les plus importants sont l'amidon et la cellulose.

§ 156. **Amidon.** L'*amidon* se forme par photosynthèse dans les plantes, s'accumulant dans les racines, tubercules et graines. Les grains de riz, de blé, de seigle et d'autres graminées en renferment 60 à 80 %. Il y en a 15 à 20 % dans les tubercules de pommes de terre. Dans le règne animal, le rôle de «glucide de réserve» est rempli par un autre polysaccharide, proche de l'amidon, le *glycogène*, qui s'accumule principalement dans le foie.

Chacun connaît cette matière blanche composée de petits granules qu'est l'amidon. L'amidon est insoluble dans l'eau froide. Introduit dans de l'eau chaude, il gonfle et se dissout peu à peu. Sa solution visqueuse ainsi formée se transforme en se refroidissant en une pâte gélatineuse : *empois d'amidon.*

L'amidon est un mélange de deux polysaccharides : amylopectine et amylose. L'*amylose* pur, corps cristallin, est isolable par un traitement spécial à l'aide de solvants. Il ne forme pas d'empois avec l'eau, donne une coloration bleu foncé caractéristique avec l'iode. C'est l'*amylopectine* qui est responsable de la formation de l'empois d'amidon ; l'iode ne la colore que faiblement en violet.

L'amylose et l'amylopectine sont constitués par des résidus de glucose unis entre eux au moyen de liaisons α-glycosidiques ; mais la *forme de leurs molécules* n'est pas la même, l'amylose est un polysaccharide *linéaire* composé de plusieurs milliers d'unités glucose, réunies par une liaison α-glycosidique. Schématiquement, la structure de l'amylose est la suivante :



D'après les résultats de l'analyse structurale aux rayons X, la molécule d'amylose est roulée en spirale. L'intérieur de cette spirale, canal d'un diamètre de quelque 0,5 nm, peut abriter des molécules de dimensions appropriées, de façon à former des composés d'insertion (v. § 115). La combinaison de l'amylose avec l'iode, de teinte bleue (v. ci-dessus), est précisément l'exemple d'un tel composé.

A la différence de l'amylose, la molécule d'amylopectine possède une structure ramifiée, d'une forme quasi sphérique. Sa masse moléculaire déterminée par des procédés physiques est de l'ordre de 10^6. Le degré de polymérisation est donc d'environ 6 000.

Applications de l'amidon. L'hydrolyse fermentative de l'amidon est utilisée par l'industrie pour fabriquer de l'alcool éthylique à partir de céréales ou de pommes de terre (v. § 68). On commence par dissocier l'amidon en glucose, ce dernier étant ensuite soumis à la fermentation.

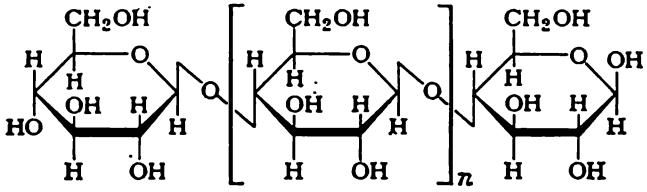
Par un choix judicieux de levures et en variant les conditions de la fermentation, on peut également obtenir du butanol et de l'acétone, ainsi que des acides : lactique, citrique, gluconique, etc.

Hydrolysé par action d'acides, l'amidon fournit du glucose soit sous forme d'un produit cristallisé pur, soit sous celle de *mélasse* (sirop coloré qui ne cristallise pas).

C'est en tant qu'aliment que l'amidon présente le plus grand intérêt : il est la principale source des glucides dans l'alimentation de l'homme, étant consommé avec le pain, les pommes de terre, les gruaux divers. Outre cela, l'amidon pur est utilisé par l'industrie alimentaire dans la production de confiseries, de plats préfabriqués, de saucissons. On l'emploie en quantités considérables pour apprêter les tissus, encoller le papier et le carton, fabriquer de la colle de dextrine.

En chimie analytique, l'amidon est utilisé comme indicateur pour titrage iodométrique. Dans ce dernier cas il vaut mieux se servir de l'amylose pur : ses solutions ne s'épaississent pas et la coloration par l'iode est plus intense.

§ 157. Cellulose. La *cellulose* est un polysaccharide formé de motifs glucose. Sa structure rappelle celle de l'amylose, mais à la différence de celui-ci, dans la cellulose les résidus de glucose sont unis par des liaisons β-glycosidiques et non α-glycosidiques, comme c'est le cas de l'amylose :



La masse moléculaire de la cellulose est très élevée, de l'ordre de 500 000, elle peut atteindre quelques millions. Dans la formule ci-dessus n peut donc égaler des dizaines de milliers.

La cellulose est le principal constituant des plantes dont elle forme les parois cellulaires. Ainsi, les fibres de coton (le coton hydrophile vendu en pharmacie) en renferment près de 98 %. La cellulose ne fond pas. Elle ne passe pas non plus à l'état gazeux : chauffée vers 350 °C, elle se décompose par carbonisation. La cellulose est insoluble dans l'eau et dans la plupart des autres solvants, minéraux ou organiques.

Le fait de ne pas se dissoudre dans l'eau est assez inhabituel pour une substance disposant de trois hydroxyles par six carbones. On connaît bien la bonne hydrosolubilité des composés polyhydroxylés. L'insolubilité de la cellulose s'explique par le fait que ses fibres

sont une sorte de « faisceaux » de molécules filiformes parallèles, unies par une multitude de liaisons hydrogène résultant de l'interaction des hydroxyles. Le solvant est incapable de pénétrer à l'intérieur d'un tel faisceau et les molécules restent donc attachées les unes aux autres.

La cellulose peut être dissoute dans la liqueur de Schweitzer, solution d'hydroxyde de cuivre dans l'ammoniaque concentrée. Elle est également soluble dans les acides (sulfurique, phosphorique) concentrés ou dans une solution concentrée de chlorure de zinc, mais là on observe une hydrolyse partielle qui s'accompagne d'une diminution de la masse moléculaire.

Les propriétés chimiques de la cellulose sont avant tout déterminées par la présence d'hydroxyles. L'action du sodium métallique conduit à l'*alcoolate trisodique de la cellulose* $[C_6H_7O_2(ONa)_3]_n$. L'action des solutions aqueuses concentrées d'alcalis produit la *mercerisation* : une formation partielle d'alcoolates cellulosiques qui conduit au gonflement des fibres, de telles fibres acceptent plus facilement les colorants. Lorsque la macromolécule de cellulose est oxydée, il y apparaît un certain nombre de carbonyles et carboxyles. Cette molécule se décompose sous l'effet des oxydants forts. Les hydroxyles de la cellulose peuvent être alcoylés ou acylés, donnant des éthers ou des esters.

Application de la cellulose. L'homme utilise la cellulose depuis des temps reculés. Ce fut d'abord le bois qu'on employa en tant que combustible et matériau de construction ; vint ensuite le tour des fibres de coton, de lin, etc., qui servirent de matières premières textiles.

Les premiers procédés industriels de traitement chimique de la cellulose doivent leur apparition au développement de la production du papier.

Le *papier* n'est autre chose qu'une fine couche de fibres cellulosiques pressées et collées pour assurer une bonne résistance mécanique et une surface lisse où l'encre ne ferait pas de taches.

Primitivement, le papier fut fait avec des matières végétales fournissant les fibres nécessaires par simple traitement mécanique : tiges de riz (papier de riz), de coton. On se servait également de chiffons. Mais, avec l'accroissement de la publication des livres et des journaux, ces sources de matières premières devinrent tout à fait insuffisantes. Une immense quantité de papier est consommée pour l'impression des journaux, sans qu'on ait besoin, dans ce cas, d'un papier de bonne qualité (blanc, résistant, durable). On eut donc l'idée d'ajouter à la pâte à papier du bois broyé, sachant qu'il contient près de 50 % de cellulose. Un tel papier est peu résistant et jaunit rapidement, surtout à la lumière.

Pour améliorer la qualité de ce bois ajouté à la pâte, on a essayé de le traiter chimiquement pour en tirer une cellulose plus ou moins

pure débarrassée des substances qui l'accompagnent habituellement : lignine, résines. Plusieurs procédés ont été proposés, dont nous retiendrons celui au bisulfite.

Dans le *procédé au bisulfite* on fait « cuire » le bois en copeaux sous pression avec une solution de bisulfite de calcium. Les substances autres que la cellulose se dissolvent et la cellulose débarrassée des impuretés est séparée par filtrage de la *lessive sulfitique*, cette dernière étant considérée comme un déchet de la papeterie. Mais elle constitue en même temps une matière première pour la fabrication de l'alcool éthylique (alcool d'hydrolyse, v. § 68), car cette lessive renferme, à côté d'autres substances, des monosaccharides fermentescibles.

La cellulose n'est pas utilisée que pour la production du papier ; elle peut être soumise à des transformations chimiques ultérieures. Ses éthers et esters ont la plus grande valeur pratique. Les *nitrates de cellulose* (*nitrocelluloses*) sont obtenus par action du mélange sulfonitrique. Ils sont tous inflammables et explosifs. Le nombre maximal de résidus d'acide nitrique que l'on peut introduire dans chaque motif glucose de la cellulose est égal à 3 :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{HNO_3} [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$$

D'après cette formule, le *trinitrate de cellulose* (*trinitrocellulose*), produit d'estérification totale, devrait contenir 14,1 % d'azote. Pratiquemment, le produit obtenu en renferme un peu moins : 12,5 à 13,5 %, son nom technique est *pyroxyline* (ou *pyroxyle*). Le pyroxyle est gélatinisé par traitement à l'éther, formant une masse compacte après évaporation du solvant. Coupée en menus morceaux, cette masse donne la *poudre sans fumée*.

La composition du produit de nitration renfermant près de 10 % d'azote est celle du dinitrate de cellulose ; dans l'industrie on l'appelle *colloxyline*. En faisant agir un mélange d'alcool et d'éther sur la colloxyline, on prépare une solution visqueuse utilisée en médecine sous le nom de *collodion*. Une telle solution, additionnée de camphre (0,4 partie de camphre par 1 partie de colloxyline), donne, après évaporation du solvant, une feuille transparente et flexible ; *celluloïd*. Historiquement, ce fut la première matière plastique, préparée vers 1870. Ce matériau thermoplastique se montra commode pour fabriquer des objets d'usage courant (joujoux, mercerie). Son rôle est particulièrement important en ce qui concerne la production de la pellicule cinématographique et des vernis nitrocellulosiques. Un grave défaut du celluloïd est son inflammabilité. Aujourd'hui, le celluloïd est graduellement remplacé par d'autres matières, et notamment par les *acétates de cellulose* (*acétylcelluloses*).

En soumettant la cellulose à l'action d'un mélange d'aldéhyde acétique, d'acide acétique et d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc (ces deux derniers servant de catalyseurs), on aboutit au *triacétate de cellulose* (acétate primaire) :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$$

Une acétylation incomplète de la cellulose ou une hydrolyse partielle du triacétate conduisent à l'acétate secondaire (2,4 à 2,7 acétyles par motif). Les acétylcelluloses servent à préparer des vernis, une pellicule cinématographique ininflammable, ainsi que des fibres d'acétate.

L'examen microscopique des principales fibres naturelles : celles de coton, de laine et de soie, laisse voir une différence remarquable entre les deux premières et la soie. Les fibres de coton et de laine sont « laineuses », couvertes de poils courts. La fibre de soie est plus lisse, d'où l'éclat et le caractère serré des tissus de soie.

S'en étant aperçu, on avait depuis longtemps cherché à obtenir une soie artificielle en essayant de modifier la structure de la surface des fibres cellulosiques.

Pour obtenir une fibre à partir du triacétate de cellulose, on dissout ce dernier dans un mélange d'acétone et d'éthanol (ou bien dans un mélange d'alcool et de benzène), cette solution étant ensuite mise dans un récipient à petits orifices (filière), d'où elle sort sous pression (formage du filament). Les jets très minces sortant de la filière se solidifient par évaporation du solvant (*filage à sec*) en filaments extrêmement fins qui sont ensuite tordus donnant un fil plus gros que l'on peut utiliser pour le tissage : la rayonne à l'acétate. Cette fibre artificielle présente certains avantages comparée aux autres soies artificielles, telle la rayonne viscose (v. plus loin). Sa production croît d'année en année.

Il est évident que le principe général, sur lequel la fabrication des fibres d'acétate est basée (dissolution suivie du formage du filament), peut être réalisé de diverses façons, en variant, par exemple, les conditions de la préparation des solutions de cellulose. Ainsi, dans le *procédé à la viscose* qui est également d'un grand intérêt industriel, la cellulose soumise à l'action du sulfure de carbone et d'un alcali, forme une combinaison hydrosoluble :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{CS_2;\ NaOH} \left[C_6H_7O_2\left(O-C\begin{matrix}S\\ \diagdown SNa\end{matrix}\right)_3\right]_n$$

Le composé formé est le sel sodique de l'ester de l'acide dithiocarbonique (xanthogénique) et de la cellulose. La solution aqueuse (ou, plus exactement, alcaline) de *xanthogénate de cellulose* (c'est ce qu'on appelle *viscose*) est injectée à travers des filières dans le bain

de filage contenant de l'acide sulfurique (*filage humide*). L'acide détache les groupes xanthogénate en régénérant la cellulose qui forme un filament lisse : *rayonne viscose.*

La même fibre, mais un peu plus grosse et coupée en petits morceaux, fournit le « fil coupé », dont on fait des tissus qui remplacent le coton.

Si, au lieu de passer par des filières, la viscose est injectée à travers d'étroites fentes, elle donne de la *cellophane*, pellicule cellulosique transparente.

Il a également été proposé de préparer une fibre artificielle à partir des solutions de cellulose dans la liqueur de Schweitzer. Cette *rayonne au cuivre* est d'une bonne qualité, mais trop coûteuse.

Les éthers de cellulose ont aussi trouvé des applications industrielles. La *méthylcellulose* se prépare en traitant la cellulose par un alcali et, ensuite, par le chlorure de méthyle (sous pression) :

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n \xrightarrow{NaOH;\ CH_3Cl} [C_6H_7O_2(OH)(OCH_3)_2]_n$$

La méthylcellulose acquiert une certaine solubilité dans l'eau. On l'emploie surtout comme épaississant (en remplacement de l'amidon) dans l'industrie textile, celle de produits cosmétiques et alimentaire.

Un procédé analogue permet d'obtenir l'*éthylcellulose* qui est utilisée pour la fabrication de pellicules résistantes au gel.

Les fibres artificielles à base de cellulose occupent aujourd'hui une place remarquable parmi les différentes matières textiles.

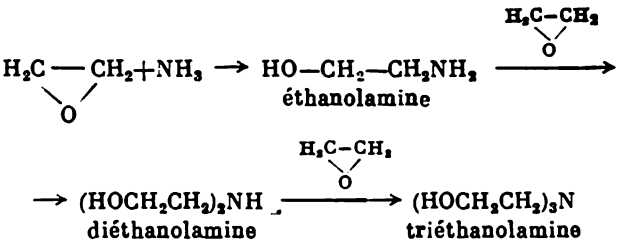
CHAPITRE XX

AMINOALCOOLS ET AMINOACIDES

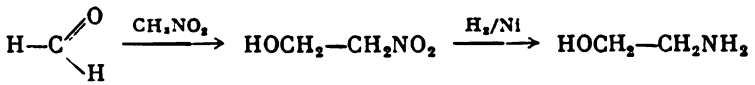
Les composés dont la molécule renferme à la fois des groupes amine et hydroxyle, sont appelés *aminoalcools*; ceux qui portent des fonctions amine et carboxyle sont dénommés *acides aminés* ou *aminoacides*.

AMINOALCOOLS ET AMINOPHÉNOLS

§ 158. Aminoalcools (hydroxyamines). Cette classe de composés organiques est avant tout représentée par les *éthanolamines* industriellement préparées de l'ammoniac et de l'oxyde d'éthylène:



Les alcools nitrés obtenus par condensation de composés nitrés avec des aldéhydes et cétones (v. § 122) conduisent par réduction à des aminoalcools:



Les éthanolamines sont des liquides à haut point d'ébullition, miscibles à l'eau en toutes proportions. On les emploie comme solvants. La présence du groupe amine confère à tous ces composés des propriétés basiques. La réaction de la triéthanolamine avec un acide conduit à un sel:

$$(HOCH_2CH_2)_3N + H_2S \rightarrow (HOCH_2CH_2)_3N \cdot H_2S$$

Ce sel de l'acide sulfhydrique est décomposé par chauffage. On utilise ce procédé pour débarrasser divers gaz industriels du sulfure

d'hydrogène, ce dernier pouvant servir, après séparation, de matière première pour la production de l'acide sulfurique, tandis que la triéthanolamine régénérée est recyclée. De la même manière, la triéthanolamine peut fixer le dioxyde de carbone et le cyanure d'hydrogène, ce qui est également utilisé pour l'épuration de gaz.

La condensation de l'éthanolamine avec des acides carboxyliques supérieurs conduit aux *éthanolamides*:

$$C_{17}H_{35}COOH + H_2NCH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{} C_{17}H_{35}CONH{-}CH_2CH_2OH$$

Ce sont des constituants des détergents non ioniques.

L'échange des hydroxyles de la diéthanolamine avec un halogène conduit à l'analogue nitreux de l'ypérite $(ClCH_2CH_2)_2NH$ qui est un liquide très toxique. Les composés de ce type ont attiré l'attention des chercheurs en tant que médicaments utilisables, en perspective, pour traiter les tumeurs malignes.

L'aminoalcool *choline* est un agent physiologique de très grande valeur. Sa structure est celle d'une base ammonium quaternaire:

$$[HOCH_2CH_2{-}N(CH_3)_3]^+[OH]^-$$

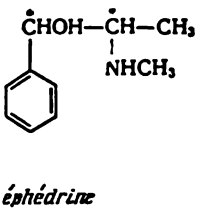
La choline entre dans la composition des phosphatides (v. § 112). La choline de synthèse s'emploie dans l'élevage pour complémenter les aliments du bétail en raison de sa faculté de participer à la régulation du métabolisme.

Sa déshydratation conduit à une amine insaturée très toxique, la *neurine*:

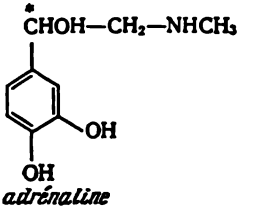
$$[CH_2{=}CH{-}N(CH_3)_3]^+[OH]^-$$

Cette réaction a notamment lieu lors de la putréfaction des protéines.

Certains aminoalcools dérivés du benzène (groupes amine et hydroxyle portés par une chaîne latérale) sont aussi des agents physiologiques importants, telle l'*éphédrine* (lévogyre) contenue dans certaines plantes et employée en qualité d'excitant du système nerveux central et de vasoconstricteur (rétrécissant les vaisseaux). La molécule d'éphédrine renferme deux carbones asymétriques différents, ce qui donne lieu à quatre (2^2) isomères stériques. C'est l'isomère lévogyre qui se rencontre à l'état naturel:



éphédrine

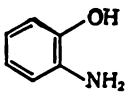


adrénaline

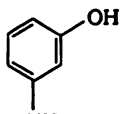
L'*adrénaline* joue le rôle d'hormone régulatrice d'importants processus biologiques dans l'organisme des animaux et de l'homme (métabolisme des glucides, activité cardiaque). Sa structure, proche de celle de l'éphédrine, se caractérise par la présence d'hydroxyles dans le noyau.

L'adrénaline naturelle est lévogyre. Il est intéressant de noter que son antipode dextrogyre est 15 fois moins actif en tant qu'agent physiologique.

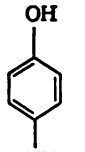
§ 159. **Aminophénols.** Les *aminophénols* sont des composés aromatiques dérivés du benzène qui portent un hydroxyle et un groupe amine dans leur noyau. Le plus simple aminophénol présente trois formes isomères :



amino-1,2 (ou o-amino) phénol
F = 174 °C



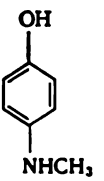
amino-1,3 (ou m-amino) phénol
F = 123 °C



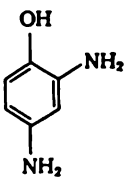
amino-1,4 (ou p-amino) phénol
F = 184 °C

Les *ortho* et *para*-aminophénols s'obtiennent par réduction des nitrophénols correspondants que l'on prépare facilement, à leur tour, par nitration du phénol. La synthèse du *m*-aminophénol est plus complexe.

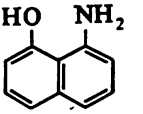
Les aminophénols possèdent deux groupes donneurs d'électrons dont l'effet fait croître la densité électronique du noyau, d'où sa réactivité accrue. Très facilement oxydables, les aminophénols peuvent servir de réducteurs pour de nombreuses substances. Ainsi, l'argent métallique est dégagé par leur action de ses sels, ce qui vaut aux aminophénols leur application en qualité de révélateurs photographiques. Dans ce cas on utilise, par exemple, le *métol* (*méthyl-4 aminophénol*) ou l'*amidol* (*diamino-2,4 phénol*) :



métol

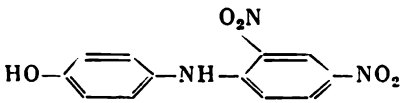


amidol



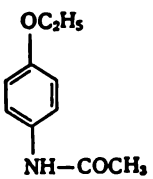
amino-1 naphtol-8

Des composés plus complexes du même type servent de colorants ou de semi-produits pour leur synthèse. Cela concerne notamment les dérivés de la série du naphtalène. En plus de groupes amines et hydroxyles, ces composés renferment souvent des groupes nitrés et sulfoniques, par exemple:

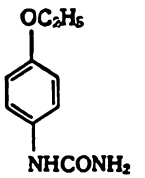


Jaune solide dispersé 2K
(colorant pour acétate et polyamide)

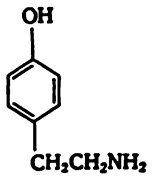
Certains dérivés de phénols, portant un groupe amine à la fois dans le noyau et dans la chaîne latérale, possèdent un effet physiologique. On trouve parmi ces dérivés: la *phénacétine*, analgésique et antipyrétique; la *dulcine*, substance obtenue par synthèse, 500 fois environ plus douce que le sucre (d'après sa structure, c'est un dérivé de l'urée); la *tyramine*, substance toxique de l'ergot de seigle qui est un parasite des graminées (seigle, blé):



phénacétine



dulcine



tyramine

ACIDES AMINÉS

§ 160. **Propriétés physiques. Préparation.** On appelle *acides aminés* (*aminoacides*) les composés possédant à la fois un groupe amine et un carboxyle. Suivant la disposition réciproque des deux fonctions, il y a des acides α-, β- ou γ-aminés. Les plus simples aminoacides n'ont qu'un groupe amine et un carboxyle: ce sont les *acides monoaminomonocarboxyliques*. Mais il y a aussi des aminoacides à deux groupes amine et un carboxyle (*acides diaminocarboxyliques*) ou à un groupe amine et deux carboxyles (*acides aminodicarboxyliques*), etc.

Les noms de ces acides sont formés d'après le même principe que nous avons déjà maintes fois rencontré: le nom de l'acide carboxylique correspondant est précédé du préfixe *amino*. Les plus importants acides aminés possèdent des *noms triviaux*, largement usités.

En voilà quelques exemples:

$H_2N-CH_2-CH_2-COOH$ — acide β-aminopropionique, acide amino-2 propanoïque

$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acide α-amino β-phénylpropionique (phénylalanine)

$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ — acide α-aminosuccinique (acide aspargique)

$CH_3-CH(H_3C)-CH(NH_2)-COOH$ — acide α-aminoisovalérique (valine)

La présence simultanée d'un groupe acide et d'un groupe basique dans la molécule d'aminoacides conduit à la neutralisation intramoléculaire. Il est donc plus juste de représenter les aminoacides sous forme de *sels internes* du type

$$H_3\overset{+}{N}-CH_2-C(=O)-O^-$$

Leurs propriétés physiques en sont empreintes: tout comme les sels minéraux, les acides aminés sont des corps cristallins solubles dans l'eau et peu solubles dans les solvants organiques. Ils fondent à des températures élevées en se décomposant le plus souvent. Les acides aminés ne peuvent passer à l'état gazeux.

Vu l'importance des aminoacides, il existe un grand nombre de procédés variés assurant leur synthèse.

1° Echange de l'halogène des acides halogénés avec un groupe amine sous l'effet d'un excès d'ammoniac (procédé élaboré par Emile Fischer à la limite du XIX^e et du XX^e siècle)

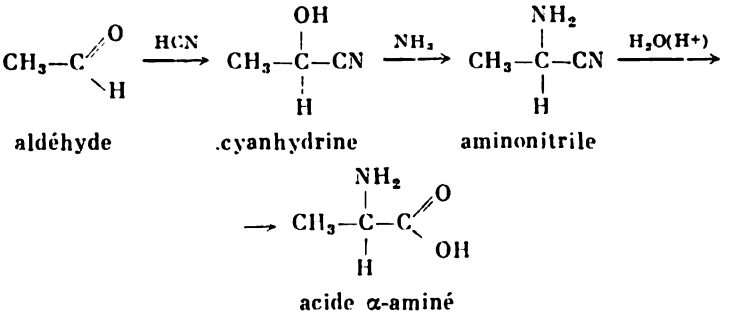
$$ClCH_2-COOH + 3NH_3 \rightarrow H_2N-CH_2-COONH_4 + NH_4Cl$$

Ce procédé permet d'obtenir tout aminoacide voulu en partant de l'acide halogéné correspondant.

La plus grande difficulté inhérente à ce procédé ne réside pas dans le déroulement de la réaction : c'est la séparation de l'aminoacide formé du produit secondaire, chlorure d'ammonium, qui pose le plus de problèmes. Actuellement, l'épuration est effectuée le plus souvent à l'aide de résines échangeuses d'ions.

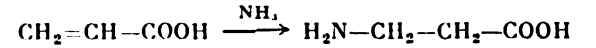
2° En faisant agir le cyanure d'ammonium (qui se comporte comme un mélange d'acide cyanhydrique et d'ammoniac $NH_4CN \rightleftharpoons NH_3 + HCN$) sur les aldéhydes ou les cétones, on arrive aux acides α-aminés (*synthèse de Zélinski*). La réaction s'effectue via

cyanhydrine qui s'hydrolyse en acide aminé:



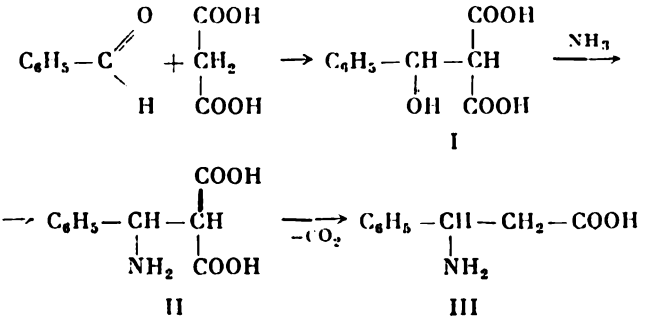
aldéhyde — cyanhydrine — aminonitrile — acide α-aminé

3° Addition de l'ammoniac sur les acides α,β-insaturés: formation d'acides β-aminés:



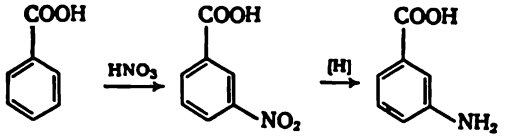
Cet ordre de l'addition (qui n'obéit pas à la règle de Markovnikov) est prédéterminé par la polarisation de la double liaison sous l'effet du carboxyle (v. § 98).

4° L'action des aldéhydes et de l'ammoniac sur l'acide malonique (*synthèse des acides* β-*aminés d'après Rodionov*):



Le premier stade de cette réaction est une condensation du type aldolique, où la composante méthylénique est représentée par l'acide malonique avec ses hydrogènes mobiles du groupe CH_2. L'hydroxyle du produit de condensation (I) est remplacé par un groupe amine sous l'action de l'ammoniac (cf. procédé 2, synthèse des acides α-aminés d'après Zélinski) et l'intermédiaire (II) formé est décarboxylé.

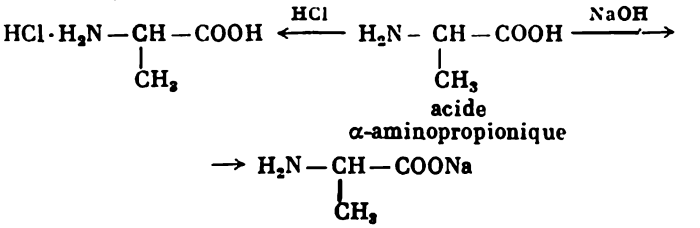
5° Réduction des acides nitrés. C'est le plus important procédé de synthèse des aminoacides aromatiques:



Les procédés décrits ci-dessus ne sont qu'une petite fraction des voies variées proposées pour la synthèse des acides aminés.

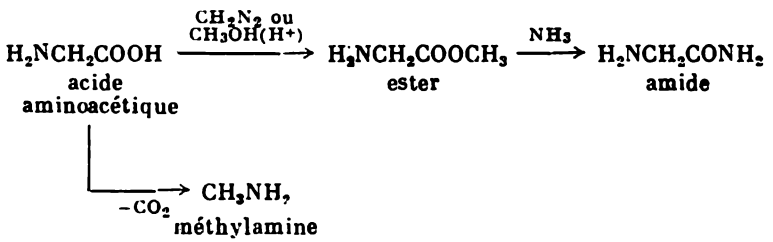
§ 161. **Propriétés chimiques des aminoacides.** Les propriétés des acides aminés, comme celles des autres composés à fonctions hétérogènes, sont en première approximation, la somme des propriétés de leurs fonctions.

Le caractère original des acides aminés est avant tout le résultat de la présence de deux fonctions de natures chimiques opposées: groupe amine à propriétés basiques et groupe carboxyle à propriétés acides. Pareillement à certains corps minéraux, comme les hydroxydes d'aluminium ou de zinc, les acides aminés sont des *corps amphotères*, acides et bases à la fois. Le caractère amphotère des acides aminés leur permet de former des sels avec les acides aussi bien qu'avec les bases:

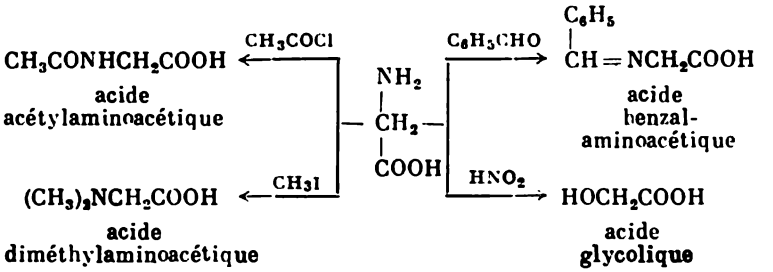


Leurs autres réactions peuvent s'effectuer par l'intervention soit de l'une, soit de l'autre de leurs fonctions. Ces réactions étant identiques à celles des amines ou des acides, on peut ne pas les considérer en détail. Il suffit de mentionner quelques réactions types: celles de l'*acide aminoacétique* (*glycine*).

Réactions du carboxyle:

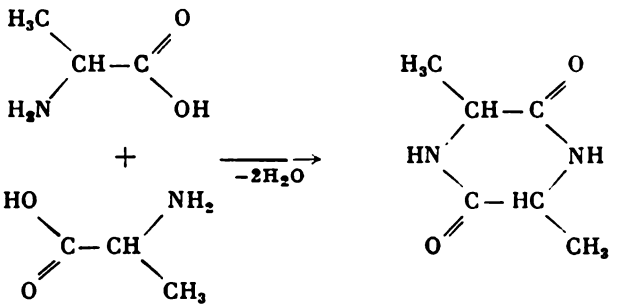


Réactions du groupe amine :



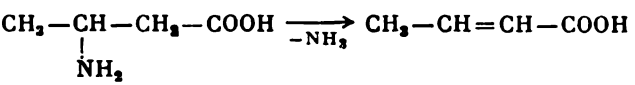
Ainsi que dans le cas des autres hétérofonctionnels, les propriétés des aminoacides subissent l'influence de la disposition réciproque du groupe amine et du carboxyle : c'est, par exemple, leur comportement vis-à-vis du chauffage qui varie ainsi.

Les acides α-aminés forment par chauffage des amides cycliques constitués par deux molécules d'α-aminoacide. Ces composés sont appelés *dicétopipérazines* :



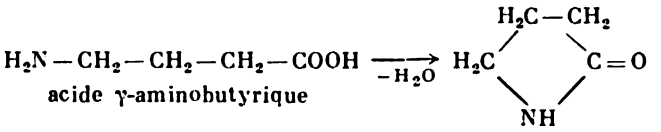
acide α-aminopropionique — diméthyl-2,5 dicéto-3,6 pipérazine

Les acides β-aminés perdent, plus facilement que les autres, une molécule d'ammoniac en devenant des acides insaturés :



acide β-aminobutyrique — acide crotonique

Les acides γ-aminés forment des amides cycliques internes, dits *lactames*:



acide γ-aminobutyrique

lactame de l'acide γ-aminobutyrique

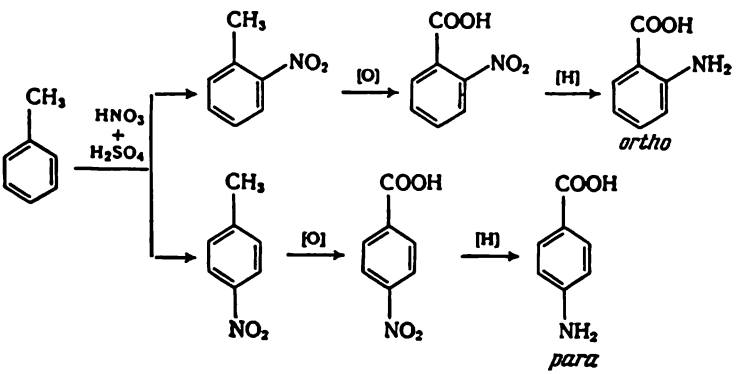
Le comportement des acides α, β et γ-aminés vis-à-vis du chauffage présente certains traits communs avec les hydroxyacides correspondants (v. § 141).

§ 162. Termes principaux des aminoacides. Parmi les aminoacides ce sont les acides α-aminés qui présentent le plus grand intérêt. Ils constituent les motifs monomères des molécules protéiques (v. § 173). On en reparlera d'une manière plus approfondie dans le *Chapitre XXII*. Ici nous ne mentionnerons que le plus simple des α-aminoacides: l'*acide α-aminoacétique* $H_2N—CH_2—COOH$ que l'on appelle aussi *glycocolle* ou *glycine*.

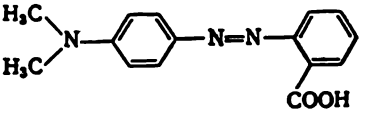
Comme tous les acides aminés, le glycocolle est un corps cristallin incolore, soluble dans l'eau. Il est préparé par synthèse à partir de l'acide chloracétique et de l'ammoniac.

Les acides aminés dont les fonctions sont portées par un noyau benzénique ou naphtalénique, sont d'importants semi-produits pour la synthèse de colorants et de médicaments.

Acides aminobenzoïques. Les acides *o-aminobenzoïque* (*anthranilique*) et *p-aminobenzoïque* sont les plus importants des trois isomères existants. Ils sont synthétisés à partir du toluène qui est transformé par nitration en un mélange de nitrotoluènes *ortho* et *para* oxydés par la suite en acides *ortho* et *para-nitrobenzoïques*, ces derniers donnant finalement par réduction les acides aminobenzoïques:

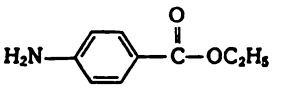


L'acide anthranilique fournit un colorant azoïque, le *rouge de méthyle* :

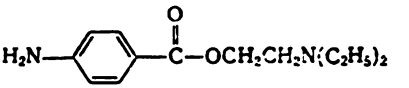


Ce composé est utilisé comme indicateur : rouge en milieu acide, il vire au jaune en milieu neutre ou alcalin.

Parmi les dérivés de l'acide *p*-aminobenzoïque on trouve d'importants produits médicamenteux :



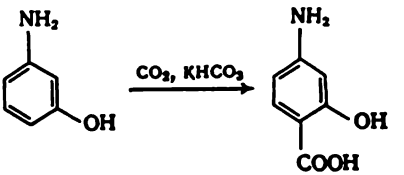
anesthésine ou éthoforme
(p-aminobenzoate d'éthyle)



procaïne ou novocaïne
(ester de l'acide p-aminobenzoïque et de l'alcool diéthylaminoéthylique)

Les deux produits sont des anesthésiques locaux, succédanés de la cocaïne (alcaloïde naturel), actuellement abandonnée à cause d'une accoutumance de l'organisme.

L'*acide p-aminosalicylique* (*P.A.S.*) s'est révélé être un bon médicament antituberculeux. On le prépare du *m*-aminophénol et du dioxyde de carbone (la réaction est analogue à la synthèse de l'acide salicylique, v. § 143) :



QUATRIÈME PARTIE

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

CHAPITRE XXI

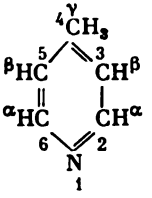
HÉTÉROCYCLES HEXAGONAUX ET PENTAGONAUX. ALCALOÏDES

On appelle *hétérocycles* les composés cycliques dont l'anneau comporte des atomes autres que le carbone (dits *hétéroatomes*).

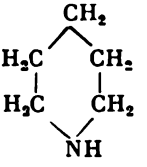
§ 163. Classification et caractères généraux. Ces composés sont classés suivant la nature de l'hétéroatome qu'ils renferment, étant ensuite subdivisés d'après le nombre d'hétéroatomes, le nombre de chaînons du cycle et certains autres caractères.

On attache la plus grande importance aux composés hétérocycliques dans lesquels les atomes N, O ou S font partie d'un cycle penta ou hexagonal. Leur structure peut être analogue à celle des cycloparaffines, mais ce sont les hétérocycles formellement non saturés, analogues des composés aromatiques, qui présentent le plus d'intérêt.

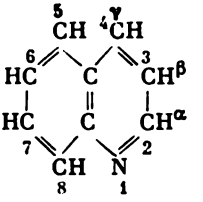
On verra ci-dessous les formules des principaux noyaux hétérocycliques, accompagnées de leurs noms. On peut se rendre compte du fait que la numérotation débute toujours par l'hétéroatome. Pour les composés relativement simples on a également recours à un autre procédé : la position des atomes est désignée par des lettres grecques : α pour ceux qui voisinent avec l'hétéroatome, β et γ pour ceux qui se trouvent plus loin :



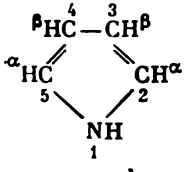
pyridine



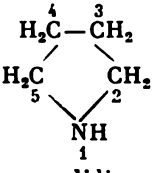
pipéridine



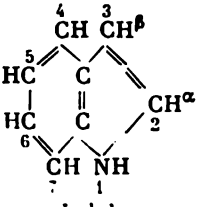
quinoléine



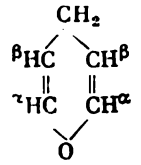
pyrrole



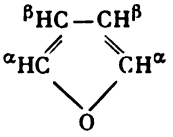
pyrrolidine



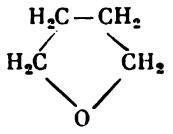
indole



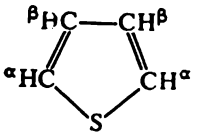
pyranne



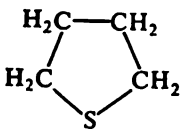
furanne



tétrahydrofuranne



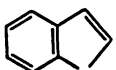
thiophène



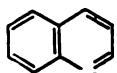
thiophane

Normalement, on représente les noyaux hétérocycliques par des formules schématisées, pareilles à celles qu'on utilise pour les composés aromatiques:

furanne



indole



quinoléine

Comme les hydrocarbures, les composés hétérocycliques servent de produits de base pour obtenir une multitude de dérivés variés à divers substituants dans la molécule. Ainsi, il existe des composés hétérocycliques halogénés et hydroxylés, aldéhydes et cétones, acides carboxyliques et sulfoniques, dérivés nitrés, amines, etc. Leurs propriétés sont, en gros, semblables à celles des composés acycliques ou carbocycliques analogues. Cela facilite notablement l'étude des composés hétérocycliques qui se réduit ainsi, sous beaucoup de rapports, à une révision des choses déjà connues. On attirera donc l'attention du lecteur plutôt sur les différences que sur les propriétés similaires.

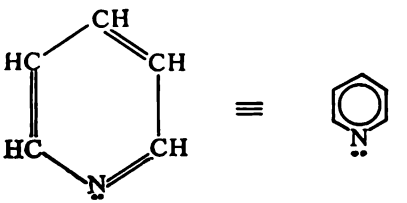
L'originalité des composés hétérocycliques consiste en ce que leur noyau possède des particularités qui déterminent souvent et dans une mesure considérable les propriétés du composé entier.

Ces derniers temps, la chimie des composés hétérocycliques connaît un développement relativement rapide, ce qui tient au fait que cette classe de composés chimiques englobe des produits naturels importants, certains médicaments précieux, des colorants ainsi

que d'autres substances de grand intérêt pratique. On consacre des livres en plusieurs volumes à la description des hétérocycles. Dans le cadre de notre cours nous ne pouvons que donner un aperçu sommaire des notions fondamentales de ce vaste domaine.

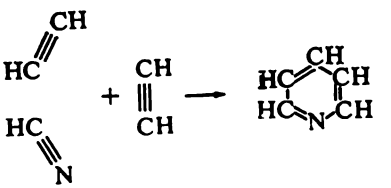
HÉTÉROCYCLES HEXAGONAUX À UN SEUL HÉTÉROATOME

§ 164. Pyridine et ses dérivés. On peut considérer la *pyridine* comme un analogue du benzène qui serait obtenu en remplaçant un des groupes CH par un atome d'azote :



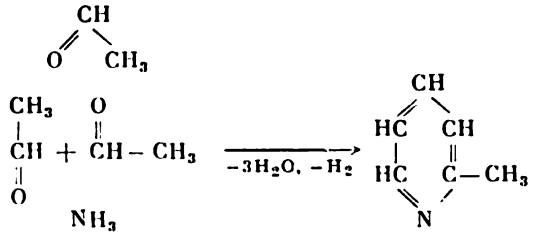
Cette formule de la pyridine fait apparaître trois doubles liaisons, mais, en réalité, six électrons π de ces doubles liaisons forment un sextet aromatique. La pyridine manifeste donc des propriétés aromatiques semblables à celles du benzène : elle résiste à l'oxydation, intervient dans la substitution électrophile. C'est un liquide bouillant à 115 °C, d'une odeur caractéristique désagréable, miscible à l'eau en toutes proportions. La pyridine et ses proches homologues se trouvent dans le goudron de houille, d'où ils sont extraits par des procédés industriels. Ils sont aussi préparables par synthèse.

La structure de la pyridine est très bien illustrée par sa synthèse à partir de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique :



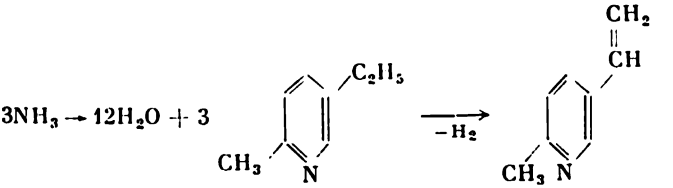
D'après Tchitchibabine, la condensation d'un aldéhyde avec l'ammoniac peut conduire à des homologues de la pyridine (synthèse industrielle). C'est ainsi que l'*α-méthylpyridine* a été préparée de

l'acétaldéhyde :



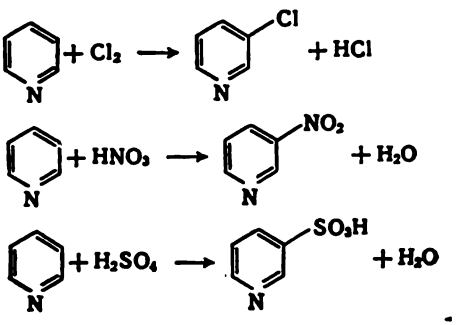
α-méthylpyridine
(α-picoline)

L'industrie se sert du même procédé pour préparer la *méthyl-2 éthyl-5 pyridine*, déshydrogénée en *méthyl-2 vinyl-5 pyridine*, monomère qui donne du précieux caoutchouc synthétique par copolymérisation avec le butadiène :

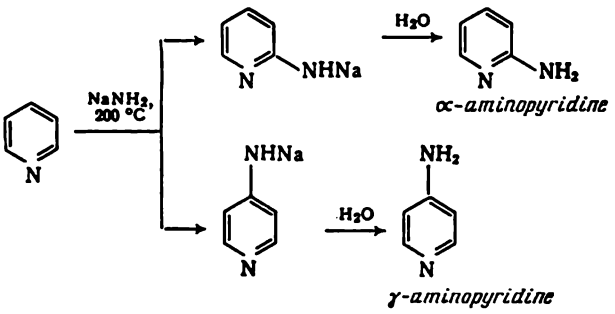


Ainsi que les amines, la pyridine manifeste les propriétés d'une base, ce qui s'explique par la présence d'une paire électronique libre sur l'atome d'azote. Mais la pyridine est une base moins forte que les amines aliphatiques, car la paire électronique libre de son azote est conjuguée avec le système d'électrons π du noyau pyridique.

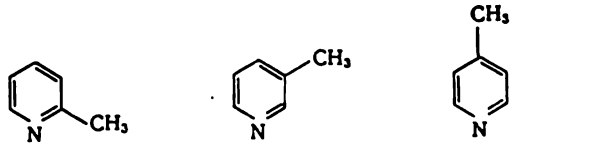
Propriétés chimiques. La présence du sextet aromatique fait que les propriétés du noyau pyridique ressemblent, sous beaucoup de rapports, à celles du benzène. Comme le benzène, la pyridine intervient dans les *réactions de substitution électrophile*. Elle est halogénée, nitrée et sulfonée. L'azote du noyau pyridique joue dans ce cas le rôle d'orienteur *méta* qui rend la substitution électrophile plus difficile que dans le cas du benzène :



Les atomes 2, 4 et 6 (en α et en γ) disposent d'un nombre réduit d'électrons et peuvent donc participer aux réactions de substitution nucléophile, telle l'amination directe de la pyridine (*réaction de Tchitchibabine*, 1914) par l'amidure de sodium ou de potassium par chauffage dans un solvant hydrocarbure inerte (kérosène, xylène):



Les homologues monosubstitués de la pyridine peuvent avoir trois formes isomères, analogues aux isomères *ortho*, *méta* et *para* de la série benzénique, par exemple:



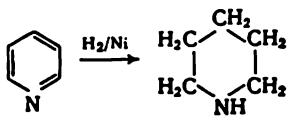
Le comportement des homologues de la pyridine vis-à-vis des oxydants est à peu près le même que celui des hydrocarbures benzéniques: seule la chaîne latérale est atteinte, donnant un carboxyle (v. plus bas).

Le noyau pyridique est apte à recevoir des substituants divers: halogènes, hydroxyles, groupes nitrés, sulfonés et amines. Les propriétés des composés issus de ces réactions dépendent sensiblement de la position du substituant sur le noyau pyridique. En règle générale, les pyridines β-substituées ressemblent le plus aux composés aromatiques correspondants. Ainsi, l'halogène de la *β-chloropyridine* manifeste une réactivité réduite, ce qui est également caractéristique du chlorobenzène.

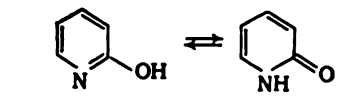
Les propriétés des dérivés α- et γ-substitués de la pyridine sont autres. Dans le cas des α- et γ-chloropyridines l'halogène est plus

mobile, de même que chez les *o*- et *p*-nitrochlorobenzènes. Cela se comprend, car l'effet mésomère d'un substituant est particulièrement ressenti en *ortho* et *para* du noyau aromatique. Dans la pyridine, ce sont les positions α et γ qui subissent l'influence de l'azote du cycle. Cet hétéroatome se comporte en orienteur du second type.

L'hydrogénation catalytique de la pyridine conduit à la *pipéridine* dont la structure et les propriétés sont celles d'une amine secondaire :

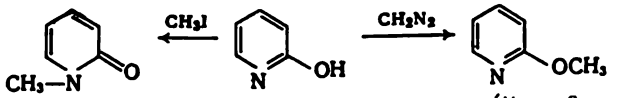


Les α- et γ-*aminopyridines*, de même que les *hydroxypyridines*, présentent des propriétés particulières. Elles se comportent en tautomères, par exemple :



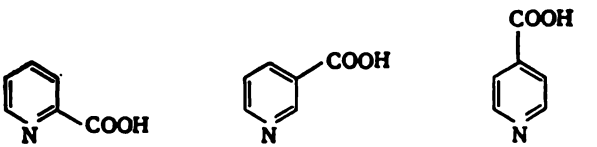
α-hydroxypyridine *α-pyridone*

Cela est prouvé par le fait que leurs transformations chimiques conduisent aussi bien aux dérivés de la forme hydroxypyridique qu'à ceux de la forme pyridique :



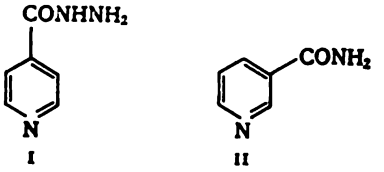
N-méthylpyridone-2 *hydroxy-2 pyridine* *méthoxy-2 pyridine*

Les *acides pyridinecarboxyliques* ont fait l'objet de nombreuses études :



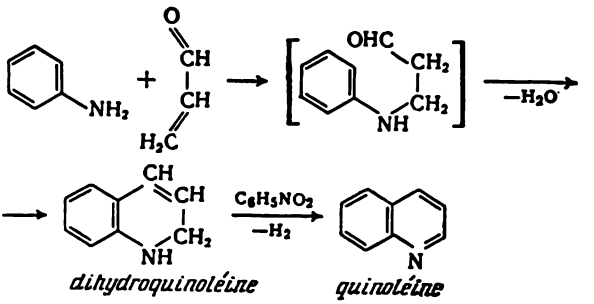
acide α-pyridinecarboxylique (picolique) *acide β-pyridinecarboxylique (nicotinique)* *acide γ-pyridinecarboxylique (isonicotinique)*

L'*hydrazide de l'acide isonicotinique* (I) est utilisé sous le nom d'*isoniazide* en tant qu'antituberculeux. L'*amide de l'acide nicotinique* ou *vitamine* PP (II) est une substance dont la carence provoque la pellagre :



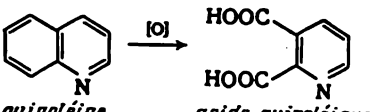
I II

§ 165. Quinoléine et ses dérivés. La *quinoléine* est un analogue hétérocyclique du naphtalène. On la tire du goudron de houille. Elle est également préparable par la *synthèse de Skraup* : chauffage d'un mélange d'aniline, de nitrobenzène, de glycérol et d'acide sulfurique. L'acide sulfurique déshydrate le glycérol en acroléine (v. § 87). L'acroléine s'additionne sur l'aniline, l'aldéhyde formé se condense, en perdant de l'eau, en *dihydroquinoléine* que l'action du nitrobenzène agissant comme oxydant transforme en quinoléine :



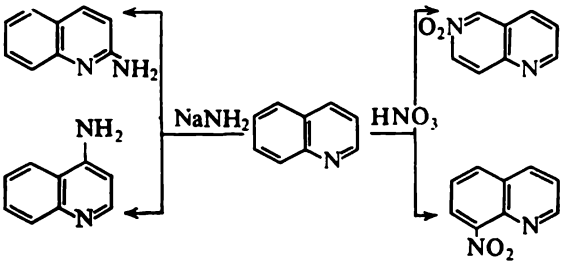
dihydroquinoléine *quinoléine*

La quinoléine est un liquide d'odeur désagréable, peu soluble dans l'eau. Par ses propriétés chimiques elle rappelle la pyridine : c'est aussi une base qui participe aux mêmes réactions que la pyridine. Mais chez la quinoléine la substitution électrophile s'effectue principalement sur le noyau benzénique, ce qui fait bien voir que la réactivité du noyau pyridique est plus faible que celle du noyau benzénique. Cela se voit aussi lors de l'oxydation de la quinoléine, oxydation qui détruit le noyau benzénique :

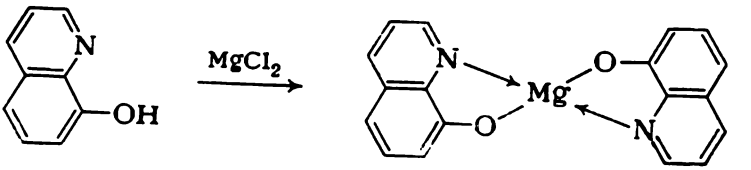


quinoléine *acide quinoléique*

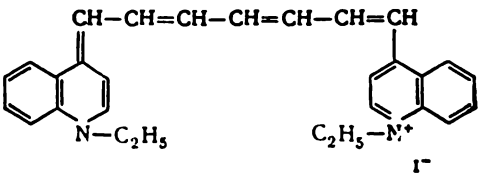
Dans les réactions de substitution nucléophile le substituant s'introduit dans le noyau pyridique. S'il s'agit d'une réaction de substitution électrophile, il se dirige, par contre, vers le noyau benzénique :



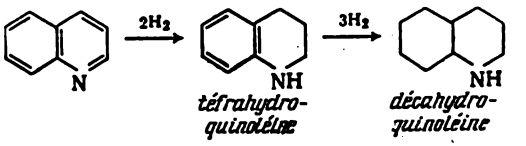
L'*hydroxy-8 quinoléine*, corps cristallin fondant à 75 °C, trouve une large application en tant que réactif de nombreux ions métalliques, avec lesquels elle forme des complexes chélatés :



Les colorants du groupe des *cyanines*, dérivés de la quinoléine, sont employés comme *sensibilisants* : substances qui confèrent au matériel photo une sensibilité accrue aux rayonnements à grandes ondes (rayons jaunes, rouges, infrarouges). Le représentant type de ces colorants est la *xénocyanine* :

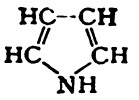


Comme la pyridine, la quinoléine se transforme par hydrogénation en composés saturés correspondants dont les propriétés chimiques sont tout à fait identiques à celles des amines aliphatiques ordinaires :

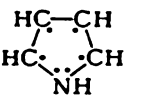


HÉTÉROCYCLES PENTAGONAUX À UN SEUL HÉTÉROATOME

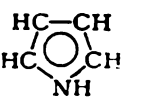
§ 166. Structure et caractères généraux. Le *pyrrole*, le *furanne* et le *thiophène* sont les plus simples hétérocycles pentagonaux. Ils manifestent tous des propriétés aromatiques. La cause en est la même que chez le benzène (existence d'un sextet d'électrons mobiles), mais la formation de ce sextet est différente. Chaque carbone fournit un électron ; le doublet libre de l'hétéroatome complète le sextet. La structure du pyrrole (I) peut donc être exprimée par les formules ci-après (II et III) :



I



II

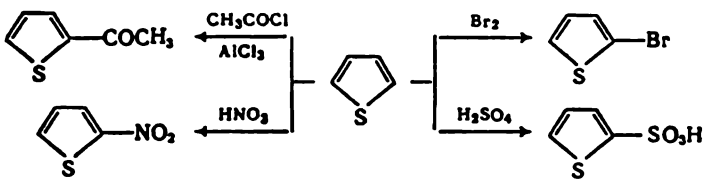


III

Les deux électrons provenant de l'azote pyrrolique n'ont plus les propriétés d'une paire électronique libre qui détermine la basicité des amines et de la pyridine : ici ce doublet intervient dans la formation du sextet électronique. La basicité de l'azote pyrrolique est donc à peu près nulle.

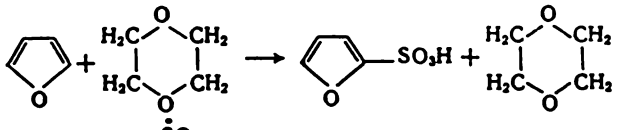
Tout de même, l'action d'acides minéraux forts « extrait » ce doublet de l'azote pyrrolique du sextet en transformant le pyrrole, privé de son aromaticité, en un composé insaturé instable qui, immédiatement, se polymérise. C'est ainsi que la résinification du pyrrole sous l'effet d'acides minéraux forts est expliquée. Le furanne se comporte d'une façon analogue. Par contre, le thiophène n'est pas détruit par les acides.

L'aromaticité des hétérocycles pentagonaux se manifeste dans leur aptitude aux réactions de substitution électrophile : halogénation, nitration, sulfonation, alcoylation et acylation d'après Friedel-Crafts. Ces réactions sont le plus aisées dans le cas du thiophène, car il n'est pas détruit par les acides :

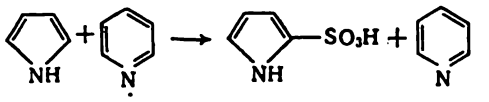


Les choses sont moins faciles en ce qui concerne le furanne et le pyrrole qui ne résistent pas aux acides. C'est pourquoi lorsqu'on veut, par exemple, sulfoner ces deux composés, le réactif utilisé (d'après Térentiev) est l'anhydride sulfurique sous forme de com-

plexe avec le dioxanne (réaction *1*) ou avec la pyridine (réaction *2*) :



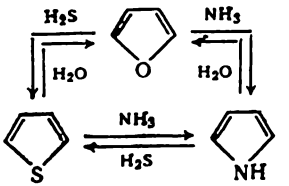
furanne *dioxanne-sulfotrioxyde* *acide furanne-α-sulfonique* *dioxanne*



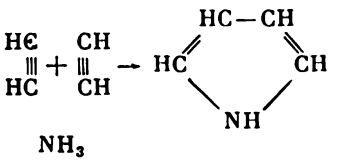
pyrrole *pyridine-sulfotrioxyde* *acide pyrrole-α-sulfonique* *pyridine*

Ces exemples montrent que les substituants sont introduits, de préférence, en position α des cycles pentagonaux.

La parenté des hétérocycles pentagonaux du pyrrole, du furanne et du thiophène se manifeste dans leurs transformations réciproques sur le catalyseur Al_2O_3 à 400-450 °C, dans un courant de H_2S, de NH_3 ou de H_2O respectivement (*réaction d'Iouriev*) :

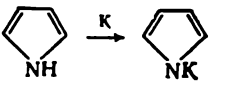


§ 167. Pyrrole et ses dérivés. Le *pyrrole* s'obtient du furanne par réaction d'Iouriev ou bien par condensation de l'acétylène avec l'ammoniac :

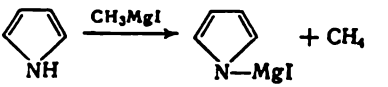


On connaît également nombre d'autres synthèses conduisant à des composés pyrroliques. Le pyrrole est un liquide mobile incolore, Eb = 130 °C, qui s'oxyde rapidement en brunissant au contact de l'air. Pour l'identifier, on utilise la propriété du pyrrole de colo-

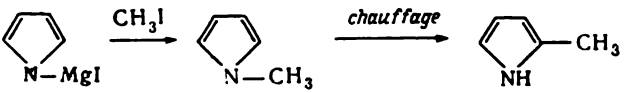
rer en rouge un copeau de pin impregné d'acide chlorhydrique. En plus de ses propriétés générales mentionnées plus haut, le pyrrole manifeste celles d'un acide très faible. Cela se traduit par l'aptitude de l'hydrogène porté par l'azote à être remplacé par un métal, par exemple, sous l'action du potassium :



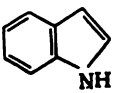
Une réaction analogue a lieu sous l'action des organomagnésiens :



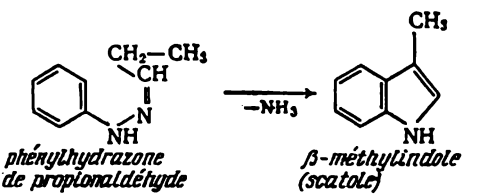
L'action des halogénures d'alcoyle sur le N-pyrrylpotassium ou sur les halogénures de N-pyrrylmagnésium conduit aux dérivés N-alcoylés du pyrrole qui se transforment sous l'effet du chauffage en dérivés C-alcoylés, par exemple :



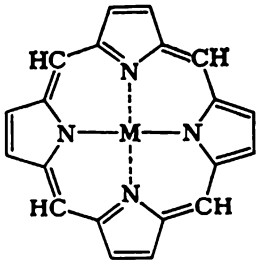
L'*indole* a la forme d'un système bicyclique condensé, constitué d'un noyau benzénique et d'un noyau pyrrolique :



Les composés de la série indolique sont préparables par un grand nombre de procédés, dont un des plus importants est la *synthèse de Fischer* qui part de phénylhydrazones d'aldéhydes et de cétones chauffées en présence de $ZnCl_2$ ou de $CuCl_2$:

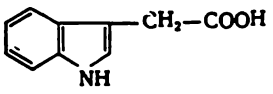


Les composés des séries pyrrolique et indolique sont fréquents dans la nature vivante. De nombreux produits synthétiques appartenant à ces séries manifestent une haute activité physiologique et sont utilisés comme médicaments, substances de croissance, etc. Ainsi, le noyau pyrrolique entre dans la composition de deux substances naturelles particulièrement importantes: ce sont la *chlorophylle*, pigment vert des végétaux, et l'*hémoglobine*, pigment rouge du sang. La première assure la photosynthèse; la seconde, les processus respiratoires de l'organisme animal. A la base des deux composés est une structure constituée de quatre noyaux pyrroliques, structure que l'on peut schématiser comme suit:



Les chaînes latérales de la molécule ne sont pas représentées. Le centre est occupé par un métal lié aux azotes pyrroliques: le magnésium dans la chlorophylle, le fer dans l'hémoglobine. Toute cette structure est, en outre, unie à une partie protéique, sans laquelle ni la chlorophylle ni l'hémoglobine ne pourraient remplir leurs fonctions biochimiques.

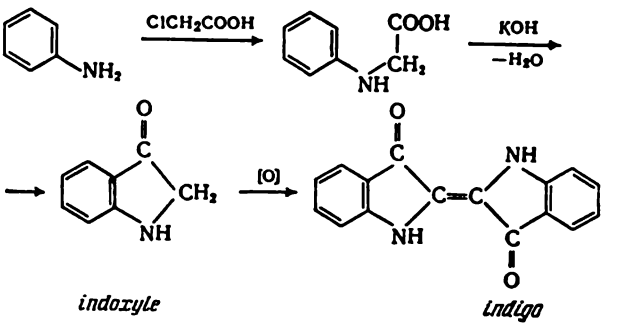
L'*acide indolylacétique* (*hétéroauxine*) a la faculté d'accélérer la croissance des végétaux, de favoriser le bouturage. Sa structure est la suivante:



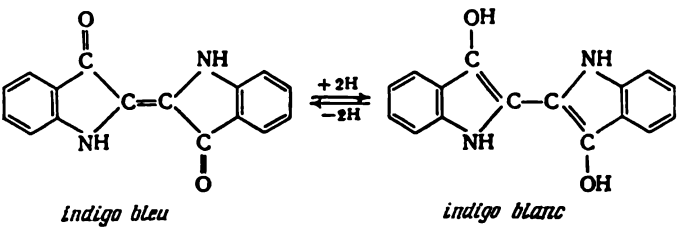
Le *tryptophane*, un des plus importants aminoacides protéiques (v. § 172), est un dérivé de l indole.

Le colorant *indigo* l'est également. Durant des siècles l'indigo fut tiré des plantes. Au XIX^{e} siècle, les travaux d'Adolf Baeyer qu'il effectua pendant de longues années aboutirent à l'établissement de la formule de l'indigo, ce qui rendit possible sa synthèse industrielle.

Un des procédés de synthèse utilise l'aniline et l'acide chloracétique :



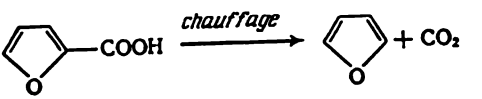
L'indigo ne peut être fixé directement sur un tissu, ce colorant étant absolument insoluble dans l'eau. On est donc obligé de le transformer préalablement en *indigo blanc* (*leucoindigo*) hydrosoluble, ce qui est fait par action de réducteurs faibles en milieu alcalin. Le tissu est impreigné de cette solution incolore et quelque temps après l'indigo bleu est régénéré sous l'effet oxydant de l'oxygène atmosphérique :



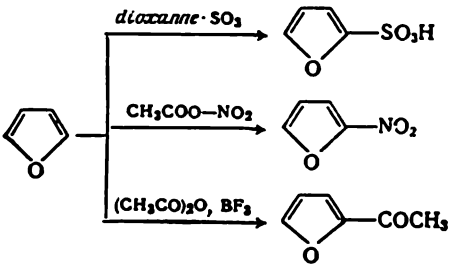
Un tel procédé de teinture est dit *à la cuve*. La production industrielle de l'indigo au XIX^e^ siècle fut une des premières grandes réalisations dues à la synthèse organique. Aujourd'hui, bien que la production de l'indigo synthétique se poursuive, ce colorant n'a plus son titre de « roi des teintures », car il existe maintenant d'autres colorants stables à belles teintes.

Le principe de la teinture à la cuve, utilisé pour l'indigo, l'est aussi pour les colorants à cuve modernes.

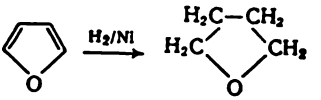
§ 168. Furanne et ses dérivés. On prépare le *furanne* par décarboxylation de l'acide pyromucique :



C'est un liquide incolore, mobile, bouillant à basse température (31 °C), qui s'oxyde et brunit à l'air. Le furanne est facilement détruit par les acides. Par conséquent, les réactions de substitution électrophile en série furannique sont effectuées de façon à protéger le noyau de l'effet destructeur des acides : la sulfonation est conduite à l'aide du dioxannesulfotrioxyde, la nitration est assurée par le nitrate d'acétyle et l'acylation est effectuée en présence de trifluorure de bore, catalyseur moins actif que le chlorure d'aluminium :



Le noyau furannique est très favorable aux réactions de substitution électrophile. La réactivité du furanne est comparable à celle du phénol. L'acide nitrique oxyde le furanne avec rupture du cycle. Son hydrogénation catalytique conduit au *tétrahydrofuranne*

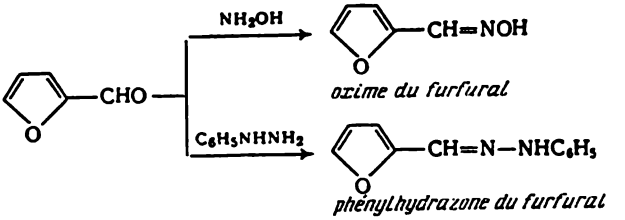


qui est un éther interne du butanediol-1,4. Comme tous les éthers, c'est un composé assez inerte sur le plan chimique. Il est un bon solvant.

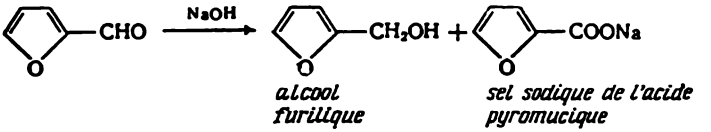
Le composé furannique le plus accessible, aldéhyde *furfural*, se forme par chauffage de pentoses avec des acides dilués (v. § 153). Les pentoses sont tirés des pentosanes, polysaccharides contenus en grandes quantités dans divers produits d'origine végétale : son, écales de tournesol, épis de maïs. La transformation industrielle de ces déchets agricoles, ainsi que de quelques autres, fournit beaucoup de furfural qu'on utilise dans la fabrication de polymères, dans quelques procédés de traitement du pétrole (en qualité de solvant), ainsi qu'en tant que produit de départ pour la synthèse d'autres composés de la série furannique.

Le furfural est un liquide incolore, Eb = 161 °C. L'odeur du pain provient des traces de furfural formé au cours de la panification à partir des pentoses de la farine. Le furfural s'oxyde facilement à l'air, devenant un liquide brun avant de se transformer en une ré-

sine noire. Il manifeste toutes les propriétés d'un aldéhyde : son oxime, sa phénylhydrazone, etc., sont facilement préparables :

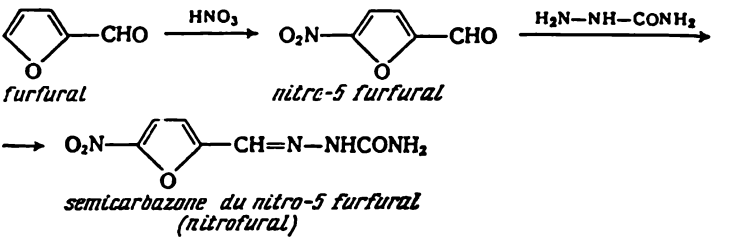


Le furfural participe à la réaction de Cannizzaro :



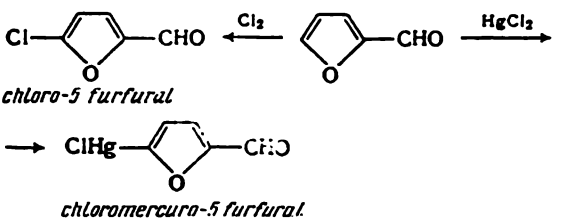
Réduit, le furfural donne l'*alcool furfurique*. Son oxydation conduit à l'*acide pyromucique*.

L'aromaticité du noyau furannique du furfural est à l'origine de son aptitude à la substitution électrophile. Ainsi, sa nitration a permis d'obtenir le *nitro-5 furfural* et, ensuite, sa semicarbazone :



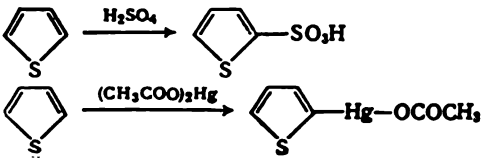
Le *nitrofural* ou *furacilline* (cristaux jaunes, F = 227 à 232 °C) s'utilise comme désinfectant externe et, aussi, comme médicament pour usage interne (traitement de la dysenterie).

La chloration et la mercuration du furfural sont aussi des exemples de réactions de substitution électrophile :



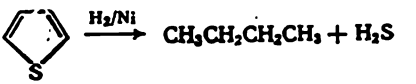
§ 169. Thiophène et ses dérivés. Le thiophène est le plus stable des hétérocycles pentagonaux considérés. Il résiste au contact de l'air, n'est pas détruit par les acides. C'est un composé aromatique type : on peut le chlorer, nitrer, en préparer des cétones d'après Friedel-Crafts.

Le point d'ébullition du thiophène est très proche de celui du benzène (84 et 80 °C respectivement). Il est donc difficile de séparer ces deux substances par distillation. On ne peut extraire le thiophène du benzène que par voie chimique, en mettant à profit le fait que le thiophène est plus facilement sulfoné et mercuré que le benzène :



L'histoire de la découverte du thiophène est curieuse. Le chimiste allemand connu Victor Meyer illustrait son cours par une réaction colorée qui était considérée à l'époque comme caractéristique du benzène. Un jour la réaction ne réussit pas. Voulant trouver la cause de cet échec, Meyer découvrit que la réaction colorée n'était déclenchée que par le benzène provenant du goudron de houille, alors que le benzène préparé par décarboxylation de l'acide benzoïque ne donnait pas de coloration. Meyer en vint à la conclusion que le benzène d'origine goudronneuse devait contenir une impureté provoquant l'apparition de la coloration. Par la suite Meyer réussit, effectivement, à isoler cette substance soufrée qu'il baptisa thiophène.

Les composés de la série thiophénique se rencontrent en quantités considérables dans certains pétroles. La présence de composés du soufre dans un pétrole est particulièrement indésirable : s'ils ne sont pas éliminés par un traitement approprié, le combustible obtenu d'un tel pétrole dégagera en brûlant du gaz sulfureux extrêmement corrosif. C'est pour cela que le pétrole est soumis au désoufrage. Un de tels procédés est basé sur les travaux de Zélinski : c'est l'hydrogénation catalytique (250 °C, 50 kgf/cm^2) des composés thiophéniques avec dégagement de soufre sous forme de sulfure d'hydrogène :

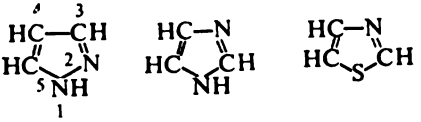


La teneur en composés sulfurés d'un pétrole peut atteindre des pourcentages élevés. Il serait donc très désirable d'utiliser ces composés au lieu de les détruire. L'élaboration de telles méthodes est en cours de réalisation.

HÉTÉROCYCLES À PLUSIEURS HÉTÉROATOMES ET ALCALOÏDES

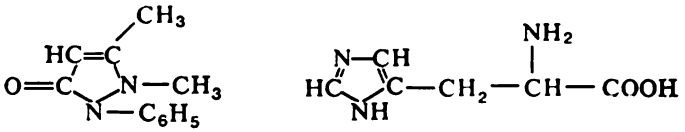
§ 170. Hétérocycles à plusieurs hétéroatomes. On trouve parmi les hétérocycles à plusieurs hétéroatomes des substances d'origine naturelle ayant une grande valeur pratique. Elles fournissent des médicaments, des colorants et certains autres produits de la synthèse organique. Les plus importants hétérocycles de ce type sont ceux qui renferment plusieurs atomes d'azote ou de l'azote combiné à d'autres hétéroatomes.

Le *pyrazole* et l'*imidazole* sont des hétérocycles pentagonaux à deux atomes d'azote. Isomères, ils diffèrent l'un de l'autre par la disposition de leurs hétéroatomes:



pyrazole *imidazole* *thiazole*

Le pyrazole et l'imidazole sont des corps cristallins (F = 70 et 90 °C respectivement), possédant les propriétés de base faibles. Ces deux corps manifestent de l'aromaticité. Ainsi, le pyrazole est très stable vis-à-vis des oxydants. Il participe aux réactions de substitution électrophile (nitration, sulfonation, bromation). Ces deux hétérocycles produisent certains dérivés importants, dont l'*antipyrine* (*phénazone*) qui est un antipyrétique et un analgésique, et l'*histidine*, un des aminoacides protéiques:



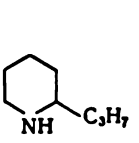
antipyrine *histidine*

Le *thiazole*, liquide bouillant à 117 °C, soluble dans l'eau, a les propriétés d'une base faible. On trouve son noyau dans la molécule de la vitamine B_1, de l'antibiotique pénicilline, du sulfamide norsulfazol (sulfathiazol).

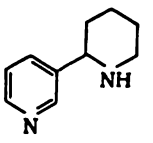
§ 171. Alcaloïdes. Les bases organiques contenues dans les végétaux sont nommées *alcaloïdes*. La nature chimique de la plupart des alcaloïdes est celle des composés hétérocycliques azotés. Ces substances sont très toxiques pour l'homme et les animaux, mais certaines d'entre elles administrées en doses adéquates s'emploient en thérapeutique.

Il existe beaucoup de réactions de groupement, permettant l'identification des alcaloïdes par précipitation ou coloration caractéristique. Ainsi, de nombreux alcaloïdes précipitent sous l'effet de l'acide phosphomolybdique, du tanin, de l'acide picrique, du ferrocyanure de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$.

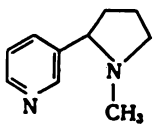
La *coniine*, un des plus simples alcaloïdes du point de vue de sa structure, est l'α-propylpipéridine (alcaloïde de la ciguë). Possédant un carbone asymétrique (C-2), la coniine existe à l'état naturel sous sa forme optiquement active (comme, d'ailleurs, tous les autres alcaloïdes). C'est un liquide qui bout à 166 °C. Elle manifeste une forte basicité et forme des sels avec les acides. C'est aussi un toxique puissant qui paralyse les nerfs respiratoires:



coniine



anabasine

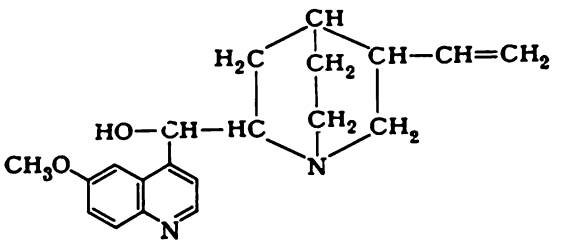


nicotine

L'*anabasine* est un autre dérivé de la pyridine. Elle fut isolée par le chimiste soviétique Alexandre Orékhov (1928) d'une plante de l'Asie centrale, *Anabasis aphylla*. Aujourd'hui, l'anabasine est produite industriellement pour être utilisée comme insecticide en agriculture.

La *nicotine* est un isomère de l'anabasine. C'est le principal alcaloïde du tabac, dans lequel il est contenu sous forme de citrate et de malate. C'est l'antipode lévogyre de la nicotine, plusieurs fois plus toxique que le dextrogyre, que l'on rencontre à l'état naturel: exemple intéressant qui illustre le fait que la structure spatiale des composés organiques n'est pas sans effet sur leur action physiologique. La nicotine extraite du tabac (liquide qui bout à 246 °C) est utilisée dans la lutte antiparasitaire. Elle est aussi très toxique pour l'homme, la dose mortelle étant de 40 mg environ.

La *quinine*, alcaloïde du quinquina, est un dérivé de la quinoléine:



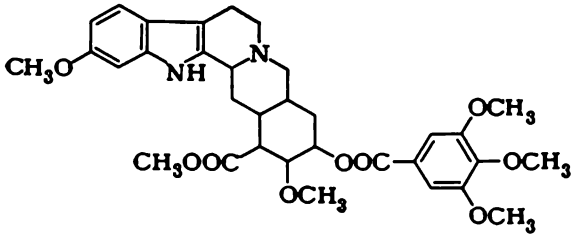
quinine

La quinine a été et est encore un antipaludéen efficace.

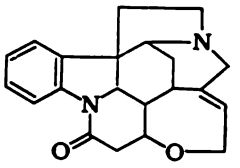
Les alcaloïdes dont on a parlé sont des plus simples. L'exemple de la *réserpine*, alcaloïde du *Rauwolfia serpentina*, permet de se rendre compte de la complexité que peuvent présenter les formules structurales d'alcaloïdes. La réserpine (isolée en 1952) fut la première préparation à l'aide de laquelle on réussit à abaisser la tension artérielle des hypertendus. On l'utilise aussi comme sédatif dans les troubles mentaux.

La *strychnine* possède également une structure complexe qui fut établie en 1946 par des méthodes chimiques et confirmée en 1950 par une étude radiographique. En 1954, le chimiste américain Robert Woodward réalisa la synthèse intégrale de la strychnine (30 étapes).

Les formules de la réserpine et de la strychnine ne sont pas données pour être retenues, mais tout simplement pour illustrer la complexité de leur structure :



réserpine



strychnine

Le nombre total des alcaloïdes connus à l'heure actuelle dépasse 1000. On est toujours en train d'extraire de nouveaux alcaloïdes des végétaux, de déterminer leur structure. Mais, malgré ces multiples travaux, on n'a encore pu, jusqu'à présent, s'entendre sur le rôle des alcaloïdes dans les végétaux.

CINQUIÈME PARTIE

SECTEURS PARTICULIERS DE LA CHIMIE ORGANIQUE

CHAPITRE XXII

QUELQUES NOTIONS DE LA CHIMIE BIOORGANIQUE

Le début du XIX^{e} siècle vit la chimie se scinder en deux sciences distinctes: *chimie minérale* et *chimie organique*, cette dernière étudiant les substances d'origine végétale et animale. Et bien que, par la suite, l'étude des *substances synthétiques*, n'existant pas à l'état naturel, prît une place considérable, les chimistes organiciens n'ont jamais abandonné l'étude des corps naturels. Au fur et à mesure du développement de la science, des problèmes de plus en plus complexes ont pu être abordés. Fin du XIX^{e}-début du XX^{e} siècle, ce fut l'étude de la *structure chimique* des corps d'origine végétale et animale, commençant par les plus simples et passant successivement à des plus complexes. Avec le temps, on se mit à étudier aussi les *phénomènes chimiques* se déroulant dans l'organisme vivant. C'est au point de jonction de la chimie et de la biologie qu'ont fait leur apparition deux nouvelles sciences: *biochimie* et, tout récemment, *chimie bioorganique*. Il n'est pas facile de délimiter nettement ces deux sciences. On peut tout simplement dire que si la biochimie est, à sa base, une branche de la biologie, se servant des méthodes chimiques pour étudier les phénomènes qui se manifestent dans les organismes vivants, la chimie bioorganique s'occupe principalement des fondements chimiques des processus vitaux. Là on rencontre les corps organiques les plus complexes dont l'étude demande l'emploi des méthodes les plus fines.

§ 172. Matières protéiques. Acides aminés protéiques. En parlant des acides aminés, nous avons déjà eu l'occasion de mentionner les *matières protéiques* (*protéines*): composés macromoléculaires formés de restes d'aminoacides. Il n'est aucun organisme vivant, végétal ou animal, où les protéines n'auraient à remplir des fonctions d'importance vitale. On connaît la définition d'Engels, selon laquelle la vie est un mode d'existence des corps protéiques. Bien que la connaissance des principes fondamentaux de la vie ait fait des progrès énormes, cette définition qui date du siècle dernier est toujours actuelle. En effet, partout où la vie se manifeste, on rencontre immanquablement des matières protéiques.

L'aspect extérieur et l'état physique des matières protéiques sont aussi variés que les fonctions qu'elles ont à remplir dans l'organisme. Le blanc d'œuf, les muscles, les éléments du squelette et des articulations, l'épiderme, les cheveux et le poil, les cornes, les sabots, tout cela sont des matières protéiques. Le sang renferme un certain nombre de protéines à l'état dissous, dont l'*hémoglobine* qui assure le transport de l'oxygène. Le lait contient de la *caséine*, ainsi qu'un grand nombre d'autres *protides* *. Les *enzymes* — catalyseurs des échanges dans les organismes vivants — sont des substances protéiques.

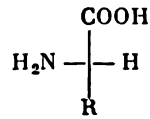
Les matières protéiques des végétaux n'assument pas de fonctions « structurales ». Les parois de la cellule végétale sont en cellulose qui appartient à la classe des polysaccharides; néanmoins, les protides végétaux ont un rôle très important, s'accumulant surtout dans les graines.

Les matières protéiques, bien que très diverses, possèdent certaines propriétés communes. Ainsi, leurs solutions sont toujours du type colloïdal. Une température élevée, l'action du rayonnement ultraviolet ou de l'émission radioactive, l'effet des acides, des bases, d'autres réactifs ont pour résultat certaines modifications des propriétés physiques et chimiques des matières protéiques: leur *dénaturation*. Les protéines dénaturées perdent leur activité biologique. Actuellement, on explique la dénaturation par des modifications de la conformation de la molécule protéique.

Les matières protéiques sont précipitées par les acides phosphotungstique, phosphomolybdique, picrique, trichloracétique, salicylique, ainsi que par les sels de nombreux métaux lourds. Les matières protéiques peuvent aussi manifester des réactions colorées. Des teintes spécifiques apparaissent, par exemple, lors de leur interaction avec les solutions alcalines de sels de cuivre (*réaction du biuret*).

Les matières protéiques sont principalement constituées par 20 acides aminés présentés dans le *Tableau 22*.

Tous les aminoacides protéiques, excepté l'acide α-aminoacétique qui en est le plus simple, portent dans leur molécule un carbone asymétrique. Dans les protéines, les aminoacides ont leur forme optiquement active. Quant à leur configuration, ils appartiennent tous à la série L, leur structure spatiale correspondant à cette formule de projection:



* *Protides*: nom générique (donné par décision de l'Union internationale de la Chimie, Cambridge, 1923) des substances organiques azotées: acides aminés, peptides, protéines simples et protéines conjuguées. (*N. du R.*)

Acides aminés protéiques

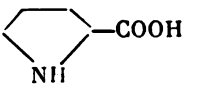
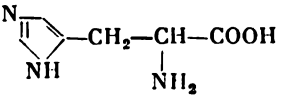
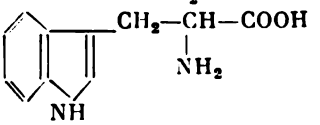
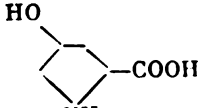
Formule	Nom	Désignation conventionnelle
Acides monoaminomonocarboxyliques		
Aliphatiques		
H_2N-CH_2-COOH	glycine (glycocolle)	Gly
$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	alanine	Ala
$(CH_3)_2CH-CH(NH_2)-COOH$	valine	Val
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	leucine	Leu
$C_2H_5-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$	isoleucine	Ileu
Aromatiques		
$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	phénylalanine	Phe
Hétérocycliques		
	proline	Pro
	histidine	His
	tryptophane	Try
Acides monoaminodicarboxyliques		
$HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	acide aspartique	Asp
$HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	acide glutamique	Glu
Acides diaminomonocarboxyliques		
$H_2N-(CH_2)_4-CH(NH_2)-COOH$	lysine	Lys
$HN=C(NH_2)-NH-(CH_2)_3-CH(NH_2)-COOH$	arginine	Arg
Acides hydroxyaminés		
n-$HO-C_6H_4-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	tyrosine	Tyr
	hydroxyproline	Hyp
$HO-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	sérine	Ser
$CH_3-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH$	thréonine	Thr

Tableau 22 (suite)

Formule	Nom	Désignation conventionnelle
Acides mercaptoaminés		
$CH_3S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	méthionine	Meth
$HS-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	cystéine	Cys
$S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ $\vert$ $S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	cystine	Cys — Cys (Cys — S — S — Cys)

§ 173. Structure des matières protéiques. La liaison entre les molécules d'aminoacides formant une matière protéique est du type amidique. On l'appelle dans ce cas *liaison peptidique*, alors que les composés amidiques formés de plusieurs molécules d'acides aminés sont dits *peptides*:

$-CO-NH-$ liaison peptidique

$$H_2N-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-COOH$$

dipeptide (glycylglycine)

$$H_2N-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH-CH_2-COOH$$

tripeptide (glycylglycylglycine)

Les protéines sont des substances macromoléculaires. Leur masse moléculaire est une caractéristique importante. Pour la déterminer, on a recours à des procédés physiques ou chimiques différents. Une des plus simples méthodes chimiques consiste à déterminer la teneur en un élément chimique caractéristique. Ainsi, l'analyse de l'hémoglobine montre la présence de quelque 0,08 % de fer. La molécule protéique ne pouvant contenir moins d'un atome de fer, il en découle que la masse moléculaire de l'hémoglobine n'est pas inférieure à 70 000.

Les masses moléculaires des protéines varient entre quelques milliers et plusieurs millions. Le nombre de restes d'aminoacides formant une molécule protéique est donc de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de milliers. Ainsi, le polypeptide naturel *ocytocine*, hormone produite par le lobe postérieur de l'hypophyse, renferme 9 aminoacides, sa masse moléculaire étant de 1007. La masse moléculaire de l'*hormone andrénocorticotrope* ou *A.C.T.H.* (23 acides aminés) s'élève à 3200; celle de la *ribonucléase*, enzyme composée de 124 acides aminés, est de l'ordre de 15 000, alors que la masse moléculaire des matières protéiques des virus peut atteindre

dre 50 millions. Ces variations de la masse moléculaire font déjà que les matières protéiques sont diversifiées à l'extrême. Mais la cause principale de leur diversité, beaucoup plus grande que, par exemple, celle des polysaccharides, est le fait qu'une macromolécule protéique peut contenir une vingtaine d'aminoacides différents, alors que les polysaccharides ordinaires (cellulose, amidon) sont constitués par les molécules d'un seul monosaccharide (glucose).

Après avoir déterminé la taille d'une molécule protéique, on a à identifier les aminoacides constitutifs. Les bases d'une telle identification furent jetées fin du XIX^{e}-début du XX^{e} siècle par les travaux d'Emile Fischer. Le principe de sa méthode consistait en une hydrolyse acide de la matière protéique à analyser, les aminoacides formés étant transformés en esters éthyliques:

$$\left(\ldots\ \mathrm{HN}-\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{CO}\ \ldots\right)_n \xrightarrow{\mathrm{H_2O\ ;\ H^+}} \mathrm{H_2N}-\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{COOH} \xrightarrow{\mathrm{C_2H_5OH\ ;\ H^+}}$$

$$\rightarrow \mathrm{H_2N}-\underset{\displaystyle \mathrm{R}}{\underset{|}{\mathrm{CH}}}-\mathrm{COOC_2H_5}$$

A la différence des aminoacides eux-mêmes, leurs esters sont des corps volatils. Ils étaient séparés par distillation sous vide et par d'autres procédés. Une telle détermination demandait des quantités considérables de la matière protéique initiale (des centaines de grammes) et durait plusieurs mois. Il existe aujourd'hui des analyseurs automatiques qui permettent de déterminer, en quelques heures seulement, la nature et les proportions respectives des aminoacides entrant dans la composition d'une protéine dont la quantité à analyser ne dépasse pas quelques grammes.

Mais identifier les aminoacides formant une molécule protéique n'est qu'un premier pas dans son étude. Un simple calcul montre qu'une protéine relativement simple, renfermant une vingtaine de restes d'aminoacides, peut présenter, par le jeu de leurs combinaisons variées, $2 \cdot 10^{18}$ isomères. Une protéine composée de 1000 acides aminés aurait 20^{1000} isomères. Pour synthétiser au moins une molécule de chaque isomère, toute la matière du système solaire ne suffirait pas ...

La détermination de l'ordre d'enchaînement des restes d'aminoacides — *structure primaire* ou *séquence* d'une molécule protéique (sa structure chimique) — est un problème encore plus difficile. Ainsi, le biochimiste anglais Frederick Sanger a mis 10 ans à établir (1955) la séquence de l'*insuline*, hormone régulatrice du métabolisme des sucres dans l'organisme, protéide à masse moléculaire relativement peu élevée. Sanger a procédé par hydrolyse de la molécule protéique en petits fragments, pour chacun desquels il a déterminé l'ordre d'enchaînement des restes d'aminoacides. L'hydrolyse a été effec-

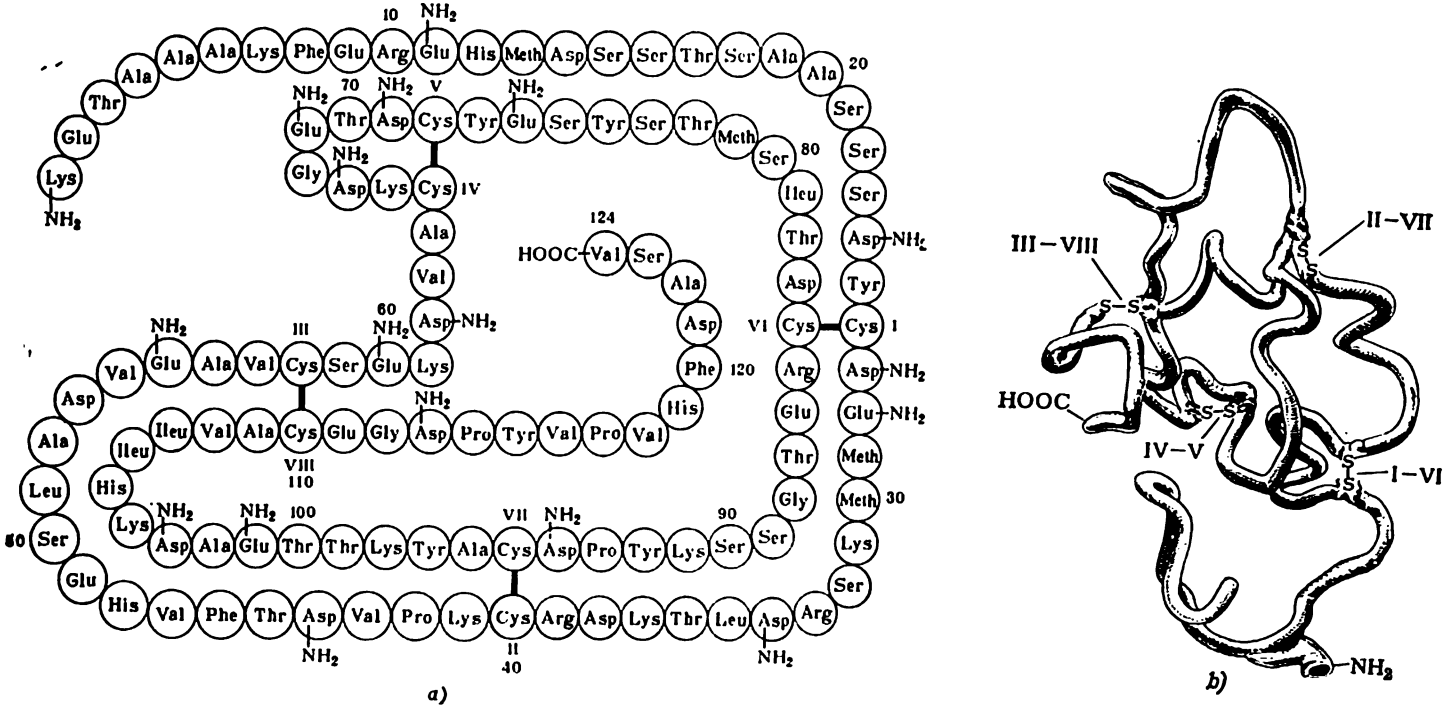


Fig. 35. Séquence des acides aminés (structure primaire) (*a*) et structure tertiaire (*b*) de la ribonucléase.

Les chiffres romains correspondent aux restes cystéiques réunis par une liaison S—S

tuée à l'aide d'une série d'enzymes spécifiques dont chacune était apte à rompre la chaîne polypeptidique à un endroit déterminé. Les recherches de Sanger l'ont fait aboutir à la conclusion que la molécule d'insuline était constituée de 2 chaînes polypeptidiques (à 21 et à 30 restes d'aminoacides, respectivement), liées entre elles au moyen de liaisons disulfure (—S—S—) se formant entre les restes de la cystéine, aminoacide sulfuré.

Après l'insuline, on a pu déchiffrer la structure de l'enzyme ribonucléase dont la molécule renferme 124 acides aminés (fig. 35, *a*).

Il y a maintenant des appareils automatiques auxquels on peut confier ce travail pénible. On connaît, à l'heure actuelle, la structure primaire de plusieurs dizaines de molécules protéiques.

L'étude de la structure primaire de quelques substances protéiques remplissant des fonctions physiologiques importantes a permis, dans un certain nombre de cas, de dévoiler l'origine chimique de quelques maladies. Ainsi, l'anémie drépanocytaire, grave maladie héréditaire, est due à une anomalie de l'hémoglobine, protéine sanguine, lorsqu'un seul acide aminé de sa chaîne complexe est remplacé par un autre. On connaît à ce jour plusieurs « maladies moléculaires » (terme proposé par Linus Pauling).

Les propriétés d'une molécule protéique sont fonction non seulement de sa structure primaire mais aussi de la conformation de la chaîne polypeptidique (*structure secondaire*). Un des modèles de la structure secondaire d'une molécule protéique est celui de la structure en hélice α où la chaîne polypeptidique est représentée comme un fil enroulant un cylindre imaginaire. La stabilité de l'hélice α est assurée par les liaisons hydrogène entre les groupes NH et CO (fig. 36). Une autre structure, forme β, est un « tortillon » formé par des chaînes polypeptidiques allongées, fixées à l'aide de liaisons hydrogène.

Une chaîne peptidique de structure secondaire α, β ou irrégulière peut encore présenter une *structure tertiaire*, caractérisée par de nombreuses interactions et, notamment, par la formation de ponts disulfure entre des restes de cystéine portés par une même chaîne peptidique. De cette manière, différents endroits de la chaîne se trouvent rapprochés et liés entre eux. Outre les ponts disulfure, la formation d'une structure tertiaire est également le fait des interactions ioniques entre certains groupes porteurs de charges contraires, ainsi que des interactions hydrophobes (lorsqu'une molécule protéique tend à « se pelotonner » de façon à rapprocher les uns des autres ses radicaux hydrocarbures à l'intérieur du globule, sa couche extérieure étant constituée par des groupes fonctionnels hydrophiles, aptes à l'interaction avec les molécules polaires de l'eau).

La figure 35, *b* représente la structure tertiaire de la ribonucléase.

Les structures secondaire et tertiaire d'une molécule protéique sont facilement rompues sous l'effet de divers facteurs: chauffage, action de solvants et même un secouage énergique. De telles rup-

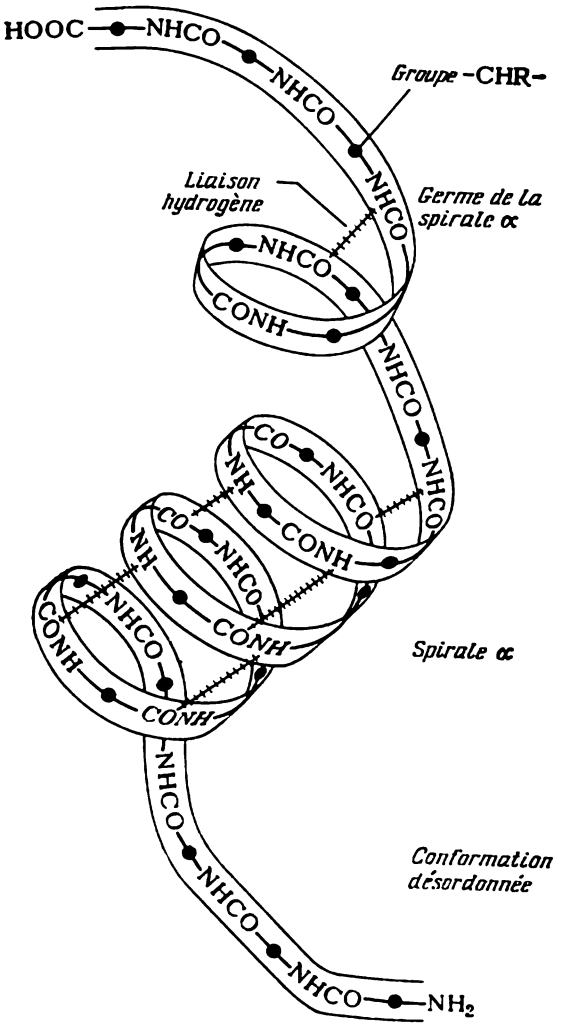


Fig. 36. Structure en hélice α (structure secondaire) d'une protéine

tures conduisent à la disparition des propriétés habituelles des matières protéiques (*dénaturation*). Parfois, ces transformations sont réversibles: ainsi, l'hémoglobine soumise à l'action de l'urée se dissocie en 4 *sous-unités* qui la composent. Dès que l'urée est éliminée, la molécule d'hémoglobine, présentant toutes les propriétés de la protéine naturelle, réapparaît.

Ces faits montrent que les « ordonnements supérieurs » d'une molécule protéique découlent finalement de sa structure primaire.

Cette constatation a rendu réelle la reproduction, par voie de synthèse, de protéines naturelles biologiquement actives. Pour le faire, on se sert actuellement de la synthèse à l'état solide mise au point par R. B. Merrifield au début des années soixante. On fixe un premier aminoacide sur un support polymère (une résine polystyrène spéciale) et on y ajoute un à un les autres aminoacides. Une fois la synthèse achevée, la chaîne polypeptidique est détachée du support. Ce procédé a permis de synthétiser, par exemple, l'insuline et la ribonucléase ; les substances ainsi obtenues ont manifesté leur activité biologique habituelle. Pour synthétiser la ribonucléase, il a fallu effectuer plus de 10 000 opérations.

Certaines autres matières protéiques ont été synthétisées à ce jour. Il faut souligner, à ce propos, que lorsque la synthèse d'une classe de composés organiques est maîtrisée, cela permet toujours d'obtenir, à côté des produits naturels, un certain nombre de leurs analogues. Ayant obtenu une série de ces analogues, on peut observer les variations de l'activité physiologique en fonction de leur structure et apprendre éventuellement à préparer des produits possédant des propriétés supérieures à celles des produits naturels.

Les corps qui ne libèrent par hydrolyse que des acides aminés, sont appelés *protéines* (*holoprotéides*). La biochimie distingue de nombreuses catégories de protéines, suivant leurs propriétés et fonctions biologiques (par exemple, albumines, globulines, protamines).

Les *protéines conjuguées* ou *protéides* (*hétéroprotéides*) sont des combinaisons d'une protéine avec une fraction non protéique (*groupement prosthétique*). Selon la nature du groupement prosthétique on distingue les hétéroprotéides suivants.

1° Les *phosphoprotéides* renfermant du phosphore. Le principal phosphoprotéide est la *caséine* que l'on trouve dans le lait.

2° Les *lipoprotéides* sont des combinaisons de protéines avec des lipoïdes (phosphatides, sphyngomyéline), ainsi qu'avec des pigments polyéniques du type carotène. L'exemple d'un tel protéide est fourni par le pourpre rétinien de l'œil.

3° Les *glycoprotéides* et les *mucoprotéides* sont des combinaisons de protéines avec des glucides. On trouve parmi ces composés les *albumines* et les *globulines* du sérum sanguin, l'*acide hyaluronique* du corps vitré de l'œil.

4° Les *métalloprotéides* sont des complexes renfermant un métal. C'est par exemple, l'hémoglobine, pigment du sang des mammifères, qui renferme du fer et assure les processus respiratoires ; appartiennent également à cette catégorie les *hémocyanines*, pigments respiratoires contenant du cuivre qui existent dans le sang des mollusques, des escargots et des crabes, ainsi que certains autres protéides.

5° Les *nucléoprotéides* : protéines combinées avec des acides nucléiques. Vu l'importance de ces substances, un paragraphe spécial leur est consacré.

§ 174. Utilisation alimentaire et industrielle des matières protéiques. Les végétaux synthétisent les matières protéiques en se servant de l'azote minéral, tandis que les animaux, pour subsister, doivent les consommer avec les aliments. Au cours de la digestion les protéines sont hydrolysées en peptides bas-moléculaires ou en aminoacides qui sont absorbés par les parois intestinales pour être ensuite entraînés avec le sang. Ce sont les éléments à partir desquels l'organisme construit les protéides de son corps. Les protéines alimentaires sont donc parfaitement remplaçables par des acides aminés. Certains acides aminés peuvent être produits par l'organisme même à partir d'autres substances azotées qui lui parviennent avec la nourriture. Certains autres acides aminés ne peuvent être synthétisés par l'organisme: ils sont à introduire à l'état fini dans les aliments. Les aminoacides appartenant à cette catégorie sont dits essentiels (irremplaçables): *lysine*, *tryptophane*, *phénylalanine*, *valine*, *méthionine*, *thréonine*, *leucine*, *isoleucine*, *histidine*, *arginine* (v. *Tableau 22*).

Les aliments protéiques doivent non seulement couvrir les besoins totaux en acides aminés comme principaux éléments constitutifs de l'organisme, mais aussi contenir les aminoacides essentiels en proportions déterminées. La carence en aminoacides essentiels perturbe le bon fonctionnement de l'organisme.

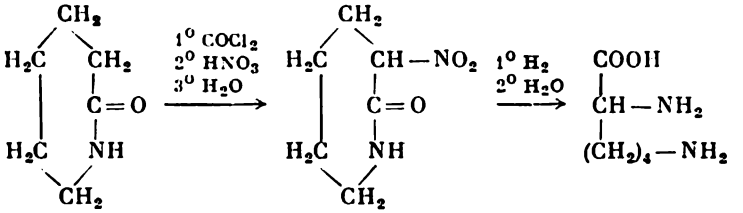
Ainsi, la *zéine*, protéine du maïs, ne renferme pas de lysine et presque pas de tryptophane. Les animaux alimentés expérimentalement avec cette seule protéine ont maigri malgré un rationnement abondant. La carence en tryptophane est à l'origine d'une maladie des yeux, la cataracte.

L'homme couvre ses besoins en protéines en consommant les productions agricoles, animales, horticoles. Mais l'agriculture, très sensible aux intempéries, exigeant d'immenses surfaces et une énorme main-d'œuvre, est loin d'être une source idéale de la nourriture. Voilà pourquoi la science s'intéresse depuis longtemps aux problèmes de la *synthèse des denrées alimentaires* et, avant tout, de leurs éléments les plus précieux: protéines.

Aujourd'hui, c'est la synthèse microbiologique des protéines à partir des hydrocarbures pétroliers qui semble la plus prometteuse. Vers la fin des années cinquante, on a découvert les microorganismes capables de se nourrir de paraffines. Une tonne de paraffines fournit ainsi 0,7 tonne de matières protéiques complètes. Les produits formés renferment également de la vitamine B.

En U.R.S.S., la préparation d'un concentré de protéines vitaminé se fait à l'échelle industrielle. Comme matières premières, on utilise les fractions lourdes du pétrole additionnées d'engrais potassiques, azotés et phosphatés ordinaires, ainsi que d'oligoéléments. Ce mélange est transformé par les microorganismes en une pâte protéique utilisée en élevage.

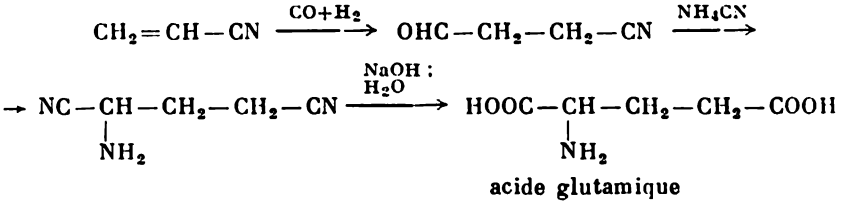
Pour améliorer la valeur nutritive des aliments du bétail, on les additionne d'aminoacides. C'est pour cela que l'on a mis sur pied la production industrielle de la lysine, de l'acide glutamique, de la méthionine. La lysine est obtenue du caprolactame : même matière première que celle utilisée pour produire le Capron. On y introduit un groupe nitré (cela se passe en plusieurs étapes) qui est ensuite réduit avec rupture du cycle du lactame :



caprolactame lysine

Une nourriture pauvre en lysine provoque l'anémie, les céphalées une irritabilité exacerbée. La lysine synthétique est incorporée aux aliments pour enfants pour exciter l'appétit. On l'utilise aussi dans les intoxications graves.

La production industrielle de l'acide glutamique part de l'acrylonitrile :



acide glutamique

On ajoute de l'acide glutamique aux conserves et à certains aliments concentrés pour en améliorer la saveur.

Tous les autres éléments de la nourriture peuvent, en principe, être obtenus par voie de synthèse. Les deux parties composantes des corps gras, le glycérol et les acides gras, sont déjà produites à partir du pétrole. Il n'y a aucun obstacle sérieux qui empêcherait d'en préparer des graisses.

Les vitamines, constituants indispensables d'une alimentation complète, sont déjà produites par synthèse à l'échelle industrielle.

C'est l'obtention synthétique des glucides alimentaires qui pose le plus de problèmes du fait qu'il est nécessaire de préparer un isomère de structure spatiale déterminée, le glucose. Mais le glucose est déjà obtenu par hydrolyse d'une matière non alimentaire, le bois.

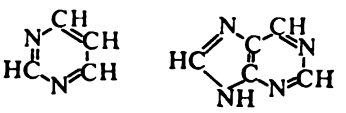
Tous les constituants d'une bonne nourriture sont déjà connus. Leurs mélanges ont été expérimentés dans les essais d'alimentation des animaux qui peuvent vivre de ces aliments un temps indéterminé. Des hommes se sont nourris de ces mélanges pendant de longues périodes.

L'académicien A. Nesméianov, un des initiateurs de la promotion des aliments synthétiques en U.R.S.S., dit que résoudre aujourd'hui ce problème, c'est « planter un arbre dont la couronne se perd dans les hauteurs de l'avenir, mais les racines sont implantées dans le sol du présent, exigeant des soins attentifs ».

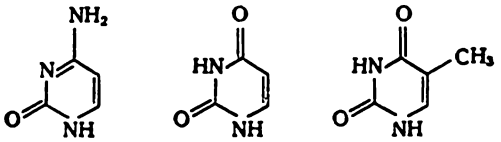
Les matières protéiques ont aussi une valeur industrielle. L'industrie du cuir est la plus importante branche industrielle s'occupant de la transformation de matières protéiques. La soie naturelle et la laine sont aussi des substances protéiques. La caséine donne de la colle ; autrefois, le plastique obtenu de la caséine (*galalithe*) présentait un intérêt pratique considérable. On a aussi essayé d'en préparer une fibre artificielle. Un autre protéide « industriel » est la gélatine, utilisée pour fabriquer du matériel photographique.

§ 175. Acides nucléiques. Structure et propriétés. Le fait que le noyau cellulaire renferme des macromolécules composées de bases hétérocycliques azotées, de glucides et d'acide phosphorique, est connu depuis le siècle passé. Ces substances ont reçu le nom d'*acides nucléiques*. Il y a quelques décennies encore, le rôle biologique des acides nucléiques paraissait totalement obscur. Aujourd'hui, leur importance capitale pour les processus vitaux est établie.

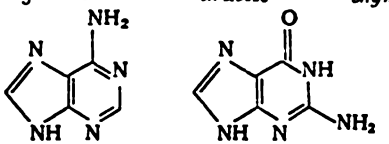
Les acides nucléiques sont des composés macromoléculaires (leur masse moléculaire est comprise entre 200 000 et plusieurs millions). Leur hydrolyse complète donne un mélange composé de bases hétérocycliques azotées (*bases pyrimidiques* et *puriques*), de pentoses (*ribose* ou *désoxyribose*) et d'acide phosphorique :



pyrimidine *purine*



cytosine *uracile* *thymine*



adénine *guanine*

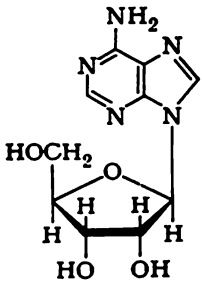
Une hydrolyse plus douce des acides nucléiques conduit à un mélange de composés appelés *nucléotides*. Un nucléotide est constitué par les restes d'une base pyrimidique ou purique, d'un pentose et de l'acide phosphorique. Ce dernier peut en être détaché laissant un *nucléoside* composé d'une base purique (pyrimidique) et d'un pentose.

Le nucléotide constitue donc l'unité monomère d'un acide nucléique. Suivant la nature du pentose qui fait partie du nucléotide, on distingue les *désoxyribonucléotides* et les *ribonucléotides*.

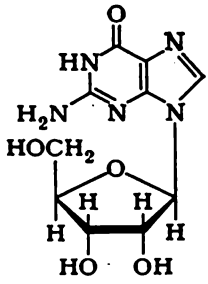
Les désoxyribonucléotides comportent le désoxyribose. Les polymères formés de désoxyribonucléotides sont appelés *acides désoxyribonucléiques* (ADN).

Les ribonucléotides renferment le ribose. Les polymères correspondants sont appelés *acides ribonucléiques* (ARN).

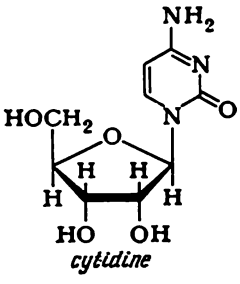
On peut voir ci-dessous les nucléosides entrant dans la composition de l'ARN :



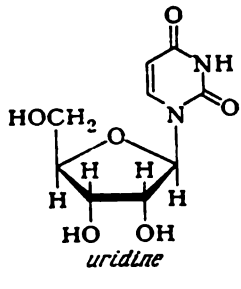
adénosine



guanosine



cytidine

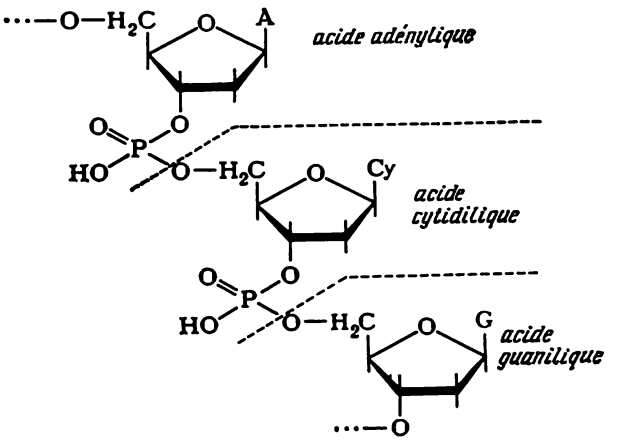


uridine

D'après leur structure ce sont des N-β-glycosides du D-ribose. On trouve, dans leur composition, deux bases puriques (*adénine* et *guanine*) et deux bases pyrimidiques (*cytosine* et *uracile*).

Les nucléosides que l'on trouve dans la composition de l'ADN ont la même structure, mais le ribose y fait place au désoxy-2 ribose (le préfixe *désoxy-2* indique l'absence d'un hydroxyle sur l'atome C-2). De plus, ce n'est pas l'uracile, présent dans l'ARN, mais la *thymine* qui est la quatrième base azotée de l'ADN.

La formation des molécules d'ADN et d'ARN à partir de nucléotides se fait par apparition d'une liaison ester entre l'acide phosphorique et les hydroxyles portés par les atomes C-3 et C-5 du nucléoside. Voici, à titre d'exemple, un fragment d'une molécule d'ADN, où l'on voit les restes d'adénine (A), de cytosine (Cy) et de guanine (G) :

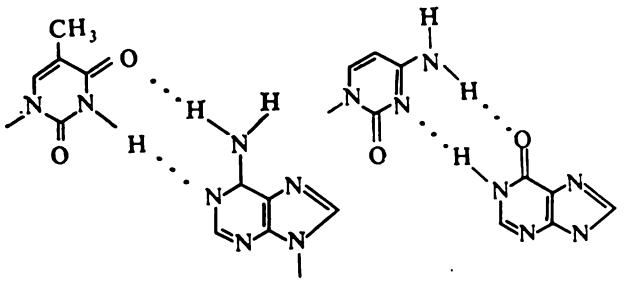


§ 176. Rôle biologique des acides nucléiques. Pour mieux comprendre le rôle biologique de l'ADN, il faut d'abord se mettre au courant des connaissances actuelles relatives à la structure de ces composés macromoléculaires.

L'analyse par diffraction des rayons X de l'acide désoxyribonucléique a montré une structure strictement régulière de ses macromolécules. D'après les résultats de l'analyse chimique, le nombre de bases pyrimidiques est toujours égal à celui de bases puriques ; la quantité d'adénine égale toujours celle de thymine ; il y a autant de cytosine que de guanine.

Pour expliquer ces faits, J. D. Watson et F. H. Crick ont proposé leur modèle de la double hélice (1953). Cette double hélice, comme le montre la figure 37, ressemble à un escalier en vrille. Deux montants de cet escalier sont constitués par la chaîne principale formée de restes de glucides et de groupes phosphatés, tandis que les « marches » sont représentées par les bases azotées. Les bases azotées appartenant à une de ces deux chaînes polynucléotidiques sont attachées par des liaisons hydrogène à des bases azotées appartenant

à l'autre chaîne:



thymine adénine *cytosine guanine*

Dans cette double hélice chaque « marche » constituée par un couple de bases est longue de 1,8 nm, alors que la hauteur de chaque spire est de 3,4 nm. Une « marche » ne peut renfermer qu'un reste de base purique et un reste de base pyrimidique, comme le montre les schémas ci-dessus. C'est ce fait qui assure la stricte régularité de la structure spatiale: bien que les couples de bases situés le long de la chaîne ne soient pas toujours les mêmes, la longueur de chaque « marche » demeure constante.

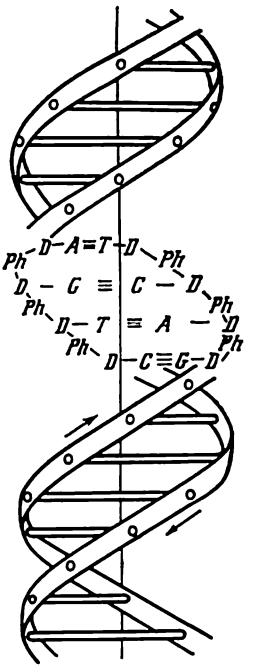


Fig. 37. Modèle de la double hélice:
A — adénine; C — cytosine; D — pont disulfure; G — guanine; Ph — reste phosphate; T — thymine

Watson et Crick ont également proposé leur version du mécanisme dont l'ADN se servirait en vue de la transmission d'information. L'ordre dans lequel les bases sont disposées le long de la chaîne d'ADN, serait en fait une information codée indiquant les modalités de la formation des molécules protéiques. La masse moléculaire de l'ADN atteint des dizaines, voire des centaines de millions. Une macromolécule peut donc renfermer jusqu'à un million de nucléotides. Chaque triplet de bases successives équivaudrait à une « lettre » du code génétique, servant à coder l'information. Une molécule d'ADN renferme plusieurs centaines de milliers de ces « lettres ». C'est un « livre » d'une centaine de pages. Le volume total de l'information contenue dans les molécules d'ADN

d'une seule cellule de l'organisme humain (2 milliards de nucléotides environ) est celui d'une riche bibliothèque composée de 2000 livres de 500 pages chacun.

Comment cette information est-elle utilisée? Au moment de la segmentation d'une cellule la double hélice commence à se détordre, se divisant en deux brins dont elle est constituée. Sur chacune des chaînes séparées, une seconde chaîne se forme en utilisant les nucléotides présents dans le milieu ambiant. Leur disposition n'est pas désordonnée. Ils se rangent par paires complémentaires: adénine contre thymine, guanine contre cytosine. Au cours de la segmentation cellulaire il se forme donc deux nouvelles doubles hélices qui sont des copies exactes de la molécule initiale: chacun des deux segments cellulaires reçoit son propre « jeu » d'ADN, identique à celui de la cellule mère.

Le mécanisme de la réplication de l'ADN que l'on vient de décrire a d'abord été formulé par voie théorique et confirmé ultérieurement à l'aide de la microscopie électronique et de traceurs isotopiques.

Connaissant le mécanisme de la réplication de l'ADN, on a pu comprendre comment les cellules se reproduisent, comment les caractères héréditaires (sous forme d'ADN) sont transmis de la cellule parentale à sa descendance. Mais nous n'avons encore rien dit sur les modalités de la participation de cette information à la synthèse des matières protéiques.

L'information génétique est conservée sous une forme codée (ordre différent des nucléotides) dans les molécules d'ADN des noyaux cellulaires. Ces molécules jouent le rôle de *matrices*, à partir desquelles sont « imprimées » les molécules d'ARN participant directement à la synthèse protéique. Les molécules d'ARN assurent donc la liaison entre l'ADN et les endroits de la cellule où la synthèse des protéines est effectuée. De telles molécules d'ARN sont dites *d'information*. A leur côté, il y a des ARN *de transfert*, dont chacun se fixe d'une manière spécifique sur un aminoacide déterminé, le transportant à l'endroit voulu de l'ARN d'information, après quoi les restes d'aminoacides sont reliés entre eux par l'intermédiaire de liaisons peptidiques, ce qui donne une macromolécule protéique. A ce jour on a déchiffré l'ordre de disposition des bases de quelque 80 ARN de transfert.

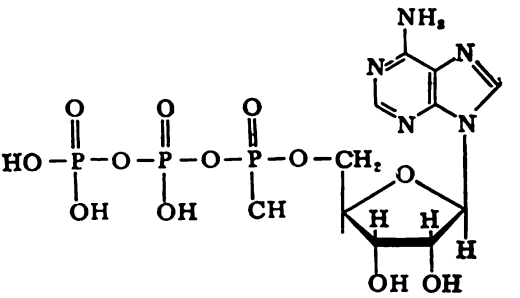
Le rôle des ARN dans la synthèse protéique a été prouvé grâce aux expériences effectuées au début des années soixante. Par destruction mécanique complète des cellules d'*Echerichia coli* on a obtenu un liquide non cellulaire renfermant tous les enzymes nécessaires pour former des protéines et qui étaient contenues dans la cellule. Ce système est capable de réaliser, pendant un certain temps, la synthèse des protéines qui est inhibée peu à peu. Si, à ce moment, on ajoute un ARN, la synthèse protéique se reprend, ce qui prouve la participation des ARN à ce processus.

Une fois ce fait établi, on a voulu voir ce que donnerait l'addition d'un ARN synthétique. La synthèse des protéines se poursuivait dans ce cas-là aussi. Lorsqu'on a introduit un ARN synthétique ne contenant qu'un seul nucléotide (uracile), cela a donné un polypeptide constitué, presque exclusivement, d'un seul acide aminé, la phénylalanine. On a donc pu constater que l'introduction de la phénylalanine dans la chaîne protéique est commandée par le triplet UUU.

D'autres expériences ont suivi qui ont permis de déchiffrer le *code génétique*, c'est-à-dire de déterminer de quelle manière l'« ordre » d'introduire tel ou tel aminoacide dans la molécule protéique est enregistré. Tout aminoacide a son propre code, constitué par une succession de trois nucléotides sur quatre présents dans les molécules d'ARN : adénosine (A), guanosine (G), cytidine (C) et uridine (U). Ainsi, l'introduction de l'alanine est commandée par un des trois codes CCG, UCG ou ACG ; celle du tryptophane par le code GGU, etc.

Au cours de ces dernières décennies la science a pénétré dans les profondeurs les plus cachées des processus vitaux. Mais, à mesure que certains problèmes sont élucidés, il en apparaît d'autres dont l'étude approfondit encore plus nos connaissances. La biologie moléculaire qui s'appuie sur les résultats de la chimie organique est une science qui progresse particulièrement vite.

Un grand rôle biologique est joué non seulement par les polynucléotides mais aussi par les monomères correspondants. Ils entrent dans la composition de certaines enzymes. Tel est le cas de l'adénosine triphosphorique qui accumule de l'énergie qui est libérée au moment où la cellule en a besoin pour remplir certaines fonctions.



La libération d'énergie se fait par une réaction d'hydrolyse exothermique avec détachement d'un groupe phosphaté et formation de l'adénosine diphosphorique. L'effet énergétique est de l'ordre de 35 à 50 kJ/mole.

§ 177. **Enzymes.** Les *enzymes* assurent la catalyse au cours des transformations chimiques dans les organismes animaux et végétaux. L'action catalytique des enzymes se caractérise par une grande efficacité et une stricte sélectivité. Ces propriétés des enzymes permettent de réaliser les transformations complexes des matières organiques rapidement et dans des conditions douces: à basse température, sous pression normale, en solutions diluées, à pH presque neutre. L'étude des enzymes est donc intéressante non seulement du point de vue biochimique: elle peut indiquer les voies menant à la création de catalyseurs industriels de plus grande efficacité.

On connaît aujourd'hui plus d'un millier d'enzymes, dont chacune est responsable de la catalyse d'une réaction déterminée.

Quant à la nature chimique des enzymes, ce sont des hétéroprotéines dont la molécule comporte une partie protéique (*apoenzyme*) et une partie non protéique (*coenzyme*).

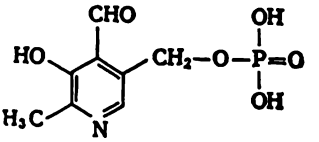
La structure chimique de plusieurs coenzymes est connue. Leurs transformations au cours du processus catalytique ont également été étudiées. Mais cela ne veut pas dire que le rôle catalytique de l'enzyme est tout à fait clair. En effet, la coenzyme elle-même ne manifeste habituellement aucune action catalytique, sinon très faible. Elle n'est active que combinée avec la protéine correspondante.

La coenzyme forme, avec certains éléments de la molécule protéique, un *centre actif*. Tous les éléments constitutifs de ce centre sont éloignés les uns des autres à des distances déterminées et occupent des positions fixes. La structure d'un centre actif est en accord avec la structure des molécules (appelées *substrat*) dont les transformations sont catalysées par cette enzyme. Cela crée des conditions favorables à la formation d'un complexe enzyme-substrat, suivie de la rupture d'anciennes et de la formation de nouvelles liaisons.

Les enzymes des organismes vivants s'y trouvent à l'état partiellement dissous, mais souvent elles forment des systèmes parfaitement organisés, sortes de « chaînes de montage », le long desquelles des transformations chimiques appropriées assurent, par exemple, les processus de respiration, de digestion, de synthèse des protéines dont l'organisme a besoin, etc.

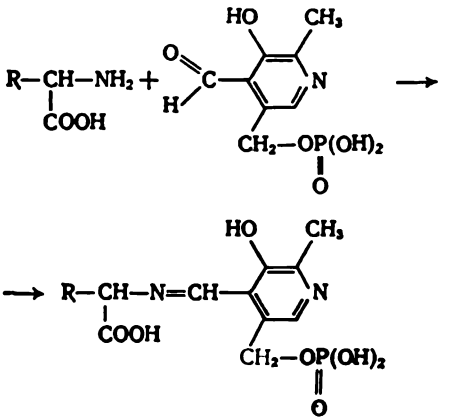
Le nombre de coenzymes connues à l'heure actuelle est sensiblement inférieur à celui d'enzymes: une même coenzyme, combinée avec de différentes protéines, forme des enzymes variées. Plusieurs coenzymes sont, d'après leur nature chimique, des *nucléotides*; d'autres renferment le système cyclique de la *porphyrine*: groupement hétérocyclique composé de quatre noyaux pyrroliques, caractéristique notamment de la chlorophylle ou de l'hémoglobine (v. § 167). Certaines enzymes importantes appartiennent à la famille des composés phosphorés.

La coenzyme *pyridoxal phosphaté-5*



entre dans la composition de quelques enzymes catalysant certaines transformations d'aminoacides: leur synthèse, transamination, décarboxylation.

Dans toutes ces transformations le groupe aldéhyde de la coenzyme réagit avant tout avec le groupe amine de l'aminoacide:



La suite dépend de la nature concrète de l'enzyme, c'est-à-dire de la structure de sa fraction protéique.

Les produits enzymatiques ont aussi une grande valeur industrielle. La fabrication du fromage, du thé, du tabac, du cuir, du vin est basée sur les processus enzymatiques (fermentatifs).

Les transformations fermentatives ont lieu à température ambiante, sans exiger de pressions élevées ou de réactifs énergiques, tel est le processus de la fixation de l'azote atmosphérique par les bactéries des nodosités (*Rhizocarpium*). La maîtrise du mécanisme de l'action enzymatique, sa reproduction dans les conditions industrielles permettraient de résoudre pas mal de problèmes technologiques. Une des voies menant à une telle maîtrise est l'utilisation des *enzymes immobilisées* (nom donné aux enzymes fixées sur des supports polymères). Leur stabilité s'en trouve accrue.

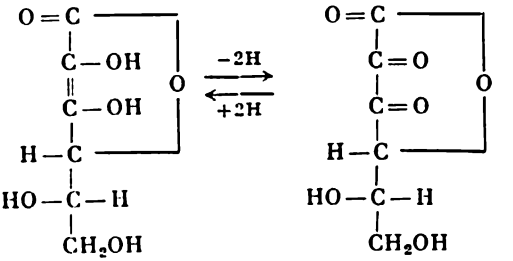
§ 178. Vitamines. On appelle vitamines les constituants des aliments qui s'y trouvent en quantités infimes, mais sans lesquels

le fonctionnement normal d'un organisme humain ou animal est impensable. A l'époque où la nature chimique des vitamines était encore inconnue, on les désigna conventionnellement à l'aide des lettres de l'alphabet. Et bien que, à présent, la structure des vitamines soit établie, on préfère recourir traditionnellement à ces lettres plutôt qu'à leurs noms chimiques encombrants.

Le nombre de vitamines connues actuellement dépasse une vingtaine. Leur structure chimique ainsi que leur rôle dans l'organisme sont élucidés. On sait aujourd'hui que plusieurs vitamines interviennent dans la synthèse d'enzymes.

Il y a des vitamines *hydrosolubles* (vitamine C, vitamines B, vitamine PP et quelques autres) et *liposolubles*: vitamines A, D et K.

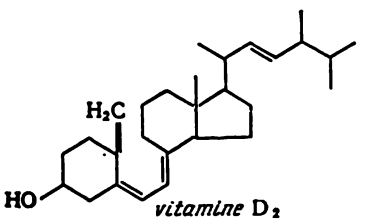
La nature chimique de la *vitamine C* (*acide ascorbique*) la rapproche des sucres. On la trouve dans les légumes et les fruits frais. Synthétiquement, on la prépare du sorbitol, alcool hexatomique $CH_2OH—(CHOH)_4—CH_2OH$. La carence en cette vitamine provoque le scorbut. Sa particularité chimique principale est une oxydation facile en *acide déshydroascorbique* qui, à son tour, est facilement réduit en acide ascorbique:



acide ascorbique — acide déshydroascorbique

Ceci est la principale fonction de l'acide ascorbique dans l'organisme: participer aux transformations d'oxydoréduction accompagnées de transfert d'oxygène.

La carence en *vitamine* D_2 (*calciférol*) provoque le rachitisme. Cette vitamine est contenue dans certains corps gras (huile de foie de morue).

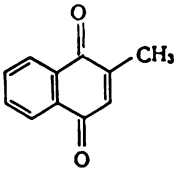


vitamine D_2

Le besoin journalier en cette vitamine est d'environ 0,025 mg. Sa consommation trop abondante peut nuire à l'organisme (c'est aussi le cas des autres vitamines liposolubles).

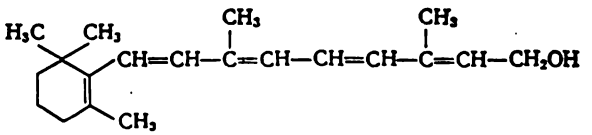
La vitamine D_2 n'est pas seulement extraite des produits naturels. On l'obtient aussi par synthèse à partir de l'ergostérol, composé cyclique appartenant à la classe des stéroïdes (v. § 181). La transformation de l'ergostérol en vitamine D_2 se déroule sous l'effet de la lumière UV. Le même processus aurait lieu dans l'organisme vivant sous l'action de la lumière solaire.

Les *vitamines K* sont des composés de structure et d'action physiologique voisines, dérivés de la naphtoquinone. La plus simple en est la *vitamine* K_3 ou la *méthyl-2 naphtoquinone-1,4* (I). Cette vitamine favorise la coagulation sanguine



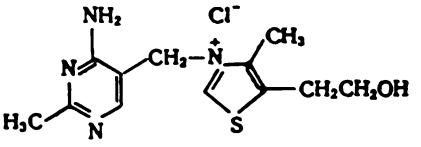
I

La *vitamine A* (*rétinol*) (II) protège contre la xérophtalmie (une maladie des yeux) et constitue un facteur de croissance. Elle se forme dans l'organisme à partir du carotène, pigment jaune de la carotte:



II

La *vitamine* B_1 (*thiamine*) (III) préserve du béribéri. Elle se trouve dans les enveloppes des grains de riz, les lévures, les germes du blé:



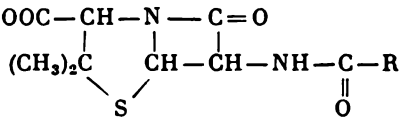
III

§ 179. Antibiotiques. Les antibiotiques, médicaments efficaces produits par les microorganismes, furent découverts vers la fin des années trente du XX^e siècle. A ce jour, on en a isolé près de 500.

La structure de plusieurs d'entre eux est connue, la nature chimique des autres est en cours d'étude. Aujourd'hui, ils constituent l'arme la plus redoutable que la médecine ait à sa disposition pour combattre les maladies infectueuses.

Leur nature chimique est très variée. On y rencontre des composés hétérocycliques et aromatiques, des substances de structure peptidique.

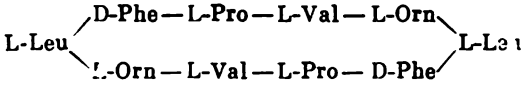
Historiquement, la *pénicilline* est le premier antibiotique, découvert en 1929 par Alexander Fleming. En 1940, E. B. Chain, H. Florey et leurs collaborateurs ont isolé le principe actif. La base de sa structure est constituée d'un hétérocycle pentagonal, la thiazolidine, qui renferme un atome d'azote et un atome de soufre :



pénicilline

On connaît aujourd'hui toute une série de pénicillines, différant les unes des autres par la nature du radical R de la chaîne latérale. L'action de ces pénicillines se caractérise par une séléctivité assez élevée, ce qui veut dire qu'elles n'agissent que sur des microbes pathogènes déterminés.

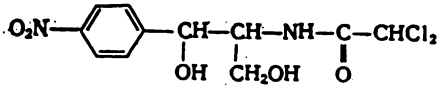
En 1942, les Soviétiques, F. Gaouzé et M. Brajnikova ont pu isoler un produit sécrété par certains microorganismes du sol, la *gramicidine S* (*gramicidine soviétique*). C'est aussi un antibiotique très sélectif. Sa structure est polypeptidique : il est constitué par des restes d'aminoacides réunis à l'aide de liaisons amidiques :



gramicidine S

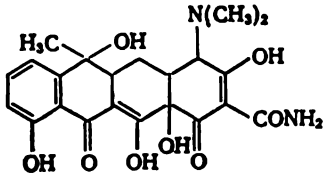
La gramicidine S comporte les antipodes D de la phénylalanine et de l'ornithine : aminoacides d'une configuration inhabituelle. Il est probable que cette particularité est responsable des propriétés originales des antibiotiques en tant qu'antagonistes des microorganismes.

La structure de la *chloromycétine* est inattendue pour un corps d'origine naturelle. C'est un dérivé du benzène portant dans sa molécule un groupe nitré et un reste d'acide dichloracétique :



Possédant deux carbones asymétriques, ce composé peut exister sous forme de quatre isomères stériques, dont un seul manifeste une activité antibiotique. Ce fait prouve une fois de plus que l'effet physiologique d'une substance organique est fonction de sa structure spatiale. Actuellement, la chloromycétine est préparée par voie de synthèse.

Un autre groupe important d'antibiotiques est celui des *tétracyclines*. Leur nom reflète leur structure : la molécule d'une tétracycline est formée de quatre cycles hexagonaux condensés :



tétracycline

Ce qui distingue ces antibiotiques, c'est leur action polyvalente : ils sont applicables contre diverses espèces des germes pathogènes.

Au fur et à mesure de l'application des antibiotiques dans le traitement de différentes maladies on s'est aperçu que les microorganismes devenaient insensibles : avec le temps, il apparaît de nouvelles espèces microbiennes résistantes à l'antibiotique qui était auparavant leur antagoniste. Cela complique le traitement de certaines maladies. Il faut donc que se poursuive sans arrêt la « compétition » entre le chercheur qui crée de nouveaux antibiotiques et les microorganismes qui résistent.

§ 180. Terpènes. On appelle *terpènes* les substances contenues dans les huiles essentielles des végétaux et dont la nature est celle d'hydrocarbures, d'alcools ou de cétones. Ce sont pour la plupart des dérivés d'hydrocarbures alicycliques, bien qu'on range aussi parmi eux quelques composés à chaîne ouverte.

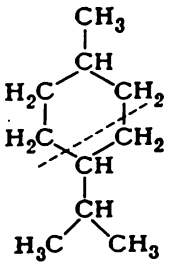
En règle générale, les terpènes sont des liquides d'une odeur agréable, pratiquement insolubles dans l'eau.

L'extraction des huiles essentielles à partir des plantes est facilitée du fait de la faculté qu'ont les terpènes d'être entraînés par la vapeur d'eau.

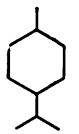
L'*essence de térébenthine* est un mélange de terpènes préparable par distillation de la résine des conifères appelée *térébenthine* qui est recueillie en incisant le tronc d'un épicéa, d'un pin ou d'un cèdre. L'essence de térébenthine constitue une matière première que l'on utilise pour obtenir des hydrocarbures terpéniques individuels, surtout de l'*α-pinène*. Elle est en outre employée comme solvant des vernis, des peintures, des émaux. On s'en sert pour fabriquer lubrifiants et huiles à flottation, agents toxiques, insecticides, médicaments.

Les hydrocarbures terpéniques font partie des *isoprénoïdes*, largement répandus dans la nature. Ce sont des composés dont la structure est basée sur le motif isoprénique $C=C-C\overset{C}{\diagdown\!\!\diagup}_{C}$. Le caoutchouc naturel (v. § 186) appartient à ce groupe de composés.

A la base de la plupart des terpènes est un hydrocarbure cyclohexanique, le *p-menthane* (I) qui serait constitué de deux groupes isopréniques. Sa structure est souvent représentée de la manière conventionnelle (II):



I



II

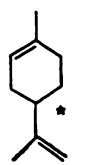
Les terpènes provenant directement du menthane sont dits *monoterpènes*. Ils comportent 10 atomes de carbone. Les terpènes à 15 carbones sont *sesquiterpènes*. Les *diterpènes* possèdent 20 carbones, les *triterpènes* en renferment 30.

Les terpènes sont *acycliques*, *monocycliques*, *bicycliques* ou *polycycliques* suivant la nature de leur squelette carboné.

A côté des hydrocarbures terpéniques, il existe des alcools, des cétones et des acides qui font également partie de la famille des terpènes. Nous ne considérerons ici que quelques mono et diterpènes élémentaires.

Les terpènes comportent normalement plusieurs carbones asymétriques et ils sont optiquement actifs à l'état naturel.

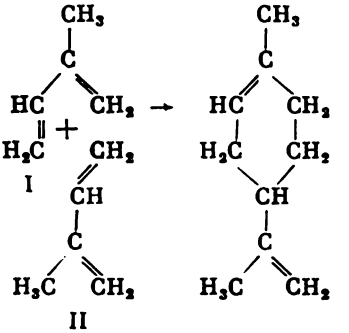
Les terpènes monocycliques, hydrocarbures de composition $C_{10}H_{16}$, sont des dérivés diinsaturés du menthane. Ce groupe de terpènes est représenté par le *limonène*, tiré de l'essence de citron. On le trouve également dans l'essence d'autres agrumes (orange, mandarine) ainsi que dans celle de fenouil, de carvi, etc. C'est le plus répandu des hydrocarbures terpéniques monocycliques:



Limonène

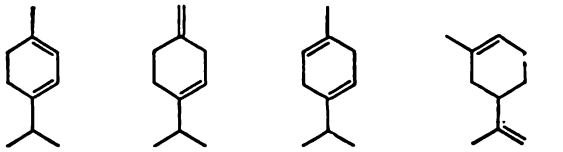
Liquide incolore bouillant à 176 °C, sentant le citron, optiquement actif, le limonène se rencontre dans la nature sous sa forme dextrogyre ou lévogyre suivant l'huile essentielle qui le renferme.

La condensation de deux molécules d'isoprène peut conduire au *dipentène*, racémique du limonène:



Le mécanisme de cette réaction est celui d'une synthèse diénique (v. § 40), une molécule d'isoprène jouant le rôle d'un diène (I) et l'autre, celui d'un diénophile (II). On retrouve le racémique du limonène dans l'essence de térébenthine.

Les huiles essentielles peuvent comporter d'autres terpènes monocycliques qui se distinguent du limonène par une disposition différente de leurs doubles liaisons, tels les *terpinènes* et le *sylvestrène*:

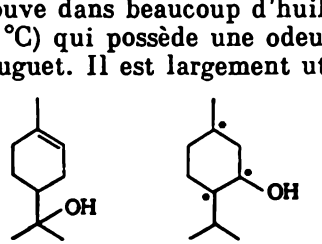


α-terpinène *β-terpinène* *γ-terpinène* *Sylvestrène*

A la différence des autres terpènes monocycliques, le sylvestrène est un dérivé du *m-menthane*.

Examinons maintenant les plus importants dérivés oxygénés des hydrocarbures terpéniques monocycliques.

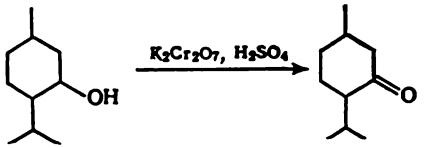
L'*α-terpinéol* se trouve dans beaucoup d'huiles essentielles. C'est un liquide (Eb = 219 °C) qui possède une odeur agréable rappelant celle de lilas ou de muguet. Il est largement utilisé en parfumerie:



α-terpinéol *menthol*

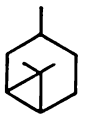
Le *menthol*, corps cristallin d'odeur caractéristique, est le constituant principal de l'essence de menthe poivrée. C'est un alcool saturé de la série cyclohexanique. Possédant trois carbones asymétriques, il existe sous forme de 8 isomères stériques. Le menthol est un antiseptique faible. Il est utilisé en thérapeutique et en parfumerie (pâtes dentifrices).

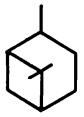
L'oxydation du menthol par le mélange chromique conduit à la *menthone* :

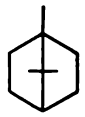


La menthone, liquide bouillant à 207 °C, dont l'odeur est semblable à l'odeur du menthol, est une cétone qui forme une oxime, un phénylhydrazone, etc. Elle accompagne le menthol dans l'essence de menthe.

Les terpènes bicycliques dérivent de trois hydrocarbures isomères de composition $C_{10}H_{18}$ (*carane*, *pinane*, *bornane* *) :

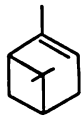

carane


pinane


bornane

On peut se les représenter comme étant dérivés du menthane, chez lequel le groupe isopropyle serait « plié » vers l intérieur du cycle, son carbone central entrant ensuite en liaison avec un des carbones de l anneau cyclohexanique.

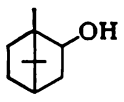
L'*α-pinène*, hydrocarbure terpénique à deux cycles le plus répandu dans la nature, est un liquide qui bout à 156 °C :


α-pinène

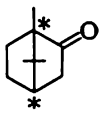
* L'ancien nom de l'hydrocarbure bornane est *camphane*. Mais son emploi est à déconseiller, car le composé dénommé *camphène* a une structure qui n'a rien à voir avec celle du camphane.

Il est un des principaux constituants de l'essence de térébenthine. Son odeur agréable est celle des aiguilles de pin. On s'en sert largement en tant que solvant pour fabriquer des vernis et des couleurs. On en prépare le camphre synthétique et d'autres composés ainsi que des insecticides (*polychloropinène*) et des huiles à flottation (pour la concentration des minérais). Hydrogéné, l'α-pinène donne le pinane, inexistant à l'état naturel.

Le *bornéol* (camphre de Bornéo), dérivé du bornane, est un alcool bicyclique de la série terpénique, largement répandu :



bornéol



camphre

On le trouve dans plusieurs huiles essentielles. Son isomère dextrogyre est contenu dans l'huile camphrée, l'essence de lavande, l'essence de romarin. L'isomère lévogyre se rencontre dans l'essence d'épicéa. Le bornéol se présente sous forme d'un solide cristallin, peu soluble dans l'eau et facilement dans les solvants organiques. Un fait curieux : ses points de fusion et d'ébullition sont très voisins (204 et 210 °C respectivement). Cet alcool est donc aisément sublimable.

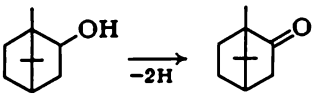
Le *camphre* est un solide cristallin fondant à 179 °C, d'odeur vive.

La présence dans la molécule de camphre de deux carbones asymétriques (atomes se trouvant aux croisements et marqués d'astérisques) devrait logiquement conduire à l'existence de quatre isomères optiques. Mais on ne connaît en réalité qu'un couple d'inverses optiques du camphre : camphre (+) et (—), ainsi qu'un camphre optiquement inactif (racémique). Ce nombre réduit de formes stéréoisomères du camphre est lié au fait que dans le système bicyclique rigide qu'est le camphre, les configurations des deux carbones asymétriques sont interdépendantes : elles ne peuvent changer que simultanément.

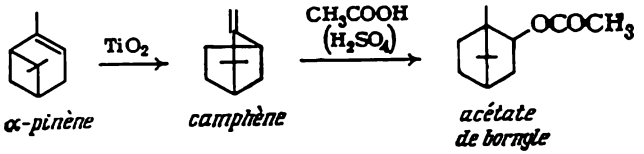
Le camphre naturel que l'on trouve le plus souvent dans les feuilles, les racines et le ligneux du camphrier est dextrogyre. C'est l'huile essentielle tirée de cet arbuste qui fournit la plus grande partie du camphre naturel. On en trouve également, en moindres quantités, dans d'autres essences : de basilic, d'absinthe, de sauge.

L'huile camphrée était utilisée autrefois comme cardiotonique. Aujourd'hui, le camphre est largement consommé comme plastifiant dans la fabrication du celluloïd (v. § 157). Les sources naturelles ne pouvant couvrir totalement les besoins en camphre, on le produit aussi par synthèse. En U.R.S.S., le camphre est préparé par déshydrogénation du bornéol tiré de l'essence d'épicéa de Sibérie qui en ren-

ferme quelque 40% (à l'état libre ou sous forme d'acétate):



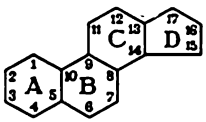
Un autre procédé part de l'α-pinène, constituant principal de l'essence de térébenthine. Ses vapeurs sont envoyées sur un catalyseur (TiO_2). Son squelette carboné se réarrange pour donner le *camphène*. L'addition de l'acide acétique sur le camphène conduit à une nouvelle transposition donnant l'*acétate de bornyle*:



L'acétate de bornyle est saponifié en bornéol dont l'oxydation (déshydrogénation) donne le camphre.

Les transpositions du squelette carboné pareilles à celles qu on a vues ci-dessus, sont assez fréquentes lors des transformations chimiques des terpènes bicycliques. Ce sont ces transformations qui confèrent son caractère original à cette famille de composés. Cette particularité a considérablement compliqué l'étude de la structure des terpènes. Le chimiste organicien russe Evgeni Wagner qui a beaucoup fait dans ce domaine, les appelait, d'une façon imagée, « caméléons chimiques ».

§ 181. **Stéroïdes.** Les *composés stéroïdes* ont pour base la structure tétracyclique du *cyclopentaneperhydrophénanthrène* dont le schéma, avec la numérotation adoptée pour ces structures, figure ci-dessous (les noyaux sont traditionnellement désignés à l'aide de lettres latines):

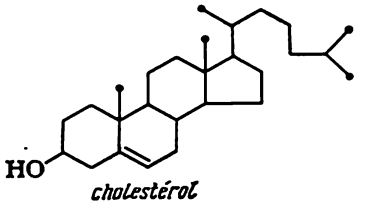


Normalement, les stéroïdes portent des méthyles en 10 et 13, et aussi des chaînes latérales et des substituants en d'autres positions (surtout en 3 et en 17), ainsi que des liaisons multiples. Tous les

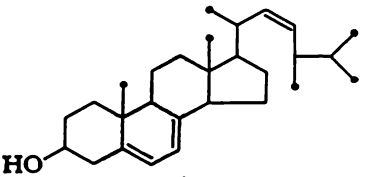
carbones se trouvant aux croisements de la structure cyclique (5, 8, 9, 10, 13, 14) sont asymétriques (l'asymétrie pouvant apparaître, en outre, en d'autres endroits du fait d'une monosubstitution d'autres atomes), ce qui fait que les stéroïdes peuvent présenter un grand nombre de stéréoisomères. L'isomérie de structure rend la diversité des composés stéroïdes encore plus grande.

Les stéroïdes se rencontrent fréquemment à l'état naturel. Un exemple en est fourni par le *cholestérol*, substance lipoïde que contient toute cellule d'un organisme animal. Les cellules végétales comportent d'autres stéroïdes. On retrouve le squelette stéroïde dans les acides biliaires, les venins des batraciens, dans certaines toxines végétales (saponines). Les hormones sécrétées par le pancréas et les glandes génitales ont également une structure stéroïde.

Le *cholestérol* se présente sous forme de lamelles grasses au toucher, fondant à 149 °C. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans les solvants organiques. Il se trouve dans les tissus et les humeurs de l'organisme, étant surtout concentré dans le cerveau, le foie, les reins et dans le sang. Des troubles de sa concentration normale dans le sang humain (entre 160 et 220 mg par 100 ml) accompagnent certaines maladies. Le cholestérol est introduit en partie avec la nourriture (les graisses et le jaune d'œuf sont particulièrement riches en cholestérol), mais, comme c'est établi aujourd'hui, l'organisme synthétise 80% environ de son cholestérol. Aussi le dépôt de cholestérol sur les parois vasculaires (artériosclérose) est-il dû avant tout au métabolisme cholestérolique perturbé et non à l'excès de cholestérol dans les aliments:



cholestérol

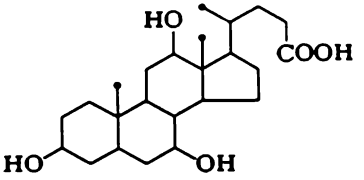


ergostérol

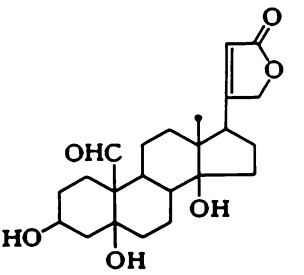
Par rapport au cholestérol, l'*ergostérol* possède deux doubles liaisons et un méthyle de plus. L'action des rayons UV le transforme en vitamine D_2 (calciférol).

L'*acide cholique* est un des *acides biliaires*, composés à squelette stéroïde contenus dans la bile. Ces substances facilitent la digestion des corps gras, fixent certains poisons et favorisent leur évacuation

de l'organisme :



acide cholique

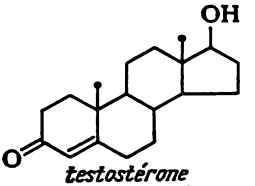


strophantidine

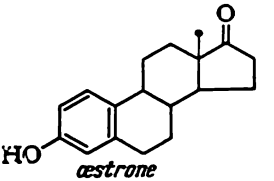
La *strophantidine* est l'aglycone constituant de plusieurs glucosides cardiotoniques issus de *Strophantus*, qui sont des poisons violents (ils arrêtent le fonctionnement du cœur). Administrés en faibles doses, ces produits stimulent l'activité cardiaque et sont, à ce titre, utilisés en thérapeutique. La strophantidine combinée au *rhamnose* (un glucide) entre dans la composition de la *convallatoxine*, glucoside du muguet (*Convallaria majalis*).

Les *bufogénines*, venins du crapaud, et les *saponines*, hétérosides végétaux, qui ont la propriété de former avec l'eau une mousse très stable, possèdent une structure analogue.

Les *hormones* sont des substances élaborées par les glandes endocrines et qui sont les régulateurs de processus vitaux très importants. Nous allons parler ici de quelques hormones stéroïdes, mais on connaît également certaines hormones polypeptidiques (insuline) et aromatiques (adrénaline). Les *hormones stéroïdes* sont sécrétées par la cortico-surrénale et les glandes génitales. Elles régularisent la croissance de l'organisme et son vieillissement, agissent sur les fonctions de reproduction et plusieurs autres aspects de l'activité vitale. Nous reproduisons ici les formules de deux hormones sexuelles, mâle (*testostérone*) et femelle (*œstrone*) :



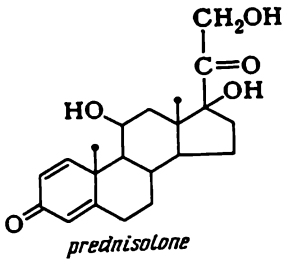
testostérone
(hormone mâle)



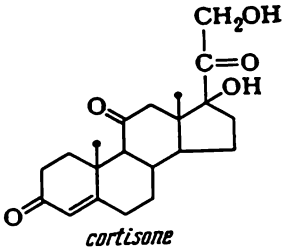
œstrone
(hormone femelle)

La *cortisone* est une des 20 hormones cortico-surrénales (corticoïdes). Elle est responsable du métabolisme des glucides. On l'admi-

nistre dans de nombreuses maladies aiguës (rhumatisme aigu, crise d'asthme bronchique, réactions inflammatoires, états allergiques). Elle est synthétisée à partir de stéroïdes plus accessibles, tels que le cholestérol ou la solanidine (tirée d'une morelle, *Solanum laciniatum*). On synthétise aussi certains analogues de la cortisone, telle la *prednisolone* (*déhydrohydrocortisone*) :



prednisolone



cortisone

CHAPITRE XXIII

COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES

§ 182. Classification. Corrélations entre la structure et les propriétés. Nous avons déjà mentionné, à maintes reprises, des composés organiques variés possédant une grosse molécule ; c'est le cas des caoutchoucs, des matières protéiques, des polysaccharides. Ces composés dont les masses moléculaires atteignent des milliers et des millions sont appelés *macromoléculaires* (*polymères*). Certains d'entre eux, comme cela a déjà été signalé, jouent un rôle important dans les organismes vivants. De nos jours, on sait synthétiser un grand nombre de composés macromoléculaires très divers utilisés en industrie pour la fabrication de différents produits : plastiques, fibres, élastomères. Ce sont les propriétés physiques et mécaniques de ces composés qui importent avant tout : résistance mécanique, élasticité, thermostabilité. L'étude des composés macromoléculaires montre que ces propriétés physico-mécaniques sont surtout fonction de la forme de leur molécule.

On distingue principalement deux types de polymères suivant leur forme moléculaire : *polymères linéaires* et *polymères tridimensionnels*. Il existe aussi un grand nombre de polymères possédant une structure intermédiaire entre ces deux types extrêmes.

La faculté de former des fibres et pellicules résistantes, une bonne élasticité, l'aptitude à se dissoudre et à fondre dès qu'on élève la température, tout cela caractérise les polymères linéaires. Leurs représentants types sont le caoutchouc avec ses analogues synthétiques, les fibres de polyamide.

Les polymères tridimensionnels sont infusibles, insolubles, beaucoup moins élastiques que les linéaires, souvent même assez fragiles. Dans le cas de ces polymères les termes « molécule » ou « masse moléculaire » n'ont, à proprement parler, aucun sens : tout objet fait en un polymère tridimensionnel n'est qu'une seule molécule géante. Ces polymères sont parfois appelés *réticulés*. Un polymère linéaire est transformable en tridimensionnel par « réticulation » de ses macromolécules linéaires en une sorte de filet : c'est ce qui se passe lors de la vulcanisation du caoutchouc. Les résines phénol-formol et les résines glycérophtaliques sont aussi des polymères tridimensionnels types.

Il est certain que les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère subissent l'influence non seulement de la forme mais aussi de la *nature chimique* de la macromolécule. Si une interaction prononcée est absente entre les macromolécules d'un polymère linéaire (cela témoigne de l'absence de groupes polaires qui pourraient donner lieu à une telle interaction), ces macromolécules se déplacent facilement les unes le long des autres, d'où la ductilité d'un tel polymère. C'est le cas du caoutchouc non vulcanisé ou du polyéthylène (surtout à température élevée). L'élasticité de ces matières a ses limites. A mesure que l'interaction entre les macromolécules du polymère linéaire s'amplifie (ce qui est le résultat de l'accumulation dans le polymère de groupes polaires qui interagissent), ses propriétés deviennent de plus en plus proches de celles d'un polymère tridimensionnel. Tel est le cas de la cellulose dont les macromolécules linéaires sont solidement attachées les unes aux autres par des liaisons hydrogène. Le même résultat peut être atteint en attachant chimiquement entre elles les macromolécules d'un polymère linéaire qui devient ainsi réticulé.

Selon la composition de leur chaîne principale, les polymères peuvent être *à chaîne carbonée* ou *à chaîne hétérogène* (cette dernière comportant des atomes de divers éléments). Une classe importante est celle des *polymères organominéraux* dont la molécule renferme, à côté d'éléments organogènes habituels, des atomes d'autres éléments: silicium, phosphore, bore, titane.

Les composés macromoléculaires se forment par réunion d'un grand nombre de molécules de substances bas-moléculaires (*monomères*). Les plus importants monomères sont: alcènes (éthylène, propylène, isobutylène), dièmes (butadiène, isoprène), monomères vinyliques (éthers et esters vinyliques, chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène), alcools polyatomiques (éthylèneglycol, glycérol, pentaérythrol), phénol et ses homologues, aldéhydes (formaldéhyde et, dans une moindre mesure, acétaldéhyde), dérivés d'acides insaturés (esters et nitriles des acides acrylique, méthacrylique, maléique), acides dicarboxyliques (adipique, maléique, téréphtalique), polyamines (hexaméthylènediamine), composés amidiques (urée, caprolactame). Les monomères se lient entre eux par polymérisation ou par polycondensation.

COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES POLYMÉRISÉS

§ 183. Réactions de polymérisation. Ces réactions consistent en l'addition d'un grand nombre de molécules de monomères les unes sur les autres. Ce processus peut être exprimé par

$$n\mathrm{M} \rightarrow \mathrm{M}_n$$

où M est la molécule de monomère

M_n est la molécule de polymère (macromolécule)

n est le nombre de motifs monomères de la macromolécule (*degré de polymérisation*).

Les réactions de polymérisation s'effectuent par addition sur liaisons multiples ou bien par ouverture de cycles. Il suffit alors que le monomère possède au moins un groupement réactif.

La réaction en chaîne est déclenchée par un *initiateur*. C'est souvent un composé facilement dissociable en radicaux libres. Un tel radical fait passer la molécule de monomère à la forme radicalaire en amorçant ainsi une réaction de polymérisation en chaîne (*polymérisation radicalaire*). C'est ainsi que l'action du peroxyde de benzoyle transforme le styrène en polystyrène.

Formation de l'initiateur:

$$\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ C_6H_5CO \end{array}\right]_2 \rightarrow C_6H_5\cdot + CO_2$$

peroxyde de benzoyle

Initiation de la chaîne:

$$C_6H_5-CH=CH_2 + C_6H_5\cdot \rightarrow \cdot\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5$$

styrène

Polymérisation en chaîne:

$$\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}=CH_2 + \cdot\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5 \rightarrow \cdot\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{C_6H_5CH=CH_2}$$

$$\rightarrow \cdot\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5, \text{ etc.}$$

La polymérisation en chaîne est rapide même à basse température. Parfois sa vitesse est telle que la réaction a la forme d'une explosion. Les intermédiaires de polymérisation sont des particules instables. Dans notre cas, ce sont des radicaux, mais ils peuvent aussi être des ions. Une fois amorcée, la réaction en chaîne se poursuit jusqu'à l'épuisement complet du monomère ou une rupture de la chaîne.

A côté des réactions de polymérisation radicalaires, on connaît des réactions qui suivent un *mécanisme ionique*: les particules actives sont alors des cations (*polymérisation cationique*) ou des anions (*polymérisation anionique*).

Les monomères qui se prêtent à un de ces mécanismes peuvent, en même temps, rester inertes dans les conditions de la polymérisation selon un autre mécanisme. Ainsi, le styrène est apte à la polymérisation cationique, mais ne l'est pas à la polymérisation anioni-

que. Le méthacrylate de méthyle, au contraire, se polymérise d'après le mécanisme anionique, mais ne se prête pas à la polymérisation cationique. En revanche, les deux monomères manifestent à peu près la même réactivité lors d'une polymérisation radicalaire.

Outre la polymérisation en chaîne, il existe une *polymérisation d'addition*. L'exemple en est donné par la polymérisation de l'isobutylène en présence d'acide sulfurique (v. § 32).

L'industrie se sert d'un certain nombre de procédés de polymérisation qui diffèrent les uns des autres par leurs conditions. Les monomères liquides se prêtent à la *polymérisation en masse*, le polymère obtenu ayant la forme d'un bloc monolithe. La polymérisation peut être conduite dans un solvant, capable de dissoudre le monomère ; le polymère peut rester en solution ou précipiter. Lors de la polymérisation en émulsion le monomère est suspendu en fines gouttelettes dans un liquide qui ne le dissout pas ; une telle polymérisation conduit au latex : suspension de fines particules de polymère, ressemblant au lait (dans lequel les particules de graisse sont suspendues dans le milieu aqueux).

La polymérisation d'un mélange de monomères (*copolymérisation*) présente un grand intérêt industriel. En modifiant la composition du mélange monomérique, on arrive à contrôler, avec une grande précision, les propriétés des produits préparés. Des exemples en seront donnés plus bas.

§ 184. Polyoléfines. La polymérisation des oléfines, conduisant à des produits macromoléculaires précieux, a acquis une importance particulière.

Boutlérov fut le premier à observer ce qu'il appela *condensation* des oléfines. Il décrivit, notamment, l'obtention de l'isobutylène dimère en faisant remarquer que ce processus pouvait se poursuivre par addition d'une troisième molécule et ainsi de suite. Mais on n'a pu obtenir des polymères solides à partir d'oléfines que beaucoup plus tard, au cours des années quarante-cinquante.

L'éthylène, oléfine la plus simple, est polymérisable par plusieurs procédés : sous une pression de l'ordre de 1200 à 1500 kgf/cm^2, la réaction étant amorcée à l'aide d'oxygène ou de peroxydes organiques (*polyéthylène haute pression*) ; sous basse pression, sur catalyseurs organométalliques : mélanges d'aluminiumalcoyles et de sels de titane (*polyéthylène basse pression*) :

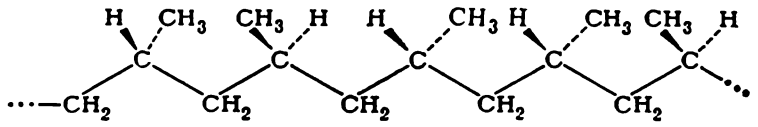
$$CH_2 = CH_2 \rightarrow \ldots -CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2- \\ -CH_2-\ldots$$

Le *polyéthylène* (*polythène*, *PE*) est en fait un hydrocarbure saturé d'une masse moléculaire allant de 20 000 à 1 million. C'est un solide transparent, à bonne stabilité chimique, à température de ramollissement de 100 à 130 °C, à charge de rupture à la traction de

120 à 340 kg/cm², à faible conductivité thermique et électrique. On l'applique comme enrobage isolant pour câbles électriques, pour fabriquer des pellicules transparentes qui sont utilisées en qualité d'emballage et dans les bâches où il remplace le verre. On en confectionne aussi de la vaisselle et beaucoup d'autres objets.

Le *polypropylène* (*PP*) est obtenu du propylène à l'aide de procédés analogues. Longtemps on a cru que la polymérisation du propylène ne pouvait donner que des produits huileux. Mais lorsqu'on a appris à effectuer la *polymérisation stéréospécifique* (v. plus bas) du propylène, on a pu obtenir une matière transparente à température de ramollissement de 160-170 °C, à charge de rupture à la traction de 260-500 kg/cm² et à bon pouvoir isolant. En faisant passer du polypropylène fondu à travers des filières, on obtient les fibres de polypropylène, très résistantes et chimiquement stables. On en fait des cordes, des filets de pêche, des tissus filtrants. Dans l'industrie textile, l'usage de ces fibres est limité, car elles se prêtent mal à l'application des colorants courants. Mais on a créé récemment des colorants capables de teindre ce polymère en masse.

La polymérisation stéréospécifique du propylène consiste en la formation d'une structure stérique strictement ordonnée de la chaîne linéaire du polymère. Au cours de la polymérisation il apparaît dans la chaîne des carbones asymétriques. Leurs configurations peuvent alterner sans suivre aucun ordre: c'est le *polypropylène atactique*:



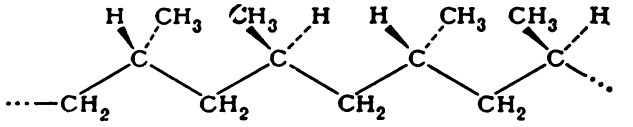
A

La formule A représente la chaîne principale de la macromolécule (alternance des groupes $-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$) comme se trouvant dans le plan de la feuille de papier *, alors que l'hydrogène et le groupe CH_3 sont à se représenter sortant de ce plan. Dans le polypropylène atactique les groupes CH_3 et les atomes d'hydrogène se trouvent soit « au-dessous du plan » (pointillés), soit « au-dessus du plan » (traits gras), sans aucune régularité.

La polymérisation stéréospécifique conduit à des structures stériques ordonnées, tel le *polymère syndiotactique* B qui a cette structu-

* Ce n'est pas tout à fait exact, car, en réalité, la chaîne principale forme une spirale spatiale.

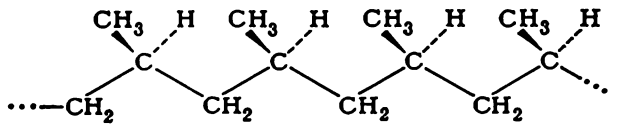
re stérique :



B

Un polymère syndiotactique est caractérisé par une alternance régulière de la position spatiale des substituants H et CH_3 : chacun de ces groupes retrouve le même côté du plan du dessin dans chaque deuxième motif.

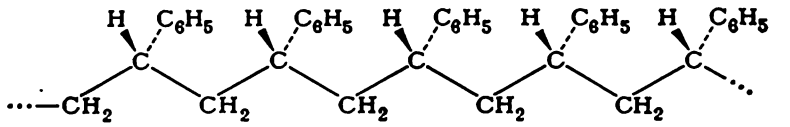
Tous les groupes identiques (CH_3) du *polymère isotactique* C se trouvent d'un même côté du plan du dessin (tournés vers l'observateur), tandis que tous les atomes H se trouvent du côté opposé :



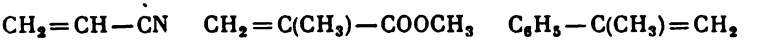
C

Les isomères stéréoréguliers isotactiques ont les propriétés physiques et chimiques les plus précieuses.

Le *styrène* peut aussi fournir des polymères isotactiques. La structure du polystyrène isotactique est la suivante :

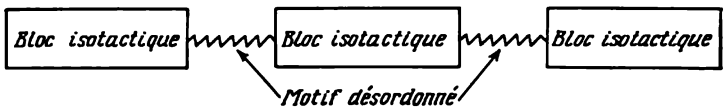


Le *polystyrène* est un solide translucide incolore que tout le monde connaît bien sous forme de « verre organique ». La température de ramollissement du polystyrène atactique est voisine de 85 °C et celle du polystyrène isotactique est de 230 °C, ce dernier pouvant donc être exploité à des températures plus élevées que le premier. Sont largement appliqués les copolymères du styrène avec d'autres monomères, tels que l'acrylonitrile (I), le méthylméthacrylate (II) ou l'α-méthylstyrène (III) :



I II III

Les caractéristiques physico-mécaniques des copolymères sont supérieures à celles du polystyrène pur. Un polystyrène particulièrement précieux, dit *choc*, se prépare par la *copolymérisation séquencée* qui donne un polymère où des blocs résultant de la polymérisation d'un des monomères alternent avec des blocs polymères issus de l'autre monomère. La *polymérisation en blocs isotactiques* permet d'atteindre le même résultat sans recourir à un mélange de monomères: un polymère de ce type s'obtient à partir d'un seul monomère et les blocs se distinguent les uns des autres non par leur composition, mais par leur structure spatiale. Le schéma ci-dessous montre un polymère en blocs isotactiques séparés par des éléments à structure spatiale désordonnée:



La longueur des blocs, la fréquence et les dimensions des éléments à structure désordonnée influencent les propriétés des polymères. On sait, notamment, que les éléments organisés (cristallins) sont responsables de la résistance mécanique du polymère et les éléments à structure désordonnée (amorphes) répondent de son élasticité. Pour avoir un produit à propriétés voulues, il faut trouver une juste proportion pour les parties cristalline et amorphe. Il est intéressant de noter que les métaux présentent la même particularité: leur résistance et leur élasticité sont également fonction du degré de cristallinité.

§ 185. **Polymères vinyliques.** Les hydrocarbures ne sont pas les seuls composés organiques polymérisables; il y a beaucoup de composés à double liaison, portant le nom de *monomères vinyliques*, qui peuvent également entrer en polymérisation. La formule générale de ces composés est $CH_2 = CH-X$ où X = chlore, CN, $COOCH_3$, etc. Les polymères correspondants ont cette forme:

$$\cdots-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-\cdots$$

Le polychlorure de vinyle (X = Cl) est un polymère particulièrement important de ce type. Il est produit industriellement depuis la fin des années trente; jusqu'en 1965, il a détenu la première place pour le volume de production. Maintenant il est devancé par le polyéthylène, mais la production du polychlorure de vinyle reste impres-

sionnante : près de 20 % de la quantité totale des matières synthétiques produites.

Le *polychlorure de vinyle* (*polyvinylchlorure*, *PVC*) est un produit thermoplastique d'une masse moléculaire de 300 000 à 400 000. Il est dur à température ambiante, mais on peut le rendre mou et souple en le mélangeant à des solvants difficilement volatils (*plastifiants*) : esters de l'acide phtalique ou de l'acide phosphorique, tels le phtalate de dibutyle ou de dioctyle, le phosphate de tricrésyle, etc. Le PVC plastifié sert à fabriquer des feuilles flexibles (pour revêtement des planchers, des murs), des pellicules ; on en obtient divers objets par façonnage sous pression. Il est aussi utilisé pour la fabrication d'un cuir artificiel, de gants de protection. Le PVC non plastifié qui est rigide s'emploie pour produire des tuyaux (ces tuyaux ne craignent pas la corrosion et remplacent les tuyaux en plomb dans les appareils chimiques) ou certains éléments des portes et des fenêtres. En électrotechnique, on utilise le PVC pour enrober les câbles électriques et fabriquer certaines pièces d'appareils. On en fait aussi des joujoux, des fournitures de sport et de bureau, des nappes, des rideaux. De plus, on peut en obtenir des fibres synthétiques bon marché (commercialisées en U.R.S.S. sous le nom de *chlorine*) dont sont confectionnés des tissus filtrants, des filets de pêche, de la bonneterie, du linge « médicinal ». Par traitement spécial, le PVC peut être obtenu sous forme d'un matériau mousse (*mousse de PVC*) dont on fait du cuir artificiel, des supports de tapis, des revêtements de plancher.

Une grande stabilité thermique et chimique caractérise les polymères issus des *éthylènes fluorés* : le *fluoroplaste-3* (*ftorlon-3* nom commercial du produit soviétique) préparé du trifluorochloréthylène et le *fluoroplaste-4* (*ftorlon-4*), obtenu à partir du tétrafluoréthylène :

$$n\mathrm{CF_2{=}CClF} \rightarrow \ldots\mathrm{-CF_2-CClF-CF_2-CClF-}\ldots$$

fluoroplaste-3

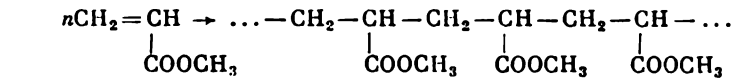
$$n\mathrm{CF_2{=}CF_2} \rightarrow \ldots\mathrm{-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-}\ldots$$

fluoroplaste-4

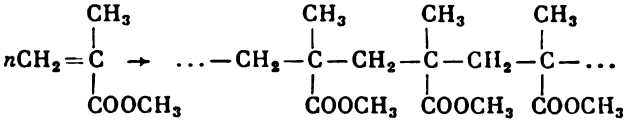
L'inertie chimique de ces plastiques fluorés les fait ressembler aux métaux nobles : ils résistent aux acides concentrés, aux oxydants, aux solutions aqueuses d'alcalis, à tous les solvants organiques ordinaires. Ils sont utilisables même à 250-300 °C. Ces polymères jouent un grand rôle dans plusieurs nouveaux domaines techniques.

On fait un large usage du polyacrylate de méthyle et du polyméthacrylate de méthyle, obtenus à partir des esters de deux acides insaturés : acrylique et méthacrylique. Ce sont également des monomères vinyliques dont on prépare un « verre organique » apparenté

au polystyrène :

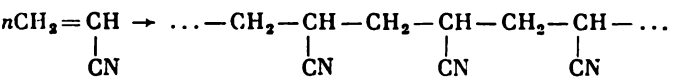


acrylate de méthyle — polyacrylate de méthyle



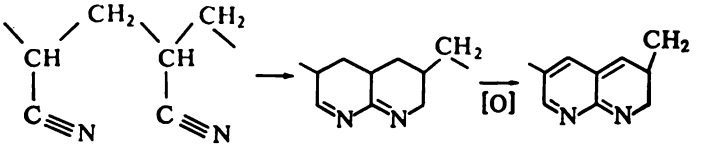
méthacrylate de méthyle — polyméthacrylate de méthyle

Des produits précieux résultent de la polymérisation de l acrylonitrile :

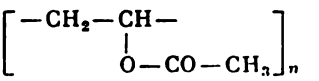


A partir du polyacrylonitrile on prépare les fibres, commercialisées en U.R.S.S. sous le nom de Nitron (laine artificielle). Ces fibres sont obtenues par filage à sec : on fait passer une solution de polyacrylonitrile dans le diméthylformamide, portée à 120-130 °C, à travers des filières, en l'envoyant ensuite dans un puits à air chaud (180 à 250 °C) où le solvant s'évapore et un filament se forme. Mais on se sert surtout du procédé humide qui consiste à envoyer la solution de polymère sortant des filières dans un bain de précipitation (solvant mélangé à de l'eau). Le fil obtenu est utilisé pour fabriquer des articles tricotés, des tissus pour costumes et pour emplois industriels.

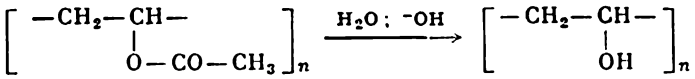
Chauffé à l'air vers 200 à 250 °C, le polyacrylonitrile est cyclisé et déshydrogéné, donnant une matière polymère thermostable, à pouvoir semiconducteur :



Les éthers et les esters de l'alcool vinylique (v. §§ 77 et 109) peuvent eux aussi servir de monomères. Ainsi, l'acétate de vinyle forme un polymère de la structure suivante :



Le *polyvinylacétate* s'emploie dans la fabrication de vernis, de colles. On en impreigne les tissus pour les rendre infroissables. Son hydrolyse en présence d'une faible quantité d'alcali conduit à l'*alcool polyvinylique* (*alvyl*) :



Contrairement aux autres polymères, cet alcool est aisément hydrolysable, ce qui est dû à la présence d'hydroxyles, mais il est en revanche insoluble dans les solvants hydrocarbonés. On utilise l'alcool polyvinylique pour l'obtention des fibres synthétiques, commercialisées en U.R.S.S. sous le nom de *Vynol*. La présence d'hydroxyles libres permet d'y introduire des restes de différents acides carboxyliques en conférant au *polymère modifié* des propriétés de l'échange d'ions, un pouvoir bactéricide et autres propriétés voulues. On apprécie l'hygroscopicité du Vynol, tandis que les pellicules que l'on prépare de l'alcool polyvinylique se distinguent par une faible perméabilité aux gaz.

§ 186. Caoutchouc naturel et synthétique. Le caoutchouc naturel est une masse amorphe et élastique, tirée du suc lacté (*latex*) des plantes laticifères, dont la plus connue est l *Hevea brasiliensis*, arbre originaire des forêts tropicales du Brésil. D'autres végétaux (tropicaux, essentiellement) en renferment également mais en moindres proportions. Quelques spécimens de caoutchouc furent amenés en Europe dès le XVIII[e] siècle, mais, à l'époque, on ne put trouver aucune application valable à ce produit. Ce n'est qu'en 1823 que l'Ecossais Charles Mackintosh inventa un procédé d'impreignation des tissus par le caoutchouc et se mit à en confectionner des manteaux imperméables (que l'on surnomma mackintosh en l'honneur de l'inventeur). Leur qualité n'était pas fameuse : le caoutchouc dont ils étaient impreignés, devenait visqueux par un temps chaud et, en hiver, il se solidifiait et cassait.

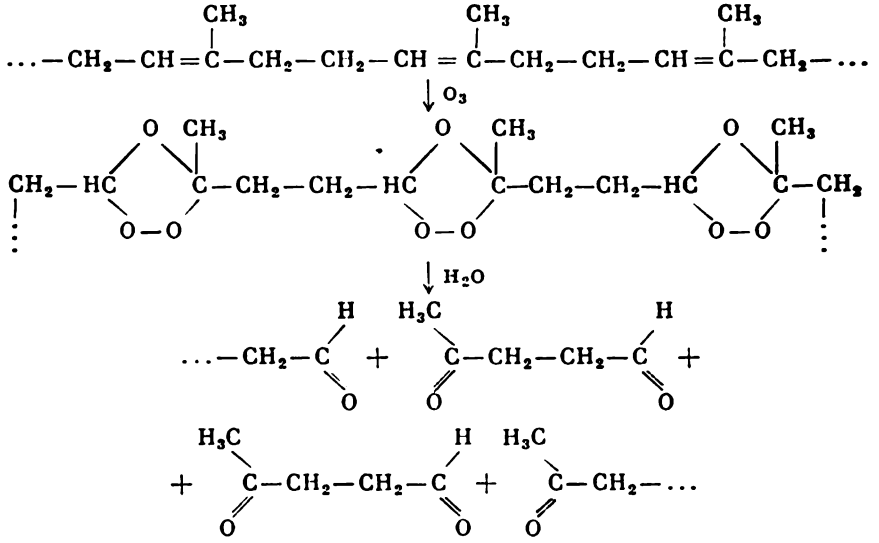
C'est à partir de 1839 que le caoutchouc put être utilisé à l'échelle industrielle, grâce à la découverte du *procédé de vulcanisation* (traitement au soufre) qui permet de transformer le caoutchouc naturel en une matière, dont la propriété la plus précieuse est son élasticité. Depuis cette époque, l'application industrielle du caoutchouc connut un développement rapide. La majeure partie du caoutchouc fut bientôt consommée par l'industrie automobile, suivie de l'industrie électrotechnique et de la production de divers articles techniques en caoutchouc.

Les propriétés chimiques du caoutchouc sont celles d'un composé insaturé type : il fixe le brome, le bromure d'hydrogène, il est apte à l'hydrogénation catalytique. La distillation sèche (chauffage

à l'abri de l'air) le décompose avec formation d'un hydrocarbure diénique, l'isoprène (méthyl-2 butadiène-1,3).

Les bases des conceptions modernes sur la structure du caoutchouc furent jetées par C. Harries (1909-1912) qui se servit de la *réaction d'ozonisation*. Depuis, les chimistes ont souvent recours à cette réaction dans l'étude des composés insaturés (v. § 32).

Par ozonisation du caoutchouc, Harries obtint l'aldéhyde lévulique $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CHO$. Cela prouve que le caoutchouc est un polymère linéaire issu d'une addition mutuelle en 1,4 des molécules d'isoprène :

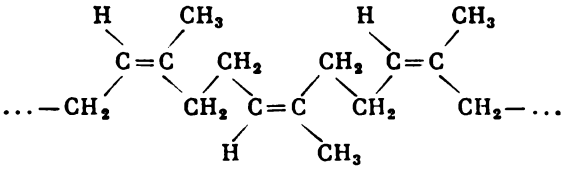


Le caoutchouc naturel est un mélange d'*homologues de polymérisation* : molécules dont la masse peut varier entre 50 000 et 3 000 000. L'essentiel de sa masse est constitué de fractions dont la masse moléculaire dépasse un million.

L'aptitude de l'isoprène à être polymérisé sous l'action des rayons UV et de certains réactifs chimiques fut connue dès la fin du siècle dernier. Naturellement, on essaya maintes fois de reproduire le caoutchouc naturel par polymérisation de l'isoprène. Mais, pendant une cinquantaine d'années, ces tentatives échouèrent toujours. La cause de ces échecs n'est devenue claire qu'au cours de dernières décennies, lorsqu'on a pu préciser tous les détails de la structure du caoutchouc.

Le caoutchouc naturel est un polymère linéaire d'isoprène qui possède non seulement une structure strictement régulière mais aussi une configuration déterminée autour de sa double liaison. Sa struc-

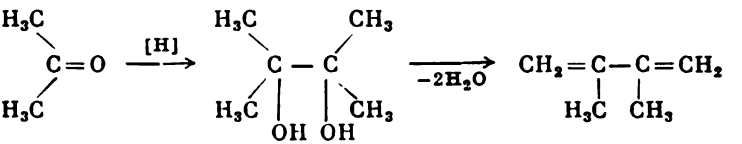
ture est celle du polyisoprène-1,4, dont la chaîne polymère présente une configuration *cis*:



L'obstacle à surmonter pour reproduire le caoutchouc naturel consiste donc à reconstituer par voie synthétique cette chaîne strictement régulière (sans ramifications) de configuration *cis*.

Nous avons déjà mentionné les multiples tentatives d'obtention du caoutchouc par polymérisation de l'isoprène, vu le lien évident qui existe entre l'isoprène et le caoutchouc. Pour la première fois, une matière caoutchouteuse fut préparée à partir de l'isoprène par Ostromyslenski et Lébédev (1906), mais la qualité de ce produit polymère n'était absolument pas satisfaisante. De plus, était évident que même si un produit de bonne qualité était obtenu, on aurait à surmonter une nouvelle difficulté: on ne savait encore, à l'époque, produire un isoprène bon marché et en quantités suffisantes. On se tourna donc vers l'étude de la polymérisation de diènes plus accessibles.

En 1899, le chimiste organicien russe Ivan Kondakov avait établi qu'un homologue de l'isoprène, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, pouvait donner par polymérisation catalytique une masse caoutchouteuse. L'Allemagne profita de la découverte de Kondakov au cours de la Première Guerre mondiale. Le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 fut préparé à partir de l'acétone:



acétone — pinacol — diméthyl-2,3 butadiène-1,3

La qualité du « méthylcaoutchouc » obtenu par polymérisation était mauvaise: les pneus que l'on en fabriquait ne parcouraient que 3000 m contre 10 000 km pour les pneus en caoutchouc naturel; les chambres à air étaient usées après quelques centaines de kilomètres. Dès que la nécessité impérative due à la guerre ne se fit plus sentir, la production de ce caoutchouc synthétique fut abandonnée.

En U.R.S.S., les recherches sur la polymérisation des hydrocarbures diéniques étaient conduites par Lébédev. Le gouvernement soviétique organisa, en 1926, un Concours international qui prévoyait la mise au point d'un procédé d'obtention du caoutchouc synthétique. Après deux années d'un travail intense, un groupe de chimistes sous la direction de Lébédev présenta au jury du con-

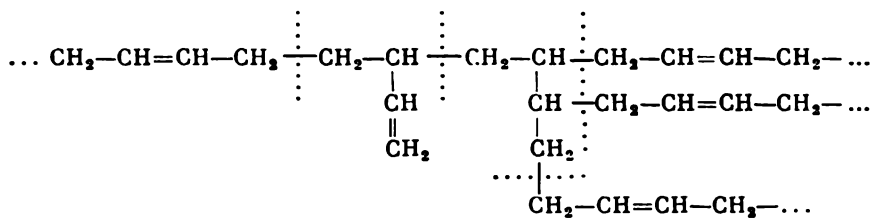
cours, conformément aux conditions requises, 2 kg de caoutchouc synthétique et la description d'un nouveau procédé de son obtention.

Ce travail de Lébédev remporta le premier et unique prix du concours. Il fut décidé de mettre le nouveau procédé à la base du projet d'une production industrielle du caoutchouc synthétique, première dans le monde. Déjà en 1931 les premiers 260 kg de ce caoutchouc furent produits dans une usine pilote, tandis que deux nouvelles usines de caoutchouc synthétique entraient en service l'année suivante.

Le *procédé Lébédev* prévoit l'obtention du caoutchouc synthétique à partir de l'alcool éthylique. Sous l'effet du catalyseur mis au point par Lébédev (un mélange d'oxydes d'aluminium, de zinc et de quelques autres métaux) l'éthanol est simultanément déshydraté et déshydrogéné, donnant du butadiène :

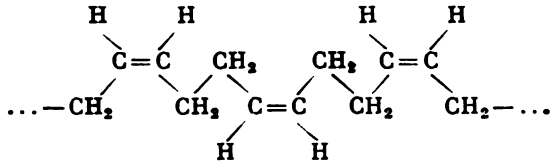
$$2C_2H_5OH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Le butadiène est séparé de l'éthanol n'ayant pas réagi et de nombreux sous-produits avant d'être soumis à la polymérisation qui se produit sous l'action du sodium métallique. Comme le butadiène se polymérise non seulement en 1,4, mais aussi en 1,2, la macromolécule qui en résulte n'est pas tout à fait linéaire. Elle se ramifie :



Les pointillés délimitent les motifs butadiéniques.

Ce n'est qu'à l'époque d'après-guerre que l'on a appris à effectuer une polymérisation stéréospécifique (conduisant à une conformation spatiale parfaitement régulière) du butadiène en 1,4, sous l'action de catalyseurs organométalliques (aluminiumalcoyles mélangés à des sels de titane, de zirconium et à d'autres additifs). Cela a permis d'améliorer sensiblement la qualité du caoutchouc synthétique au butadiène. La chaîne polymère de ce caoutchouc stéréorégulier a la même configuration *cis* que celle du caoutchouc isoprène naturel :



Aujourd'hui, les ressources de matières premières sur lesquelles s'appuie l'industrie de caoutchouc synthétique ne sont plus les mêmes.

Plutôt que de consommer des produits pouvant servir à l'alimentation (blé, pommes de terre) pour obtenir l'éthanol de départ, cet alcool est synthétisé à partir de l'éthylène ou extrait des hydrolysats du bois. On se sert de plus en plus largement d'un autre procédé, dans lequel le butane et le butylène (gaz de craquage du pétrole) sont directement déshydrogénés en butadiène.

Les pays dépourvus de leur propre pétrole, comme l'Allemagne, ont organisé la production du butadiène en partant de la houille par l'intermédiaire de l'acétaldéhyde ou du butynediol-1,4.

Le caoutchouc synthétique au butadiène fut le premier à être produit à l'échelle industrielle dans plusieurs pays. Nous avons déjà signalé que les premières usines furent construites en Union Soviétique (1932). Entre 1937 et 1940, cette production fut lancée en Allemagne et aux Etats-Unis. Le caoutchouc de ce type garde toujours sa valeur (surtout s'il s'agit du polymère stéréorégulier), mais maintenant on produit aussi d'autres caoutchoucs synthétiques. Ce sont tout d'abord des copolymères où, à côté du butadiène, on trouve certains autres monomères: styrène, acrylonitrile, méthylvinylpyridine.

La production du caoutchouc isoprène stéréorégulier (dont la structure et les propriétés sont tout à fait identiques à celles du caoutchouc naturel) connaît un développement rapide. L'isoprène de départ est obtenu par déshydrogénation catalytique de l'isopentane ou par autres procédés.

Le caoutchouc polychloroprène, préparé de l'acétylène (v. § 39), présente également un intérêt industriel. La polymérisation du chloroprène en 1,4 conduit au polymère de cette structure:

$$\ldots-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-\ldots$$

Sa masse moléculaire est supérieure à 100 000. Les articles que l'on en fabrique ont une meilleure stabilité à la lumière et à la chaleur, résistent mieux à l'action de produits pétroliers que le caoutchouc naturel. De plus, le caoutchouc polychloroprène est incombustible (sa teneur en chlore est d'environ 40 %). En U.R.S.S., ce caoutchouc synthétique est commercialisé sous le nom de *naïrite*.

On produit aujourd'hui des caoutchoucs synthétiques très variés. Cela permet d'avoir un choix de matériaux précieux, adoptés au maximum aux tâches qui leur sont confiées. On voit donc se réaliser ce que prédisait Sergheï Lébédev: « Quelle que soit son origine, un caoutchouc naturel n'est jamais autre chose que du même caoutchouc isoprénique. L'industrie ne peut donc s'attendre à ce que les caoutchoucs naturels, porteurs d'une gamme de propriétés déterminée, lui fournissent des propriétés plus variées. La synthèse de caoutchoucs conduit, par contre, à une diversité infinie. Chaque nouveau

caoutchouc possédant sa gamme de propriétés spécifique, l'industrie disposera donc d'une grande liberté dans le choix des propriétés souhaitées, liberté qu'elle n'a pas aujourd'hui. »

Lébédev a vu juste: aujourd'hui, l industrie produit des caoutchoucs synthétiques divers dont chacun a ses avantages dans un domaine d'application particulier. Ainsi, le caoutchouc butadiène-styrène, résistant à l'usure par frottement, est tout indiqué pour en fabriquer les pneus d'automobile; la faible perméabilité aux gaz du butylcaoutchouc (polymère d'isobutylène) le rend particulièrement adapté à la fabrication des chambres à air des pneus. Le caoutchouc polychloroprène, comme nous l'avons déjà signalé, est stable aux huiles et aux solvants; le caoutchouc (élastomère) éthylène-propylène résiste à l'action de l'ozone. Les caoutchoucs siloxanes (v. § 191) sont utilisables à des températures élevées; en même temps, ils gardent leur élasticité même à une température très basse.

Le fait que, déjà vers 1960, la production mondiale des caoutchoucs synthétiques a pratiquement égalé l'extraction du caoutchouc naturel (1,9 et 2,0 millions de tonnes respectivement) est, dans une certaine mesure, le résultat de la tendance à obtenir des caoutchoucs présentant des propriétés variées. Entre 1963 et 1973, la production du caoutchouc synthétique a été multipliée par 2,5. Le caoutchouc dont on se sert aujourd'hui est synthétique à 70 %.

Les propriétés de différents caoutchoucs synthétiques sont présentées dans le *Tableau 23*.

Tableau 23

Quelques propriétés de caoutchoucs vulcanisés

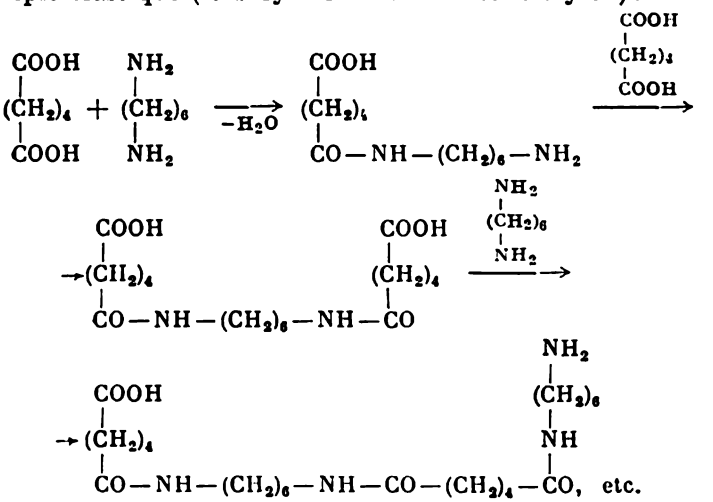
Type du caoutchouc synthétique	Composition	Propriétés des caoutchoucs vulcanisés à charges actives (noir de carbone)		
		Températures limites d'utilisation, °C	Charge de rupture à la traction, kg/cm²	Allongement relatif, %
au butadiène sodique	Butadiène	—52 à +150	100 à 150	350 à 450
au butadiène, stéréorégulier	Butadiène	—110 à +150	160 à 190	400 à 600
au butadiène-styrène	Butadiène (72 %), styrène (28 %)	—68 à +150	200 à 250	550 à 650
au nitrile acrylique	Butadiène (74 %), acrylonitrile (26 %)	—47 à +160	250 à 280	600 à 700
isoprène, stéréorégulier	Isoprène	—110 à +150	200 à 300	600 à 800
naturel	Isoprène	—71 à +150	250 à 350	600 à 850
polychloroprène	Chloroprène	—57 à +170	200 à 300	600 à 700

Avant d'être soumis à la vulcanisation, le caoutchouc est additionné de différentes substances qui améliorent sa qualité (charges, antivieillisseurs, colorants).

Au cours des premières décennies du XX^{e} siècle le caoutchouc était un matériau irremplaçable, sans lequel on n'aurait pu s'imaginer l'automobile, l'avion, la radio et l'électrotechnique, la fabrication de nombreux articles d'usage courant. Actuellement, ce monopole n'existe plus: il y a d'autres polymères synthétiques qui ont heureusement supplanté le caoutchouc dans plusieurs domaines.

POLYMÈRES DE CONDENSATION

§ 187. Réactions de polycondensation. Une *réaction de polycondensation* est normalement le fait de monomères à deux fonctions, dont les molécules s'additionnent les unes sur les autres en éliminant une molécule simple (H_2O le plus souvent). La polycondensation de l'acide adipique avec l'hexaméthylènediamine en est un exemple classique (le polyamide obtenu est le Nylon):



La polycondensation se déroule par étapes successives: les molécules s'additionnent l'une après l'autre. Tous les intermédiaires sont des substances stables que l'on doit activer à chaque fois pour que l'addition suivante puisse avoir lieu. Cette activation est faite par chauffage. Au fur et à mesure que la polycondensation se poursuit, la masse moléculaire du polymère augmente graduellement.

Outre ces deux voies principales de la synthèse des composés macromoléculaires — polycondensation et polymérisation, il en existe encore une dont l'importance s'est accrue ces derniers temps: il s'agit de la *polyaddition* qui sert, notamment, à obtenir le caoutchouc polyuréthanne. Le rôle de monomères y est joué par des diiso-

cyanates et glycols qui réagissent selon le schéma suivant:

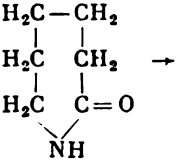
$$O=C=N-(CH_2)_n-N=C=O + HO-(CH_2)_m-OH \rightarrow$$
$$\rightarrow \ldots-O-(CH_2)_m-O-CO-NH-(CH_2)_n-NH-CO-O-(CH_2)_m-O-\ldots$$

§ 188. **Polyamides.** Un groupe important de produits synthétiques est constitué par les *polyamides*, composés macromoléculaires dans lesquels les motifs monomères sont liés entre eux par l'intermédiaire de groupes —CO—NH—. Leur structure les fait ressembler aux substances protéiques (v. § 173). Les matières premières nécessaires pour leur préparation sont moins accessibles que les simples monomères vinyliques; cela rend les polyamides des matériaux assez chers. Néanmoins, vu leurs propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles, les polyamides sont produits en grandes quantités. Leur domaine d'application principal est la fabrication des fibres synthétiques. Ces polymères se préparent par *polycondensation*. On obtient, à partir de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine, le polymère

$$\ldots-CO-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-\ldots$$

En le faisant passer, à l'état fondu (280 °C), à travers des filières, on obtient une fibre textile qui est appelée *Anide* en U.R.S.S., *Nylon 66* aux Etats-Unis, *Perlon T* en R.F.A., et *Luron* en Grande-Bretagne.

Pour obtenir la fibre polyamide *Capron* (*Nylon 6* aux Etats-Unis, *Perlon* en R.F.A., *Dederon* en R.D.A., *Silon* en Tchécoslovaquie), on part du caprolactame:



$$\rightarrow \ldots-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-\ldots$$

Une fibre apparentée appelée *œnanthe* s'obtient par polycondensation de l'acide ω-amino-œnanthique. Sa structure est la suivante:

$$\ldots-NH-(CH_2)_6-CO-NH-(CH_2)_6-CO-NH-(CH_2)_6-CO-\ldots$$

L'acide monomère de départ est synthétisé de l'éthylène et du tétrachlorure de carbone (*télomérisation*):

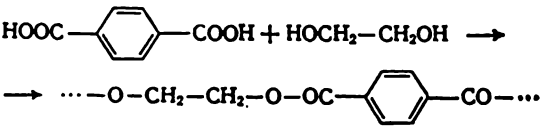
$$3CH_2=CH_2 + CCl_4 \rightarrow Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CCl_3 \xrightarrow{NH_3}$$
$$\rightarrow H_2N-(CH_2)_6-CCl_3 \xrightarrow{H_2O} H_2N-(CH_2)_6-COOH$$

Des polymères sont également préparés à partir d'acides aminocarboxyliques possédant 8 à 12 carbones.

Les fibres polyamide se caractérisent par une résistance mécanique élevée (charge de rupture à la traction $\approx$ 4000 kg/cm^2), résistance qu'elles gardent presque entièrement même à l'état humide. Elles se distinguent en outre par une bonne élasticité et une bonne stabilité à l'action de nombreux agents chimiques et microorganismes. Ces fibres se prêtent aisément à la teinture. Outre la fabrication de tissus ordinaires, elles trouvent des applications techniques importantes: on en fait des parachutes, des carcasses de pneus résistants pour automobile et avion, des courroies transporteuses, ainsi que des filets de pêche et des tissus filtrants.

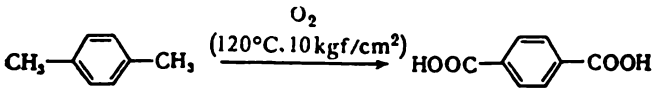
Pour les rendre plus stables à la lumière et à l'oxygène atmosphérique, les fibres polyamides sont additionnées de sels métalliques ou de sels d'amines aromatiques. Pour plus de blancheur, on y ajoute des *agents de blanchiment optique*: substances qui absorbent la lumière ultraviolette la transformant en bleue.

§ 189. Polyesters. Les substances macromoléculaires du type polyester résultent de la polycondensation des acides dicarboxyliques avec des alcools polyatomiques. Là, on peut se référer, à titre d'exemple, au *polytéréphtalate d'éthylène*, ester macromoléculaire de l'éthylèneglycol et de l'acide téréphtalique:



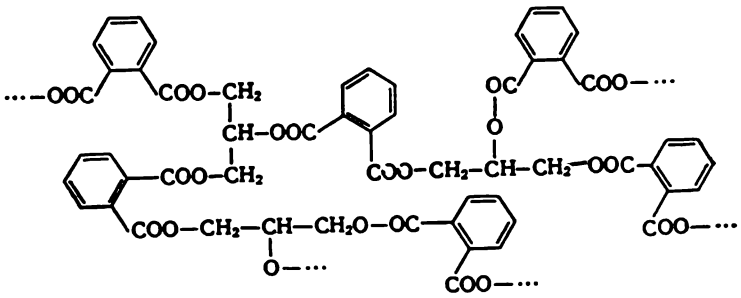
On peut partir non pas de l'acide téréphtalique mais de son ester diméthylique.

Le polytéréphtalate d'éthylène est employé pour la fabrication de pellicules et de fibres. Le nom commercial des fibres textiles est *Lavsan* en U.R.S.S., *Térylène* en Grande-Bretagne, *Dacron* aux Etats-Unis et *Tergal* en France. Mélangé à du coton, à de la laine ou à d'autres fibres, le lavsan sert à obtenir des tissus, des articles tricotés, etc. Etant apparu sur le marché plus tard que les polyamides, les polyesters les devancent aujourd'hui du point de vue des rythmes d'accroissement de leur production. La rentabilité de la production du lavsan est étroitement fonction du prix de l'acide téréphtalique. Actuellement, on est en mesure de l'obtenir suffisamment pur (à 99,9999 % !), avec un rendement élevé (97 à 98 %), par oxydation catalytique du *p*-xylène (catalyseur: solution d'un sel de manganèse dans l'acide acétique):



Parmi les qualités les plus précieuses du lavsan il faut mentionner résistance mécanique, stabilité chimique, absence de retrait et de distension (on en fait des chemises d'homme infroissables).

Les *résines glycérophtaliques* (*glyphtals*) obtenues par polycondensation du glycérol et de l'acide phtalique sont aussi des polyesters. La molécule de glycérol portant trois hydroxyles, le polymère qui résulte de la réaction est *tridimensionnel*:

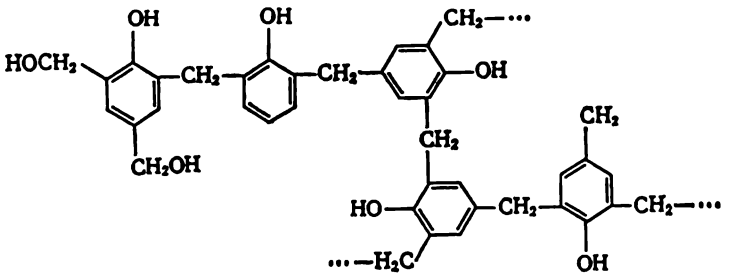


A la place du glycérol, on peut prendre le pentaérythrol de $C(CH_2OH)_4$ (*résines pentaphtaliques*). On y ajoute, en plus de l'acide phtalique, certains acides gras, saturés ou non. Les résines glycérophtaliques, ains ique les produits issus de leur modification par divers adjuvants, sont regroupés sous le nom générique de *résines alkydes*. En les dissolvant dans des solvants organiques divers (hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques) et en y ajoutant des colorants, on prépare des *émaux* et des *vernis* dont on peint les wagons, les machines-outils, les machines agricoles. Les alkyds sont, de plus, utilisés pour fabriquer des encres d'impression, du linoléum, des colles: ces applications sont dues à la faculté qu'ont les alkyds de former, après dessèchement, une pellicule résistante.

§ 190. Résines phénol-formol (phénoplastes). Le premier plastique, obtenu encore au XIX^e siècle, mais qui garde toujours son importance, est un produit de polycondensation du phénol et du formaldéhyde (*bakélite*, du nom de son inventeur Leo Baekeland).

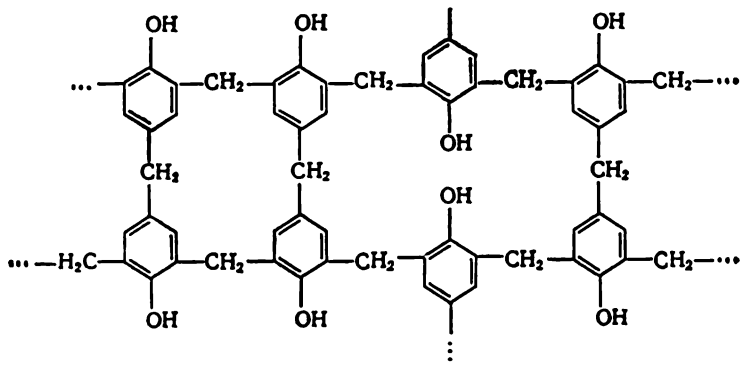
Cette polycondensation a lieu lorsqu'un mélange des deux composants est longuement chauffé en présence de catalyseurs acides ou basiques. Il se forme tout d'abord un liquide transparent à teinte jaune qui renferme des dérivés méthylolés du phénol (v. § 72).

Un chauffage subséquent les pousse à une condensation mutuelle qui conduit initialement à un polymère peu ramifié :



Sa masse moléculaire croît progressivement. Si l'on arrête la polycondensation au moment où la masse moléculaire a atteint le niveau de 700 à 1000, le produit formé est le *résol*, substance solide, très fragile et transparente qui ressemble à l'ambre jaune. Le résol est facilement soluble dans les solvants organiques (alcool, acétone), donnant des vernis.

En portant la température à 60-90 °C, le résol fond, pouvant ainsi être utilisé pour obtenir des *poudres à mouler*. Pour le faire, la résine est mélangée à une charge (poudre de bois, kaolin, mica broyé, quartz, graphite, matières fibreuses, y compris fibre de verre), en l'additionnant de colorants et d'autres agents. En utilisant une moule chaude, on fabrique à partir de ce mélange divers objets usuels qui sortent de la moule avec une belle surface lisse, sans qu'on ait besoin de les colorer ou polir, possédant en même temps une bonne résistance mécanique et chimique. La polycondensation du résol se poursuit au cours du moulage, conduisant à un polymère tridimensionnel, la *résite* :



La résite est une matière infusible et insoluble.

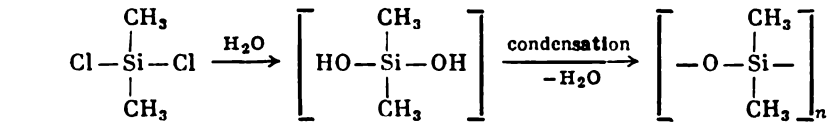
Le résol est donc *thermodurcissable*: sa structure et ses propriétés sont irréversiblement modifiables par chauffage.

Les matières obtenues à partir de résines phénol-formol diffèrent les unes des autres par les charges utilisées: matériaux à base d'amiante (*faolite*), à base de fibre de verre, à base de graphite. On appelle *carbolite* la résine phénol-formol « de coulée » (sans charge). Les phénoplastes fournissent, en outre, des *mousses plastiques*.

Le même type de structure est caractéristique des produits de polycondensation du phénol ou de ses analogues avec l'aniline, l'urée et autres composés azotés.

§ 191. **Polymères organosiliciés.** Les produits macromoléculaires dans lesquels des radicaux organiques sont combinés avec du silicium, ont acquis une grande importance industrielle. Ce domaine de la chimie macromoléculaire doit essentiellement son développement aux travaux de l'académicien K. Andrianov.

Les polymères organosiliciés les plus répandus sont ceux dont la chaîne est constituée d'atomes de silicium et d'oxygène (*polysiloxanes*). Ils résultent de l'hydrolyse des dialcoyldichlorosilanes:



Les hydrolysats initiaux — *silanediols* — se condensent, avec élimination d'eau, en siloxanes polymères.

C'est le mécanisme par lequel on prépare le caoutchouc méthylsiloxane, apprécié avant tout pour sa stabilité thermique. Vulcanisé, ce caoutchouc garde son élasticité dans un intervalle de température allant de —60 à +250 °C. C'est un très bon isolant électrique, chimiquement stable. On emploie les polysiloxanes liquides en tant que lubrifiants thermostables. Impreignés de polysiloxanes, les tissus, le papier ou le bois deviennent hydrophobes.

Les polymères qui renferment, outre le silicium, de l'aluminium, du titane, du bore, etc., se caractérisent par des propriétés intéressantes.

* * *

La diversité des matières synthétiques produites à l'heure actuelle est extrême. Leurs domaines d'application sont très variés: elles se substituent au métal dans des pièces importantes des avions, des fusées, des automobiles; elles s'emploient comme matériaux de construction dans les fabrications mécaniques; comme isolants dans l'industrie électrotechnique; on en fabrique des tissus, des objets d'usage courant; on s'en sert pour structurer le sol, pour fabriquer toutes sortes de tuyaux et de pellicules, pour remplacer les produits céramiques (baignoires, carreaux) dans le bâtiment.

Des matières polymères sont largement utilisées en médecine : confection des prothèses dentaires, des vaisseaux sanguins et des valvules du cœur artificiels, des appareils « rein artificiel », etc.

En agriculture, les films plastiques remplacent le verre dans les bâches. Des plastiques sont utilisés dans divers emballages ou dans les tuyaux d'arrosage.

On utilise beaucoup les *résines échangeuses d'ions* (*ionites*). Ce sont des substances macromoléculaires renfermant des groupes ionogènes (SO_3H, COOH, NH_2). Les ionites aident à extraire des composants précieux de l'eau de mer, à clarifier les eaux d'égout, à dessaler l'eau, à éliminer les ions non organiques des sirops de sucre et des solutions médicamenteuses. On s'en sert aussi pour séparer les mélanges de plusieurs électrolytes (chromatographie par échange d'ions). Elles jouent le rôle de catalyseurs dans les réactions d'estérification, d'hydratation etc. Enfin, les polymères sont utilisés en qualité d'*adsorbants* pour la séparation de corps organiques.

CHAPITRE XXIV

MÉTHODES D'ÉTUDE DES CORPS ORGANIQUES

§ 192. Détermination de la structure. En lisant un ouvrage classique de la chimie organique, on ne peut s'empêcher d'admirer la minutie avec laquelle les substances organiques préparées sont décrites, le soin apporté à leur épuration et à la détermination de leurs propriétés. Les publications actuelles sont beaucoup plus discrètes en ce qui concerne ce stade du travail du chimiste organicien : la formule brute, le point de fusion ou d'ébullition sont suivis de diverses caractéristiques physico-chimiques établies à l'aide de méthodes modernes : spectrométrie optique, résonance magnétique nucléaire (RMN), spectrométrie de masse et ainsi de suite. Ces descriptions sommaires sont parfois à l'origine d'une idée complètement erronée (fréquente chez un chimiste organicien débutant), selon laquelle les méthodes d'étude modernes permettent de se passer d'une purification soigneuse des corps étudiés, garantissant « d'elles-mêmes » le bon résultat. Il n'y a rien de plus dangereux et de plus nuisible que cette idée fausse ! On ne peut effectuer une analyse correcte, déterminer avec exactitude un point du fusion, une caractéristique spectrale, etc., que si l'on a affaire à un corps parfaitement pur. L'examen d'une substance qui renferme des impuretés est lourd de graves erreurs. Le problème de la purification demeure donc tout à fait actuel.

Nous avons déjà parlé des procédés de purification au début de ce cours (v. § 5). Une substance organique purifiée est ensuite soumise à l'analyse qualitative et au dosage pour déterminer sa *formule brute (empirique)*. Mais ce n'est qu'un premier pas dans son étude. L'étape suivante consiste à établir la *formule structurale*. C'est là que les procédés physico-chimiques décrits plus bas sont d'un grand secours au chercheur d'aujourd'hui. Mais l'établissement de la structure peut aussi, en principe, se faire par voie chimique. Pour illustrer cette idée, prenons l'exemple d'une substance pour laquelle on connaît sa formule brute : $C_4H_6O_2$.

La substance considérée se présente sous forme de cristaux fondant à 71 °C, à peine solubles dans l'eau ; leur solution aqueuse manifeste une réaction acide. Cette dernière particularité fait penser à un acide carboxylique. La présence d'un carboxyle sera confirmée si l'on arrive à préparer une série de dérivés fonctionnels : sels, esters,

chlorure d'acide, amide. La présence d'un carboxyle étant prouvée, on a le droit de préciser la formule en l'écrivant C_3H_5—COOH.

Pour être saturé, le radical C_3H_5 devrait posséder deux hydrogènes de plus. Il faut donc s'attendre à une double liaison ou à un cycle. Après avoir prouvé l'insaturation de la substance analysée à l'aide d'une réaction caractéristique de la double liaison (décoloration de l'eau bromée ou de la solution alcaline de permanganate de potassium), on est amené à trois formules structurales possibles :

$$\underset{\text{I}}{CH_3-CH=CH-COOH} \qquad \underset{\text{II}}{CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-COOH} \qquad \underset{\text{III}}{CH_2=CH-CH_2-COOH}$$

Pour choisir entre ces trois structures, on procède à l'examen des produits de l'oxydation destructive. Une fois la présence d'acide acétique et d'acide oxalique constatée, la formule I peut être considérée comme prouvée :

$$CH_3-CH=CH-COOH \xrightarrow{[O]} CH_3-COOH+HOOC-COOH$$

La preuve chimique définitive de la structure d'une substance organique est fournie par sa synthèse. Dans notre cas, une telle synthèse est réalisable par une oxydation ménagée de l'aldéhyde crotonique :

$$CH_3-CH=CH-CHO \xrightarrow{[O]} CH_3-CH=CH-COOH$$

Ainsi, la substance de composition $C_4H_6O_2$ que nous avons considérée à titre d'exemple, est identifiée à l'acide crotonique.

Habituellement, on a recours aux procédés chimiques lorsqu'il s'agit de connaître la nature des groupes fonctionnels que le corps étudié renferme. La présence de liaisons multiples est révélée à l'aide des réactions avec le brome ou le permanganate. Les alcools sont transformés en esters correspondants (action du chlorure de dinitrobenzoyle) ou en phényluréthannes (action de l'isocyanate de phényle). Les aldéhydes et les cétones sont décelés grâce à leur faculté de former des oximes et des phénylhydrazones. Les acides le sont sous forme d'amides ou d'autres dérivés. Les amines donnent des dérivés acétylés ou benzoylés, etc. Tous ces dérivés, ainsi que plusieurs autres, sont des corps cristallins qui ont des points de fusion déterminés. Non seulement ils témoignent de la présence de tel ou tel groupe fonctionnel, mais encore ils présentent l'avantage de permettre l'identification du produit de départ. Cette identification est réalisable en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs des points de fusion des dérivés correspondants présentées dans les tableaux de référence.

Ainsi, après s'être assuré que le corps de composition $C_4H_6O_2$ (notre exemple ci-dessus) est un acide, on pourrait procéder d'une autre manière : le soumettre à l'action du chlorure de thionyle (pour obtenir le chlorure de l'acide analysé), puis à l'action de l'aniline.

On détermine ensuite le point de fusion de l'anilide obtenu (F = = 118 °C). Le tableau de référence indique que cette valeur correspond à l'anilide dérivé de l'acide crotonique. L'identification du corps qui nous intéresse est ainsi réalisée sans qu'il soit nécessaire de procéder à l'analyse du radical, rien qu'en déterminant la nature du groupe fonctionnel et en préparant un seul dérivé cristallin (anilide). Une telle identification n'est fiable que si l'on est complètement certain d'avoir isolé un dérivé pur. Il suffit d'avoir un anilide insuffisamment purifié pour que la détermination de son point de fusion donne 104 °C, ce qui conduirait à la conclusion erronée que l'acide en question est acrylique et non crotonique.

§ 193. Procédés physiques pour la détermination de la structure. *Refractométrie.* La détermination des *indices de réfraction* à l'aide des appareils optiques appropriés — *réfractomètres* — est une des plus anciennes méthodes d'étude physique des composés organiques. Ce procédé simple présente une bonne sensibilité. Il est largement utilisé pour identifier les corps organiques liquides et pour apprécier leur pureté.

La pureté est évaluée en comparant l'indice de réfraction déterminé avec la constante de référence caractérisant le produit pur. Un corps est suffisamment pur si la différence entre son indice de réfraction déterminé par voie expérimentale et la valeur de référence est inférieure ou égale à 0,001.

Lorsqu'on procède à l'identification d'un corps, on calcule, sur la base de sa densité d et de son indice de réfraction n mesurés, la valeur de sa *réfraction moléculaire* (formule de Lorentz-Lorenz, 1880) :

$$MR = \frac{M}{d} \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

La réfraction moléculaire d'un corps organique est une valeur additive : calculable d'après la formule structurale en tant que la *somme des réfractions atomiques et des incréments tenant compte des liaisons multiples.*

On trouvera ci-dessous les valeurs de la réfraction atomique de quelques éléments et celles de l'incrément des liaisons multiples, calculées d'après F. Eisenlohr (pour la raie D du sodium égale à 589 nm) :

	Réfraction atomique		Réfraction atomique
Carbone	2,418	Brome	8,865
Hydrogène	1,100	Iode	13,900
Oxygène		Azote (des amines	
hydroxyle . .	1,525	aliphatiques pri-	
éther	1,643	maires)	2,322
carbonyle . . .	2,211	Incrément	
Chlore	5,967	C=C	1,733
		C≡C	2,389

Si la réfraction moléculaire ainsi calculée coïncide avec la valeur expérimentale cela constitue une bonne confirmation de la structure du corps étudié.

Supposons, par exemple, que l'on a mesuré l'indice de réfraction ($n_D^{20} = 1{,}4262$) et la densité relative ($d_4^{20} = 0{,}7785$) d'un liquide de composition C_6H_{12} (masse moléculaire 84,16). La réfraction moléculaire calculée d'après Lorentz-Lorenz à partir de ces données s'est trouvée égale à 27,71. Un corps de composition C_6H_{12} ne peut être que cyclohexane ou hexène. Pour chacun de ces deux corps la réfraction moléculaire de référence est calculable en faisant la somme des réfractions atomiques et des incréments tenant compte des liaisons multiples :

	Cyclohexane	Hexène
C_6	6·2,418	6·2,418
H_{12}	12·1,100	12·1,100
Double liaison . .		1·1,733
	27,71	29,44

On voit que la valeur expérimentale coïncide avec la valeur calculée pour le cyclohexane. Dans notre cas il s'agit donc du cyclohexane.

La présence de doubles liaisons conjuguées dans une molécule augmente la réfraction moléculaire expérimentale par rapport à la valeur calculée. Ce phénomène, dit exaltation de la réfraction moléculaire, est utilisé pour détecter les doubles liaisons conjuguées.

Spectroscopie. Parmi les méthodes physiques appliquées à l'étude des composés organiques, une place de choix appartient aux procédés basés sur l'étude des *spectres d'absorption*. Le principe général de tous ces procédés est le même : la lumière (ou, plus précisément, tout rayonnement électromagnétique, v. plus bas) qui traverse un corps peut en être absorbée. Physiquement, l'absorption consiste en ce que l'énergie de la lumière se transforme partiellement en énergie interne du corps absorbant : celle de ses molécules, atomes, électrons, noyaux atomiques.

L'absorption est régie par les lois quantiques : n'est absorbée que la lumière dont l'énergie des quanta (photons) correspond à la différence énergétique entre deux états moléculaires : état fondamental et état excité (celui qui résulte de l'absorption du quantum correspondant). La condition formulée par Bohr en est l'expression mathématique :

$$E' - E_0 = h\nu$$

où E' est l'énergie de l'état excité
E_0 l'énergie de l'état fondamental
h la constante de Planck

ν la fréquence d'émission (lorsque la fréquence est mesurée en « centimètres inverses », cm^{-1}, elle est égale à $1/\lambda$: valeur inverse à la longueur d'onde).

Si le corps est traversé par la lumière « blanche » (rayonnement renfermant les quanta de lumière des dimensions les plus diverses, ou, autrement dit, les rayons à longueurs d'onde variées), une partie seulement de la lumière est absorbée : celle qui correspond à la condition mentionnée plus haut. Le reste de la lumière passe à travers le corps sans subir aucun affaiblissement. Cette lumière échappée à l'absorption prend la coloration *complémentaire* vis-à-vis de la lumière absorbée. Ainsi, le permanganate de potassium absorbe intensément les quanta des rayons verts et bleus (entre 480 et 560 nm). La lumière ayant traversé cette substance est violette : c'est la coloration familière des solutions de permanganate. La figure 38 présente le spectre d'absorption du permanganate (absorption en fonction de la longueur d'onde).

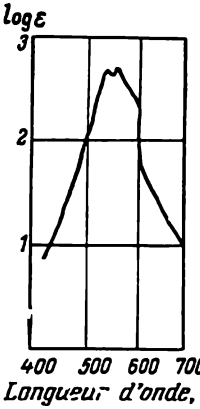
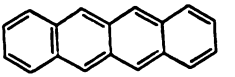


Fig. 38. Spectre d'absorption du permanganate

L'absorption peut avoir lieu aussi bien dans la partie visible du spectre (c'est le cas du permanganate) que dans ses domaines invisibles : l'ultraviolet et l'infrarouge.

Pour voir maintenant comment la structure d'un corps organique est liée à son spectre d'absorption, revenons à la condition de Bohr $E'-E_0 = h\nu$. Plus les deux niveaux énergétiques sont proches l'un de l'autre, moins il faut d'énergie pour atteindre l'excitation et l'énergie du quantum de lumière peut être d'autant moins grande, ce qui correspond à une moindre fréquence ν (et, au contraire, à une longueur d'onde plus grande qui correspond à cette fréquence). La différence d'énergies $E'-E_0$ est fonction, en dernier ressort, de la mobilité électronique. Ainsi, les électrons des liaisons σ étant fixés bien solidement, leur excitation exige des quanta porteurs d'une énergie élevée. C'est pourquoi les hydrocarbures, les alcools et les éthers saturés n'absorbent que dans l'ultraviolet lointain. L'éthylène qui possède des électrons π mobiles, absorbe pour 193 nm. Les doubles liaisons conjuguées du butadiène $CH_2=CH-CH=CH_2$, dont les électrons π sont encore plus mobiles, absorbent déjà pour 217 nm. Le système d'électrons π du benzène possède plusieurs bandes d'absorption dont celles qui correspondent aux plus grandes longueurs d'onde sont situées entre 260 et 270 nm. Le naphtalène absorbe déjà pour 314 nm ; l'anthracène, pour 380 nm. Ces exemples montrent que l'absorption se déplace vers des ondes plus longues avec l'accrois-

sement de la conjugaison (de la mobilité électronique). Mais tous les composés mentionnés jusqu'ici *sont incolores*, car leur absorption sélective ne dépasse pas les limites de l'ultraviolet. Une coloration jaune visible n'apparaît que pour le naphtacène (λ_{max} = 480 nm):



Une absorption sélective dans le *domaine spectral visible* (et, par conséquent, une coloration) est donc le fait des composés dont les électrons sont particulièrement mobiles et facilement excitables. Cette mobilité est assurée par la formation de systèmes conjugués

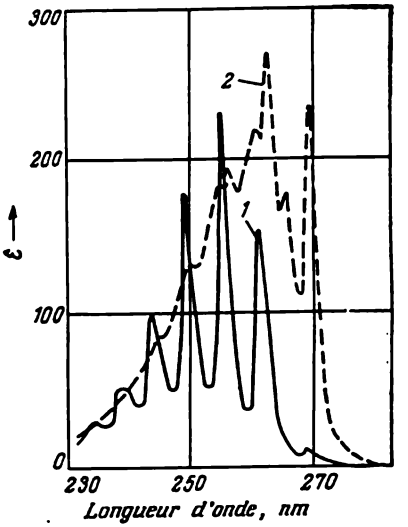


Fig. 39. Spectre UV du benzène (*1*) et du toluène (*2*)

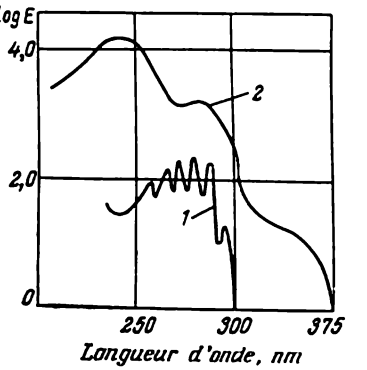


Fig. 40. Spectre UV du benzène (*1* et du benzaldéhyde (*2*)

et par l'introduction, dans un système conjugué, de doublets électroniques libres ou d'électrons impairs donnant naissance à une charge anionique. Les lois trouvées autrefois d'une manière purement empirique reçoivent de la sorte un fondement physique.

Ainsi, le benzène (fig. 39) possède, dans le domaine spectral de 240 à 260 nm, une bande caractéristique présentant plusieurs pics (*structure fine*). L'introduction de groupes alcoyles ou d'autres substituants dépourvus de liaisons multiples et de paires électroniques libres ne modifie pas la nature du spectre (on n'observe qu'un faible déplacement de l'absorption en direction des ondes longues).

Mais dès que le noyau benzénique entre en conjugaison avec des liaisons multiples ou des paires d'électrons libres d'un substituant, la nature du spectre est profondément modifiée, comme en témoigne l'exemple du spectre d'absorption du benzaldéhyde (fig. 40). Non seulement la structure fine disparaît, mais encore l'absorption devient 100 fois plus intense (l'échelle verticale de la figure est logarithmique!).

Les *spectres UV* (gamme d'ondes de 200 à 400 nm) fournissent donc des renseignements précieux sur la structure des molécules

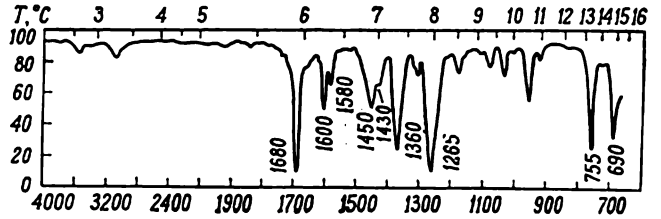


Fig. 41. Spectre IR de l'acétophénone

organiques. Dans ce domaine spectral, l'absorption est liée à l'excitation des électrons de valence: les spectres UV traduisent donc le mieux la structure des systèmes à électrons mobiles et, particulièrement, des composés aromatiques.

Les quanta du rayonnement à ondes longues (rayons IR) sont porteurs d'une énergie relativement peu élevée, capable de faire vibrer les atomes à l'intérieur d'une molécule. L'énergie de ces vibrations atomiques n'est fonction que de la nature de l'atome et de ses liaisons intramoléculaires (atomes, avec lesquels il est lié, et mode de la liaison). C'est pourquoi les *spectres IR* (gamme d'ondes de 1 à 10 nm, c'est-à-dire fréquences comprises entre 500 et 5000 cm^{-1}) est particulièrement efficace lorsqu'il s'agit de déterminer la structure d'une molécule organique. La figure 41 présente, à titre d'exemple, le spectre IR de l'acétophénone $C_6H_5—CO—CH_3$.

La bande 1680 cm^{-1} provient des vibrations du carbonyle. Cette bande caractéristique est observée chez tous les composés carbonylés au voisinage de 1700 cm^{-1}. Les bandes 1600, 1580, 1450, 755 et 690 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau benzénique monosubstitué, alors que les bandes 1430 et 1360 cm^{-1} correspondent au méthyle.

Ces dernières années, on attache une très grande importance aux *spectres de résonance magnétique nucléaire* (RMN). Sans entrer dans les détails, notons que c'est l'absorption des rayonnements électromagnétiques de très hautes fréquences (ondes longues) qui est mesurée dans ce cas. La RMN a affaire aux fréquences comprises entre 0,1 et 0,01 cm^{-1} (domaine des ondes radio-électroniques centimétriques, d'où son autre nom de *radio-spectroscopie*). Le plus souvent, ce pro-

cédé est utilisé sous forme de la *résonance magnétique protonique* (RMP) qui permet d'obtenir une caractérisation précise des hydrogènes contenus dans le composé étudié.

Le spectre RMN du diacétone-alcool $(CH_3)_2COH—CH_2—CO—CH_3$ (fig. 42) est très simple : à chaque type d'hydrogènes correspond un signal particulier qui a la forme d'une raie individuelle. Un tel spectre témoigne que le composé en question ne présente aucune interaction entre les protons appartenant à des types différents. Cela est dû au fait que tous les groupes porteurs d'hydrogène sont isolés les uns des autres : ils sont tous séparés par un carbone ou un groupe C=O dépourvus de protons.

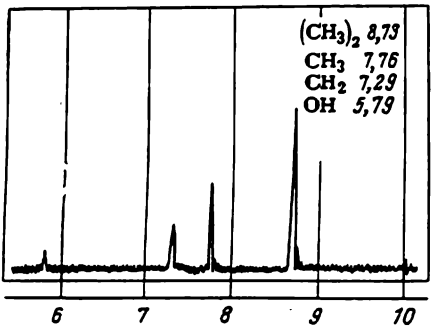


Fig. 42. Spectre de RMN du diacétone-alcool

Bien que l'éthanol soit un composé plus simple que le diacétone-alcool, son spectre RMN est plus complexe (fig. 43). Dans ce cas on voit se manifester l'interaction des protons portés par les carbones voisins. Cela se traduit par le fait qu'à la place de raies individuelles on observe plusieurs pics (*décomposition des raies par interaction spin-spin*). Une analyse attentive de la nature de cette décomposition

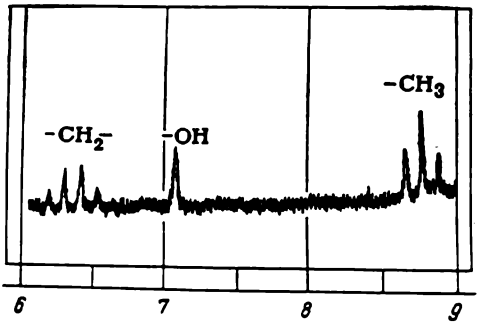


Fig. 43. Spectre de RMN de l'éthanol

fournit des renseignements supplémentaires sur la structure moléculaire. On trouve donc, dans les spectres RMN, deux genres d'information : *déplacement chimique* (position du signal) et *constantes de désintégration spin-spin.*

La RMN est la plus puissante parmi les méthodes existantes appliquées à l'étude des composés organiques. Non seulement elle renseigne sur la structure chimique et spatiale des corps, mais aussi elle permet d'évaluer expérimentalement l'électronégativité de chaque groupement, de déterminer la direction et l'intensité des effets électroniques inductifs et mésomères.

Une autre méthode spectrale, la *spectropolarimétrie*, s'applique à l'étude des substances optiquement actives. Elle permet d'obtenir

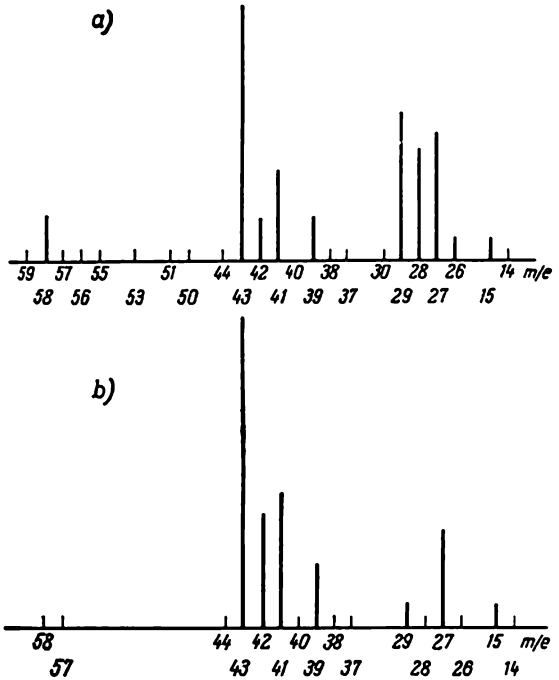


Fig. 44. Spectres de masse du butane (*a*) et de l'isobutane (*b*)

des renseignements précieux sur leurs structure, configuration et conformation. Ce qui distingue ce procédé de la polarimétrie ordinaire, c'est le fait que la mesure de la valeur de la rotation est effectuée à différentes longueurs d'onde, donnant un spectre de rotation appelé *courbe de dispersion de la rotation optique*.

La *spectrométrie de masse* est un procédé d'étude des corps organiques fondé sur l'étude des « ions de fragmentation » résultant de l'« impact électronique » d'un faisceau d'électrons dont l'énergie peut atteindre quelques dizaines d'électrons-volts. Les données obtenues à l'aide de ce procédé ont la forme de *spectres de masse* qui font

apparaître les différents types de fragments formés (chacun de ces types étant caractérisé par un rapport spécifique masse/charge : *m/e*), ainsi que l'intensité de chaque raie qui est fonction du nombre d'ions du type correspondant. La spectrométrie de masse permet de déterminer la structure des corps organiques ainsi que leur masse moléculaire. Même de faibles différences de structure se répercutent sur les spectres de masse : cela est illustré par les spectres du butane et de l'isobutane (fig. 44).

La spectrométrie de masse n'est pas uniquement un procédé de laboratoire : on l'applique également dans l'industrie pétrochimique et quelques autres branches industrielles en tant que méthode de contrôle.

La *résonance paramagnétique électronique* (RPE) est basée sur l'effet d'absorption des ondes électromagnétiques par les corps paramagnétiques placés dans un champ magnétique permanent. Les propriétés paramagnétiques sont, notamment, caractéristiques des radicaux libres. C'est en vue de détection et d'étude de ces derniers que la RPE est utilisée par la chimie organique.

CONCLUSION

La chimie organique existe, en tant que science indépendante, depuis près de 180 ans. Si, primitivement, elle étudia les corps appartenant à la nature vivante, elle se tourna surtout, par la suite, vers l'étude des composés synthétiques. Les progrès de la synthèse organique furent à l'origine de plusieurs branches industrielles apparues encore au cours du siècle passé : production des colorants synthétiques, des médicaments, des explosifs. Le XX^{e} siècle vit progresser, sur la base des matières premières d'origine pétrolière, l'industrie de la synthèse organique lourde : production de grandes quantités d'hydrocarbures purs, d'alcools, de cétones, d'acides et de leurs dérivés servant, à leur tour, de matières de départ pour la fabrication de produits variés. La production des composés macromoléculaires de synthèse est devenue, de nos jours, une grosse industrie d'importance primordiale. A supposer qu'un sorcier veuille faire disparaître tout ce qui est fabriqué avec le concours de la chimie organique de synthèse, l'humanité serait privée des vêtements et des chaussures, de la plupart des objets d'usage courant, des médicaments et de nombreuses autres choses. L'obtention de nouvelles substances utiles, de nouveaux matériaux demeure toujours une tâche importante de la chimie organique.

Les temps sont révolus où les produits nécessaires n'étaient obtenus que fortuitement: aujourd'hui, la recherche est planifiée et on est à peu près certain d'avoir ce qu'on veut. Mais une pénétration profonde des liens existant entre la structure et les propriétés physiques, chimiques et physiologiques des corps reste un grand objectif scientifique de la chimie organique pour le temps à venir.

Pour résoudre les problèmes pratiques et théoriques, on doit faire progresser les instruments d'étude : synthèse, analyse, diverses méthodes physico-chimiques.

L'étude des corps naturels a toujours été un des soucis du chimiste organicien. Mais aujourd'hui, forte de son union avec la biologie, la chimie organique aborde directement le problème des fondements chimiques de la vie : ce domaine d'étude acquiert actuellement une importance primordiale, tant sur le plan théorique que sur le plan pratique. On crée ainsi une base scientifique pour lutter contre les plus graves maladies, pour relever la productivité de l'agriculture.

INDEX

Acènes 149
Acétalisation 227
Acétals 226
Acétamide (amide acétique) 297
Acétanilide 334
Acétate
  d'aluminium 263
  de bornyle 472
  de chrome 263
  de cuivre (vert de Schweinfurt) 263
  de fer 263
  de plomb (sel de Saturne) 263
Acétone (diméthylcétone, propanone) 239
Acétonitrile (nitrile acétique) 304
Acétophénone (méthylphénylcétone) 241
Acétylacétone 245
Acétylcellulose 413, 414
  fibres d'acétate 414
Acétylène (éthyne) 97, 104-106
  synthèses industrielles 104-106
Acétylures 103
  de magnésium 103
  de sodium 103
Acide
  acétique 252, 254, 261
  — glacial 262
  acrylique 268, 269
  adipique 272, 276
  aminoacétique 422
  aminopropionique 423
  anthracènesulfonique 147
  anthranilique 424
  benzoïque 131, 254, 264
  butyrique 254, 291
  caproïque 254, 263
  chlorosulfonique 310
  chromotropique 310
  cinnamique 271
  citrique 378
  crotonique 244
  désoxyribonucléique (ADN) 457
  dihydroxypropionique 268
  élaïdique 270
Acide
  formique 252, 254, 260
  fumarique 272, 278
  glucarique 402
  glutamique 455
  glutarique 272, 274
  H 337
  indolylacétique 437
  isobutyrique 252, 254
  isophtalique 277
  isovalérique 263
  lactique 373, 377
  linoléique 270, 291
  linolénique 270, 291
  maléique 272, 278, 279
  malique 377
  malonique 271, 272, 273, 275
  méthacrylique 269
  naphtalènesulfonique 142
  naphtionique 337
  nitrobenzoïque 424
  nitronaphtalènesulfonique 144
  oléique 268, 270
  œnantique 254, 263
  oxalique 271, 272, 274
  palmitique 254, 263
  pélargonique 268
  phtalique 145, 272, 277
  picrique 320
  pimélique 272
  pyromucique 440
  R 310
  ribonucléique (ARN) 457
  salicylique 378
  sarcolactique 373
  sorbique 270
  stéarique 254, 263
  succinique 272, 274
  sulfanilique 336
  tartrique 378
  téréphtalique 277, 278
Acides
  alcoylphosphiniques 362
  aminobenzoïques 424
  dialcoylphosphiniques 362

Acides
naphténiques 263
naphtolsulfoniques 310
polyéniques 275
sulfoniques (sulfonés) 308
Acides aminés (aminoacides) 419 et suiv.
nomenclature 419, 420
procédés d'obtention 420, 421
propriétés chimiques 422, 423, 424
termes principaux 424, 425
Acides carboxyliques 252 et suiv.
non saturés 266-271
— isomérie 267
— procédés d'obtention 267
— propriétés physiques et chimiques 267, 268
— termes principaux 269-271
saturés 251-264
— isomérie 251
— nomenclature 251, 252
— procédés d'obtention 253, 254
— propriétés chimiques 256-260
— — physiques 254-256
— termes principaux 260-264
Acides gras 251, 263, 270
Acides nucléiques 456
propriétés 456, 457
rôle biologique 458-461
structure 456, 458, 459
— modèle de la double hélice 458, 459
Acroléine (propénal) 243
Acrylate de méthyle 269
Acrylonitrile (nitrile acrylique) 302, 303, 304
applications industrielles 303
hydroformylation 304
Activité optique 372
rotation spécifique 373
Acylation 130
Acyles 252
Adrénaline 417, 418
Aglycone 398
Alcadiènes 107
Alcaloïdes 442 et suiv.
Alcanes
applications techniques 66
état naturel 66
nomenclature 55
procédés d'obtention 57
propriétés physiques et chimiques 58
réactions 62
Alcènes 78
isomérie 79
— stérique 80
Alcènes
— — *cis-trans* 80
— structurale 79
nomenclature 80
procédés d'obtention 81
propriétés physiques et chimiques 84
réactions 85
termes principaux 94
Alcényles 81
Alcool
allylique (propénol) 190
amylique 189
benzylique (phénylcarbinol) 191
butylique 189
cétylique 189
éthylique (éthanol, méthylcarbinol) 187, 188
— absolu 188
— d'hydrolyse 188
— officinal 187
méthylique (méthanol, carbinol) 187
β-phényléthylique (phénylléthanol) 191
polyvinylique (alvyl) 485
propylique 189
Alcoolate 182
Alcools 176 et suiv.
diatomiques 191 et suiv.
gras supérieurs 189, 190
monoatomiques 176 et suiv.
triatomiques 191 et suiv.
Alcoylation 129
de Friedel-Crafts 129
Alcoylchlorosilanes 361
Alcoyle (alkyle) 50
Alcoylsilanes 361
Alcoylsulfonates 308
Alcynes 97
isomérie 97
nomenclature 98
procédés d'obtention 98
propriétés physiques et chimiques 99
réactions 101
Aldéhydates 227
Aldéhyde acétique (acétaldéhyde, éthanal) 238
Aldéhyde benzoïque (benzaldéhyde) 239
Aldéhyde crotonique (crotonal, butène-2 al) 244
oxydation 244
Aldéhyde formique (formaldéhyde, méthanal) 236
aldolisation 237
réaction de Cannizzaro 237

Aldéhydes 216 et suiv.
isomérie 216
nomenclature 216
procédés d'obtention 218
propriétés chimiques 222
— physiques 221
Aldéhydoacides 381
nomenclature 381
procédés d'obtention 381
termes principaux 381
Aldimides 227
Aldimines 227
Aldolisation 231
Aldolisation-crotonisation 318
Aldols 231
polyatomiques 232
Aldoximes (oximes d'aldéhydes) 228
Alizarine 249
colorant à mordant 250
Allicine 308
Alvyl (alcool polyvinylique) 485
Amides 295 et suiv.
nomenclature 295
procédés d'obtention 296
propriétés 295, 296, 297
termes principaux 297-300
Amidol (diaminophénol) 418
Amidon 409
empois 410
indicateur 411
Amines
isomérie 323
nomenclature 323
primaires 323
procédés d'obtention 324
propriétés 324
secondaires 323
tertiaires 323
Aminoalcools (hydroxyamines) 416 et suiv.
Aminophénols 418, 419
Aminopyridines 431
Amygdaline 398
Amylopectine 410
Amylose 410
Anabasine 443
Anesthésine (éthoforme) 425
Anéthol 209
Anhydride
acétique 283
maléique 283
phtalique 145, 283
succinique 274
Anhydrides d'acides carboxyliques 282 et suiv.
procédés d'obtention 283
propriétés chimiques 283
Anhydrides
— physiques 283
termes principaux 283
Aniles 331
Aniline (phénylamine) 333
sulfonation 333
Anisol (phénate de méthyle) 208
Anthracène 146-148
Anthraquinone 248
Antibiotiques 465 et suiv.
Antipodes (inverses) optiques 372
de l'acide lactique 374
Antipyrine (phénazone) 442
Apoenzyme 462
Arabinose 392
Arènes v. *Hydrocarbures aromatiques*
Arndt-Eistert
synthèse 351
Aromatisation du pétrole 123
Aryles 122
Arylsilanes 361
Azocopulation 346
Azulène 151

Bakélite 494
Bases
puriques 456
pyrimidiques 456
de Schiff 330
von Bayer
théorie des tensions 71
Beckmann
transposition 228
Benzène 116 et suiv.
de Dewar 120
formule de Kekulé 116
isomères de valence 120
nature de l'état aromatique 116
propriétés chimiques 125-131
— physiques 124, 125
structure 116
substitution électrophile 132
Benzopyrène 149
Benzoquinone 247, 248
Bleu-noir de naphtol B 348
Bornane 470
Bornéol 471
Bromonaphtalène 143
Bromotrifluorométhane 173
Bufogénines 474
Butadiène (divinyle) 112
procédé *Lébédev* 112
Butane 47, 49, 59, 68
Butanethiol 305

Camphène 472
Camphre 471

Cannizzaro
réaction 235
— croisée 235
Caoutchouc 485 et suiv.
naturel 485, 486, 487
osonisation 486
procédé Lébédev 488
synthétique
— au butadiène 489, 490
— à l'isoprène 489, 490
Caprolactame 240, 455
Carane 470
Carbamide (urée) 298
Carbitols 208
Carbonyle 216 et suiv.
structure 256
Carboxyle 251 et suiv.
Cellophane 415
Cellosolves 208
Celluloïd 413
Cellulose 411
acétates 413
alcoolate trisodique 412
fibres 414, 415
nitrates 413
triacétate 414
trinitrate 413
xantogénate 414
Céphalines 294, 295
Cétals 227
Cétène 244
Cétènes 244
Cétoacides 381
nomenclature 381
procédés d'obtention 381
termes principaux 381
Cétones 216 et suiv.
isomérie 217
nomenclature 217
procédés d'obtention 218
propriétés chimiques 222
— physiques 221
Cétoximes (oximes de cétones) 228
Chélates 246
Chimie organique 13
notions générales 18
Chloracétophénone 241
Chloral 238
Chlorine 483
Chloroforme (trichlorométhane) 238
Chloromycétine 466
Chlorophos 364
Chlorophosphoranes 362
Chlorophylle 437
Chloropicrine (trichloronitrométhane) 321
Chloroprène 102
Chlorure
d'acétyle 282
d'allyle 94
de benzoyle 282
de carbonyle 282
de formyle 281
de vinyle 169
Cholestérol 473
Choline 417
Chromatographie 19
en couche mince 20
gaz-liquide 20
sur papier 20
Chromophores 347
Cires 290
d'abeilles 290
de baleine 290
Clathrates (composés d'insertion) 299
Cobalticène 360
Coenzyme 462
centre actif 462
substrat 462
Cokéfaction 134
Colloxyline 413
Colorants azoïques 347-349
Composés
aromatiques polycycliques 138-152
bisulfitiques 225
diazoïques 343 et suiv.
à fonctions hétérogènes 365 et suiv.
— homogènes 160 et suiv.
hétérocycliques 420 et suiv.
hydroxylés 176 et suiv.
macromoléculaires 476 et suiv.
— polymérisés 477 et suiv.
nitrés 312 et suiv.
organoélémentaires 352 et suiv.
— aluminiques 357-359
— magnésiens 353-357
— phosphorés 362-364
— siliciés 360-362
soufrés 305 et suiv.
Condensation 230
aldéhyde-aldéhyde 230
aldolique 231
benzoïnique 236
cétone-cétone 233
crotonique 231
par estérification 382, 383, 384
des oléfines 479
Conformation 51, 52
décalée 52
eclipsée 52
irrégulière 53
en pince 53
en zigzag 53
Coniine 443

Convallotoxine 474
Copolymérisation 479
séquencée 482
Cortisone 474, 475
Couche électronique 28
Crésols (méthylphénols) 203
Crotonisation 231
Cumène (isopropylbenzène) 137
Cyanhydrines (hydroxynitriles) 225
Cyanines 433
comme sensibilisants 433
Cyclanes v. *Cycloalcanes*
Cycloalcadiènes 107
Cycloalcanes 69
état naturel 69
isomérie 69
— stérique 75
— — *cis-trans* 76
— de structure 69
nomenclature 69
procédés d'obtention 70
propriétés physiques et chimiques 72
termes principaux 77
Cycloheptanone (subérone) 350
Cycloheptatriène 350
Cyclohexane 69, 70, 73, 74, 75, 77
Cyclohexanol 77, 190
Cyclohexanone 77, 240
Cyclohexanoxime 322
Cycloparaffines v. *Cycloalcanes*
Cyclopentadiène 114-115
Cyclopentadiénylium (anion) 150
Cyclopentane 69, 73, 75, 77
Cyclopropane 69, 70, 71, 73, 350
liaisons « en bananes » 75
synthèse de Gustavson 70
Cymène (méthylisopropylbenzène) 137

DDT (dichlorodiphényltrichloréthane) 171
Décahydronaphtalène (décaline) 145
Décahydroquinoléine 433
Dérivés fluorés 172
procédés d'obtention 172
propriétés physiques et chimiques 173
Dérivés halogénés 160 et suiv.
isomérie 160
nomenclature 161
procédés d'obtention 161
propriétés chimiques 163
— physiques 162
Dérivés polychlorés 171
insecticides 171
Désoxyribonucléotides 457
Désulfonation 310
Détergents (détersifs) 264, 265
amphotères 266
anioniques 266
cationiques 266
non ioniques 266
Diacétyldioxime (diméthylglyoxime) 245
Diacétyle (diméthylglyoxal) 245
Diacides carboxyliques 271 et suiv.
nomenclature 271
procédés d'obtention 272
propriétés chimiques 273, 274
— physiques 272, 273
termes principaux 274-279
Diazocétones 351
Diazométhane 349
Diazonium (cation) 342
Diazotate 343
anti (*iso*) 343
syn (*n*) 343
Diazotation de Griess 342
Dibromodifluorométhane 173
Dibromotétrafluoréthane 173
Dicétopipérazines 423
Diels-Alder
réaction 111
Diènes 107
à doubles liaisons conjuguées 108
— — cumulées 107
— — isolées 108
Diénophile 111
Diéthylamine 332
Dihydro-anthracène 148
Dihydroquinoléine 432
Dihydroxybenzènes 196
Diméthylamine 332
Diméthylaniline 337
Diméthylformamide 297
Diméthylolurée 299
Diméthylsulfoxyde (diméthylsulfinone) 308
Dinitrile malonique 302
Dioxanne 209
Dipentène 469
Diphénylamine 337
Diphényle 138
Diphénylolpropane 202
Disaccharides (diholosides) 407
non réductibles 408
réducteurs 408
Distillation 19
Diterpènes 468
Dulcine 419
Durène (tétraméthylbenzène) 137

Enol 246
Enzymes 462
  immobilisées 463
Ephédrine 417
Epoxydes (oxydes d'alcènes) 210
Ergostérol 473
Essence de térébenthine 467
Ester
  malonique 275
  sodomalonique 276
Estérification 184, 287, 288
Esters 184
  d'acides carboxyliques 184, 286,
  — minéraux 184
  formation 184
  hydrolyse 289
  isomérie 286
  nomenclature 287
  propriétés chimiques 289
  réduction 289
Ethanolamides 417
Ethanolamines 416
Ethazol 336
Ethers 205 et suiv.
  isomérie 205
  mixtes 205
  nomenclature 205
  procédés d'obtention 206
  propriétés chimiques 207
  — physiques 206
Ethylcellulose 415
Ethylène (éthène) 94
Ethylèneglycol (éthanediol) 192, 193
  procédés d'obtention 192
  propriétés chimiques 192, 193
Ethylènes fluorés 483
Eugénol 209

Favorski
  réaction 234
Fehling
  liqueur 402
Ferrocène (dicyclopentadiénylfer) 358-359
  structure en sandwich 360
Fluorocarbones 172
Fluorescéine 285
Fluorure de formyle 281
Formamide (amide formique) 297
Formol (formaline) 237
Fréon-12 (dichlorodifluorométhane) 173
Friedel-Crafts
  alcoylation 129
  réaction 123
Fructose 392

Furanne 438 et suiv.
  dérivés 439, 440
  propriétés 439
  structure 435
Furfural 440, 441

Galactose 393
Gem-diols 226
Glucides (hydrates de carbone) 391 et suiv.
  classification 391-392
Glucose 392, 393 et suiv.
  formules aldéhydiques 393
  — cycliques 396
Glucosides 398
Glycérates 194
Glycérol (propanetriol) 193
Glycérols (triols) 191 et suiv.
  nomenclature 192
Glycocolle (glycine, acide aminoacétique) 422, 424
Glycogène 409
Glycolates 192
Glycols (diols) 191 et suiv.
  nomenclature 192
  propriétés 192
Glycoprotéides 453
Glyphtals 494
Gramicidine 466
Grignard
  réactifs 227
Goudron de houille 135

Halogénures d'acides carboxyliques 279 et suiv.
  procédés d'obtention 280
  termes principaux 281
Halohydrine 193
Halowax 143
Hémi-acétals 226
Hémoglobine 437
Heptachlore 171
Hétéroauxine (acide indolylacétique) 437
Hétérosides 398
Hexachlorobutadiène 171
Hexachlorocyclohexane (gammexane) 129
Hexamétapol 364
Hexaméthyldisilane 362
Hexaméthylènediamine 332
Hexaméthylènetétramine (urotropine) 237
Hexogène (cyclonite) 237
Histidine 442
Homologie 48

Homologues 48
du benzène 121
Hofmann
réaction 324
transposition 297, 327
Hormones 474
stéroïdes 474
Hydrate
de chloral 226
de formaldéhyde 226
Hydrazones 228
Hydrocarbures 47 et suiv.
acétyléniques 97 et suiv.
aromatiques 116 et suiv.
benzoïdes 121
diéniques 107 et suiv.
éthyléniques 78 et suiv.
méthaniques 47 et suiv.
à noyaux condensés 141 et suiv.
— enchaînés 138, 139
polyméthyléniques 69 et suiv.
saturés 47
Hydroperoxydes d'acyle (peracides) 285, 286
Hydroquinone 247, 248
Hydroxyacides 369 et suiv.
isomérie optique 371
nomenclature 369
procédés d'obtention 369
termes principaux 377
Hydroxyhydroquinol 203
Hydroxypiridines 431
Hydroxyquinoléine 433

Imidazole 442
Imides 295
N-halogénés 297
Iminoxyles (radicaux de Rosantsev) 141
Indigo 437, 438
Indole 436, 437
synthèse de Fischer 436
Iodoforme 240
Ionites 497
Ionol (méthylditertiobutylphénol) 204
Ions
alcoolates 182
Iouriev
réaction 435
Isobutane 49, 68
Isoniazide 432
Isoprénoïdes 113, 468

Kekulé
formule du benzène 116
Kishner-Wolff
réaction 229
Kolbe-Schmidt
réaction 378
Koutchérov
réaction 101, 102

Lanoline 290
Lécithines 294, 295
Limonène 468, 469
Linoxine 294
Lipides 290 et suiv.
Lipoprotéides 453
Liqueur de Fehling 402

Mannose 393
Margarine 294
Markovnikov
règle 87, 88, 89
Matières protéiques 445
dénaturation 446, 452
structure 448 et suiv.
utilisation alimentaire 454
— industrielle 454
Menthane 468, 469
Menthol 470
Menthone 470
Métaldéhyde 230
Métalloprotéides 453
Méthane 47, 66-68
Méthylamine 332
Méthylbutadiène (isoprène) 113-114
Méthylcellulose 415
Méthylcétones 240
Méthylolurée 299
Métol (méthylaminophénol) 418
Monoalcools (alcools monoatomiques) 176 et suiv.
associations 179, 180
isomérie 176
liaison hydrogène 180
nomenclature 177
propriétés chimiques 181
— physiques 178
termes principaux 187-191
Monomères 477
vinyliques 482
Monosaccharides (oses) 393 et suiv.
formes furanniques 400
— pyranniques 399
formules aldéhydiques 393
— cycliques 396
propriétés chimiques 400
stéréochimie 405
structure 393
Monoterpènes 468

Mousses plastiques 496
Mucoprotéides 453

Naphtalène 141, 142
Naphténates 263
  siccatifs 263
Naphtènes 70
Naphtols 204
Naphtoquinones 145
Naphtylamine 322, 337
Néroline 209
Neurine 417
Nickélicène 360
Nitriles (cyanures d'alcoyle) 300 et suiv.
  nomenclature 301
  procédés d'obtention 301
Nitroalcanes 321
Nitroanilines (nitranilines) 334
Nitrobenzène 322
Nitrocelluloses 413
Nitrocyclohexane 322
Nitrofurfural (furacilline) 440
Nitroglycérine (trinitrine) 195
Nitron 484
Nitronaphtalène 322
Nitrotoluènes 322
Nombre quantique 29
  magnétique 30
  principal 29
  secondaire 29
  de spin 30
Nuage électronique 29
Nucléoprotéides 453
Nucléoside 457
Nucléotides 457, 462

Œstrone 474
Oléfines v. *Alcènes*
Oligosaccharides (oligoholosides) 407
  propriétés 407, 408, 409
  structure 407, 408
Orangé de méthyle (méthylorange, hélianthine) 348
Orbitales électroniques 30
  hybridation 32
  remplies 30
  vides 30
Osazones 403
Oxodérivés 216
Oxyde
  d'éthylène (époxyéthane) 92
  de propylène 213
Ozonides 93

Paire (ou doublet) électronique 30
Papier 412
Paraffines 47
Paraformaldéhyde (polyoxyméthylène) 229, 237
Paraldéhyde 230
P.A.S. (acide *p*-aminosalicylique) 425
Pénicilline 466
Pentachlorophénol 202
Pentaphénylphosphorane 363
Pentène (amylène) 78
  isomérie 79
Peptides 448
Peracides 285, 286
Perchloronaphtalène 143
Perhydro-anthracène 148
Peroxyde de triphénylméthyle 140
Peroxydes
  d'acyle 285
  d'alcoyle 213
Pétrole 153 et suiv.
  aromatisation 123
  distillation 154
  — azéotropique 156
  — extractive 157
  matière première 155
  origine 153
Phénacétine 419
Phénanthrène 148
Phénates 198
Phénétol (phénate d'éthyle) 208
Phénol (acide carbolique ou phénique) 202
Phénolphtaléine 284
Phénols 195 et suiv.
  formation des esters 199
  — des éthers 199
  isomérie 195
  procédés d'obtention 196
  propriétés chimiques 197
  — physiques 195
Phénylacétonitrile 302
Phénylhydrazones 229
Phénylnitrométhane 318
Phloroglucinol 203
Phosgène (chlorure de carbonyle) 282
Phosphatides (phospholipides) 294
Phosphines 362
Phosphoprotéides 453
Phtalazol 336
Phtalate de diméthyle 284
  répulsif 284
Phtaléines 284
Picoline 430
  α 430
  β 430
  γ 430
Picramide 321

Picrates 320
de méthyle 321
Pinane 470
α-Pinène 470
Polyacrylonitrile 484
Polyaddition 491
Polyalcools (polyols) 191 et suiv.
nomenclature 192
propriétés 192
Polyallène 115
Polyamides 492, 493
fibres 492, 493
Polychloropinène 471
Polychlorure de vinyle (polyvinylchlorure, PVC) 483
mousse 483
non plastifié 483
plastifié 483
Polycondensation 491 et suiv.
Polyesters 493
Polyéthylène (polythène, PE) 479
basse pression 479
haute — 479
Polyformaldéhyde 229
Polymères 476 et suiv.
atactiques 480
à chaîne carbonée 477
— hétérogène 477
de condensation 491 et suiv.
isotactiques 481
linéaires 476
modifiés 485
organominéraux 477
de polycondensation 492
réticulés 476
syndiotactiques 480
tridimensionnels 476
vinyliques 482-485
Polymérisation 477 et suiv.
d'addition 479
anionique 478
en blocs isotactiques 482
cationique 478
en chaîne 478
degré 478
en masse 479
radicalaire 478
stéréospécifique 480
Polyoléfines 479 et suiv.
Polypropylène (PP) 480
atactique 480
Polysiloxanes 496
Polystyrène 481
choc 482
Polytéréphtalate d'éthylène 493
Polytétrafluoréthylène 173
Polyvinylacétate 485
Prednisolone 475
Priléjaev
réaction 210
Procaïne (novocaïne) 425
Projections (formules de conformation) de Newman 51
Propadiène (allène) 115
Propanethiol 305
Propylène (propène) 96
Protéides (hétéroprotéides) 453
Protéines (holoprotéides) 453
Protides 446
Prototropie 384
Pyrazole 442
Pyrazoline 350
Pyridine 428 et suiv.
amination directe 430
dérivés 429, 430, 431, 432
propriétés chimiques 429
Pyridoxal phosphaté 463
Pyrogallol 203
Pyroxyline (pyroxyle) 413
Pyrrole 435 et suiv.
dérivés 436, 437, 438
propriétés 435, 436
réaction d'Iouriev 435
structure 435

Quinine 443
Quinoléine 432 et suiv.
dérivés 432, 433
propriétés chimiques 432
synthèse de Skraup 432
Quinones 247

Radicaux libres 139-141
à brève vie 140
« superstables » 141
Réactif
de Tchougaïev 245
Réactifs
électrophiles 43
de Grignard 227
nucléophiles 42
Recristallisation 19
Règle
de Markovnikov 87, 88, 89
de Zaïtsev 83
Réserpine 444
Résines
échangeuses d'ions 497
glycérophtaliques 494
phénol-formol 494
Résite 495
Résol 495
thermodurcissable 496

Ribonucléotides 457
Ribose 392
Rotation spécifique 373
Rouge de méthyle 425

Saccharine (imide *o*-sulfobenzoïque) 300
Saccharose (sucrose) 392, 393, 407, 408, 409
Salol 379
Salicylate de méthyle 379
Sandmeyer
  réaction 344
Saponines 474
Sarin (fluorophosphonate) 364
Savons 264, 265
  dur ordinaire 264
  naphta 77
  vert liquide 264
Schiemann
  réaction 345
Schiff
  bases 330
Sels
  de diazonium 342
  de phosphonium 362
Semicarbazones 229
Série homologue 48
Sesquiterpènes 468
Sextet aromatique 119
Silanes (siliciures d'hydrogène) 360
Silanols 361
Siloxanes 361
Sorbitol 401
Stéroïdes 472 et suiv.
Strophantidine 474
Structure
  chimique 26
  électronique 28
  moléculaire 27
  spatiale 28
Strychnine 444
Styrène (vinylbenzène) 137, 481
Styrax 137
Sublimation 19
Substitution électrophile dans le noyau benzénique 132
  substituants du second type 133
  — du premier — 132
Sulfacides 307, 308
Sulfadimidine 336
Sulfamides 311
Sulfanilamide 336
Sulfate de diméthyle 184
Sulfathiazol 336

Sulfochlorures 308, 311
  d'acides aromatiques 311
Sulfonation 309
Sulfones 307
Sulfoxydes 307
Sylvestrène 469
Synthèse
  d'Arndt-Eistert 351
  des denrées alimentaires 454
  diénique 111
  de Fischer 436
  de Gustavson 70
  de Skraup 432
  de Williamson 206
  de Wöhler 298
  de Wurtz-Fittig 123
  de Zélinski 420
Swarts
  réaction 172

Tanins 380
Tautomérie 246, 318
  céto-énolique 246
  des composés nitrés 318
  des diazoïques 343
Tchitchibabine
  réaction 430
Tchougaïev-Tsérévitinov
  réaction 187
Téflon (fluoroplaste-4) 173
Télomérisation 492
Terpènes 467 et suiv.
  acycliques 468
  bicycliques 468
  monocycliques 468
  polycycliques 468
Terpinènes 469
α-Terpinéol 469
Testostérone 474
Tétrachlorure de carbone 171
Tétracyclines 467
Tétrafluoréthylène 173
Tétrahydrofuranne 209, 439
Tétrahydronaphtalène (tétraline) 145
Tétraméthylsilane 361
Tétranitrométhane 321
Théorie
  des carbures (origine du pétrole) 153
  des radicaux 24
  de la structure chimique 26
  des tensions 71
  des types 25
Thiazole 442
Thioéthers 307
Thiolates (mercaptides) 307

Thiols (thialcools, mercaptans) 305-307
propriétés chimiques 307
Thiophène 441
propriétés 441
structure 435
Thiophénols 345
Thiophos 364
Tichtchenko
réaction 236
Toluène 137
Transposition
de Beckmann 228
de Hofmann 297, 327
Tribromaniline 323
Trifluorochloréthylène 173
Triglycérides 291
Trihydroxybenzènes 203
Trinitrocellulose 413
Trinitrotoluène (tolite, trotyl) 322
Trioxyméthylène (trioxane) 230, 237
Triphénylméthane 139
Triphénylméthyle 139
Tryptophane 437
Tropylium (cation) 150
Tyramine 419

Urée (carbamide) 298
Uréides 298
Urotropine 237

Verre organique 481
Vinaigre naturel 262
essence 262
Vinylacétylène 102
Vinylogues 243
Viscose 414
Vitamines 463 et suiv.
A (rétinol) 465
B_1 (thiamine) 465
C (acide ascorbique) 464
D_2 (calciférol) 464
hydrosolubles 464
K_3 (méthylnaphtoquinone) 465
liposolubles 464
PP 432

Xénocyanine 433
Xylène 137
ortho 137
para 137
Xylose 392

Williamson
synthèse des éthers 206
Wöhler
synthèse de l'urée 298
Wurtz-Fittig
synthèse 123

Ypérite 308

Zaïtsev
règle 83
Zélinski
synthèse 420
Zinine
condensation benzoïnique 236
réduction des composés nitrés aromatiques 326