

Séquence 3

CH6.1 Synthèses organiques

La réactivité de molécules organiques dépend des différentes fonctions présentes sur ces molécules, plus précisément de la nucléophilie (capacité à donner des électrons via un doublet non liant) et de l'électrophilie (capacité à accepter les électrons) des différents sites présents.

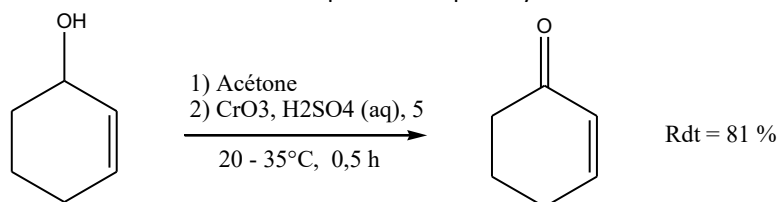
Plusieurs types de réaction sont possibles : élimination, addition, substitution, oxydation, réduction, acide-base.

1. Les alcools

1.1. Oxydation

Un alcool peut être oxydé en différentes fonctions chimiques selon sa classe : aldéhyde pour les alcools primaires et cétone pour les alcools secondaires.

Les alcools tertiaires ne sont quant à eux pas oxydables.

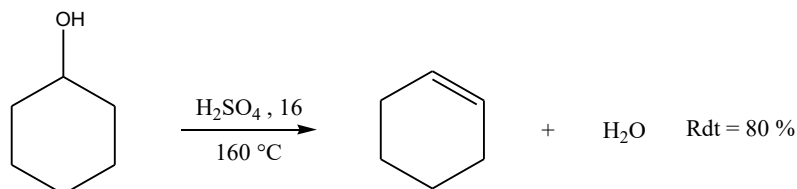


Au cours de cette réaction, il y a oxydation de la fonction alcool en fonction cétone.

1.2. Elimination

Au cours d'une élimination, deux groupements sont éliminés sur deux carbones côte à côte.

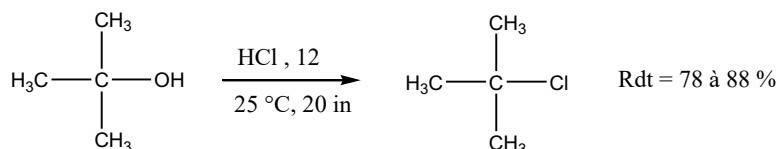
Dans l'exemple suivant, les groupements -OH et -H sont éliminés de la molécule initiale.



1.3. Substitution

Lors d'une substitution, un groupement donné est remplacé par un autre.

Dans l'exemple suivant, le groupement -OH est remplacé par le groupement -Cl.

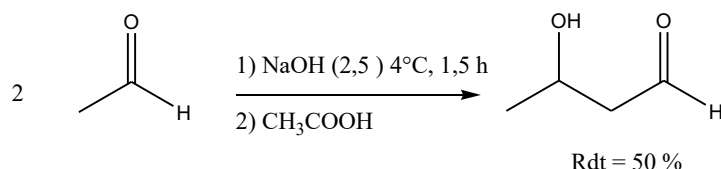


Le carbone présent au pied de la fonction alcool est un site **électrophile** car il va accepter un doublet d'électrons non liant présent sur le chlore.

2. Les aldéhydes et les cétones

2.1. Aldolisation et cétoalisation

La réaction présentée ci-dessous est une réaction de condensation (deux molécules réagissent ensemble pour ne former qu'une molécule finale).



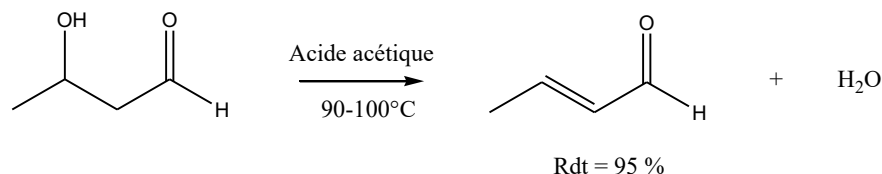
Cette réaction va pouvoir porter des noms différents selon la nature des réactifs : on parlera d'**aldolisation** quand les réactifs seront deux mêmes aldéhydes et de **cétoalisation** lorsque ce seront deux mêmes cétones.

Remarque : Lorsque cette réaction intervient entre deux aldéhydes différents, entre deux cétones différentes ou entre aldéhydes et cétones, on parle de **cétoalisation** croisée.

Au cours de cette réaction, l'un des deux réactifs se comporte comme un **électrophile** de part le carbone du groupement -C=O et le second réactif se comporte comme un **nucléophile**, c'est-à-dire comme un donneur d'électrons via un doublet non liant.

2.2. Crotonisation

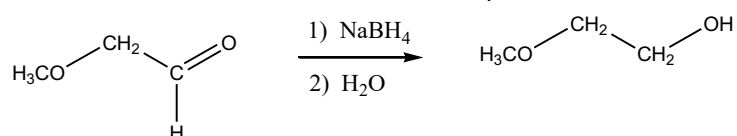
La réaction de crotonisation est une élimination conduisant à une double liaison conjuguée avec le groupement -C=O .



La crotonisation est une réaction qui intervient très fréquemment après une aldolisation /cétoalisation.

2.3. Réduction

Une réduction est la réaction inverse de l'oxydation.



Au cours de cette réaction, la fonction aldéhyde (ou cétone) est réduite en fonction alcool.

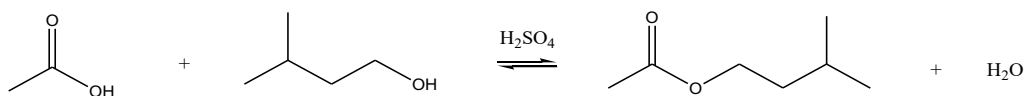
Le carbone du groupement -C=O a des propriétés **électrophiles** car il va être capable d'accepter un doublet électronique présent sur la réducteur NaBH_4 .

3. Les acides carboxyliques et les dérivés d'acide

3.1. Estérification

Un acide carboxylique est susceptible de réagir avec un alcool pour former un ester et de l'eau. Cette réaction est cinétiquement lente. On ajoute un catalyseur pour l'accélérer (ex : H_2SO_4). Son rendement est très inférieur à 100 %, on cherche donc à déplacer l'équilibre dans le sens direct.

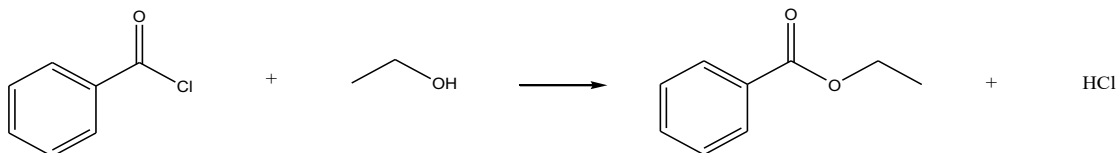
Ex : synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle



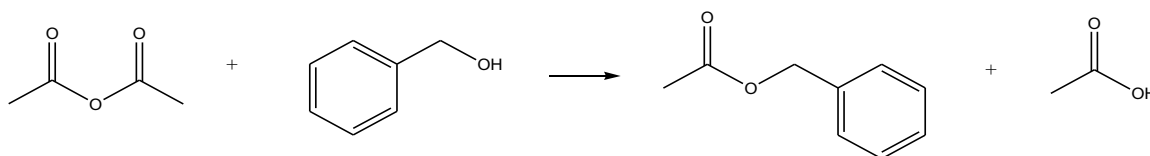
3.2. Autres voies de synthèse d'un ester

Pour augmenter la vitesse de la réaction on utilise des réactifs plus électrophiles : ce sont des dérivés d'acide

▫ Les chlorures d'acide



▫ Les anhydrides d'acide

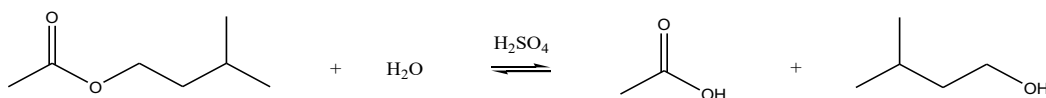


Les synthèses sont plus rapides et par ailleurs le rendement est proche de 100 %.

3.3. Hydrolyse d'un ester

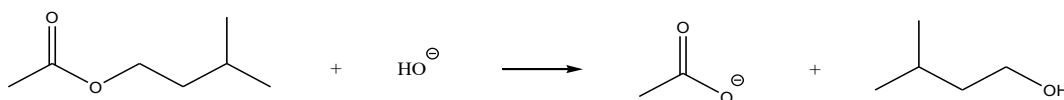
L'hydrolyse d'un ester consiste à faire réagir un ester avec de l'eau pour conduire à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction est équilibrée et lente. Elle est catalysée par l'acide sulfurique.

Ex :



L'hydrolyse basique d'un ester est appelée saponification. Elle conduit à la formation d'un ion carboxylate et d'un alcool.

Ex :



4. Les aromatiques

4.1. Stabilité et aromaticité

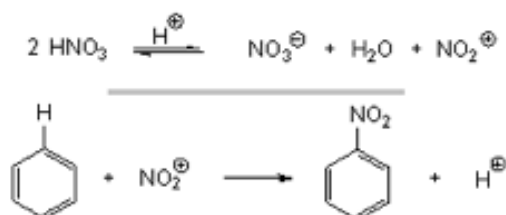
Le benzène est un composé organique de formule brute C_6H_6 . Sa stabilité exceptionnelle est due à sa structure cyclique ainsi qu'à la présence des 3 liaisons doubles conjuguées.

4.2. Substitution électrophile aromatique

Le benzène et ses dérivés sont susceptibles de subir des réactions de substitutions électrophiles aromatiques. Ces réactions consistent à remplacer un hydrogène du cycle aromatique par un groupement électrophile.

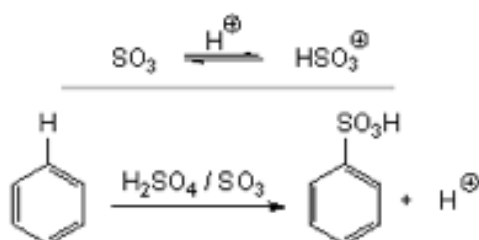
▫ Nitration

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



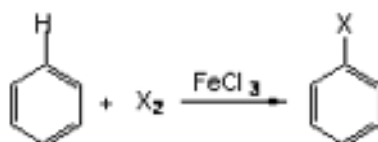
▫ Sulfonation

Pour faire une sulfonation on a besoin de former l'entité électrophile HSO_3^+ , obtenue par le mélange de H_2SO_4 et de SO_3 . Cette réaction est réversible (H_2O , H^+ catalytique, 100°C) l'utilité d'une telle réaction réversible est détaillée plus loin.



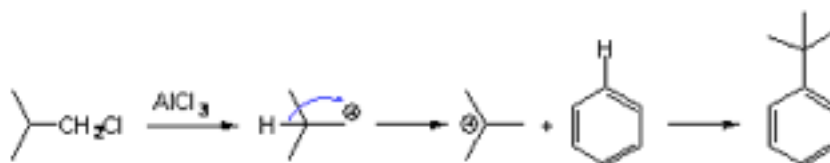
▫ Halogénéation

Les halogènes ne sont pas assez électrophiles pour pouvoir "rompre" l'aromaticité (voir le mécanisme général de la substitution électrophile). On rajoute donc dans le milieu un acide de Lewis (FeCl_3 , AlCl_3 , ...) qui rend l'halogène plus électrophile.



▫ Alkylation de F et C

La réaction d'alkylation sur un noyau aromatique est plus connue sous le nom de réaction de Friedel et Crafts . Lors de cette réaction l'entité électrophile formée est un carbocation, qui peut donc se réarranger afin d'augmenter sa stabilité. C'est le cas de notre exemple, le carbocation primaire se réarrange en un carbocation tertiaire.



▫ Acylation de F et C

Cette réaction permet d'introduire un groupement acyle. Dans toutes ces réactions, on introduit un composé en quantité catalytique (AlCl_3). Ici c'est différent, on doit introduire AlCl_3 en **quantité stœchiométrique** car il va se complexer avec le produit formé et ne réagira plus. D'où l'obligation d'introduire une quantité stœchiométrique.

