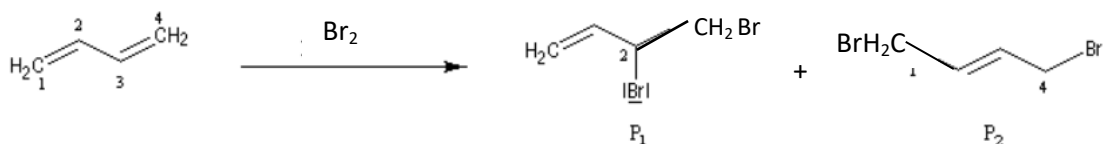






- à la température de 0 °C, la réaction est sous contrôle cinétique. Le produit majoritaire est le plus rapidement formé. C'est P<sub>1</sub> car l'état de transition qui y conduit est celui qui possède l'enthalpie libre molaire d'activation la plus basse ;
- à température plus élevée, la réaction passe sous contrôle thermodynamique. Les produits P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> sont alors en équilibre via le carbocation allylique I. Le produit majoritaire est alors le plus stable. C'est P<sub>2</sub> car  $\Delta G_2^* < \Delta G_1^*$ .

Addition de Br<sub>2</sub> :

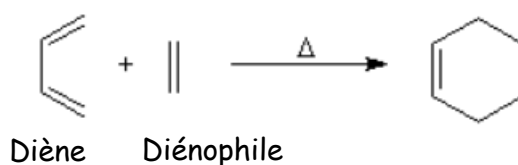


## 2. Cycloaddition (Réaction de Diels-Alder) :

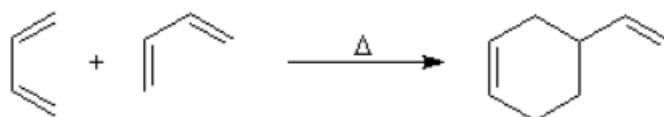
Les composés éthyléniques peuvent s'additionner en 1,4 sur les diènes conjugués.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'éthène et de butadiène à 200 °C, on obtient un mélange de cyclohexène et de 4-vinylcyclohexène. La transformation s'interprète par deux réactions :

- la première fournit du cyclohexène ;



- la seconde conduit au 4-vinylcyclohexène qui est le produit majoritaire.



Mécanisme électrocyclique : transfert électronique circulaire concerté.

C'est une réaction de cycloaddition entre un diène et un composé éthylénique appelé philodène qui s'effectue selon une voie thermique.

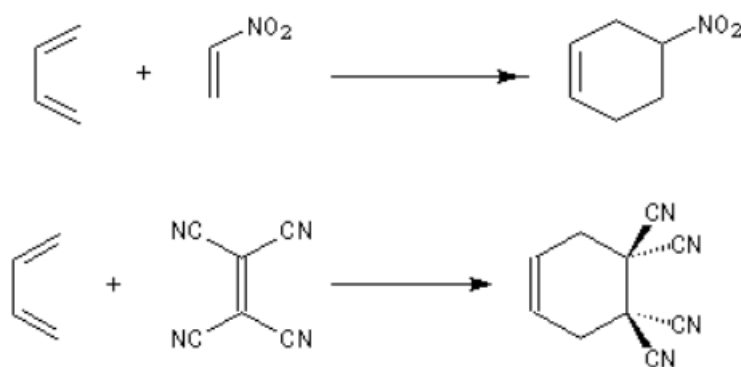
L'importance de la réaction de Diels-Alder vient du fait qu'elle est généralisable aux alcènes et aux diènes fonctionnalisés. On peut ainsi accéder aux cyclohexènes substitués qui constituent une partie du squelette de nombreuses molécules complexes.

Le rendement est faible si le diène n'est pas enrichi par des substituants donneurs et le diénophile n'est pas appauvri par un ou des substituants attracteurs.

Exemple 1 : Diène avec des groupements donneurs : enrichissants



Exemples 2 : Diénophile avec des groupements attracteurs : appauvrissants



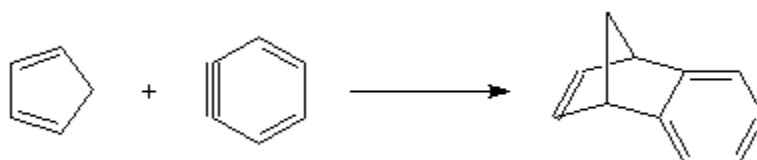
Dans ces réactions, le diène réagit dans la conformation cis (II) et non trans (I).



La consommation du diène par la réaction d'addition, permet le déplacement de l'équilibre d'isomérisation.

Les diènes cycliques comme le cyclopentadiène possèdent des doubles liaisons dans une configuration *Z* favorable et ils réagissent généralement plus rapidement que leurs homologues acycliques.

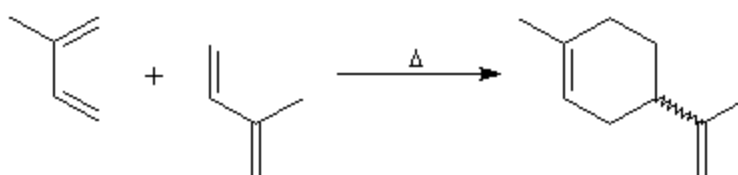
Le benzyne constitue un bon diénophile dans les réactions de Diels-Alder.



Dans une réaction de dimérisation, l'une des molécules joue le rôle de diène tandis que l'autre joue le rôle de diénophile.

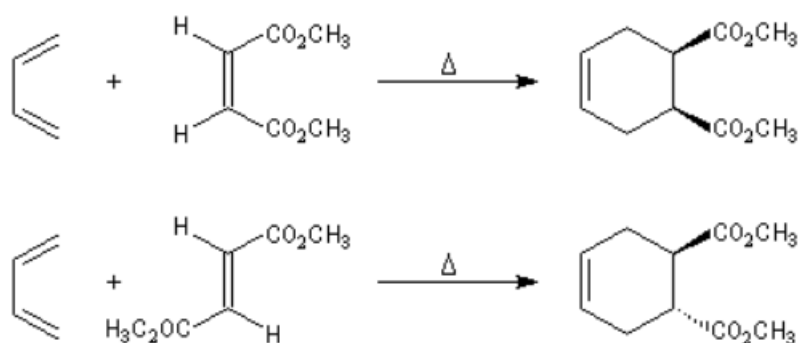
**Exemple :** Réaction conduisant au mélange racémique des *R* et *S* limonènes

Le diène possède la conformation *cis* tandis que le diénophile a une conformation *trans*.

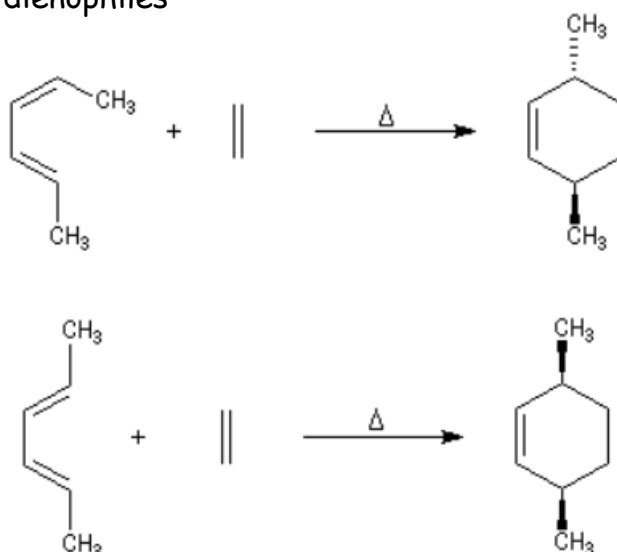


Dans la réaction de Diels-Alder, la stéréochimie du diène et du diénophile est conservée dans le produit de la réaction.

**Exemples :** diènes



Exemples : diénophiles

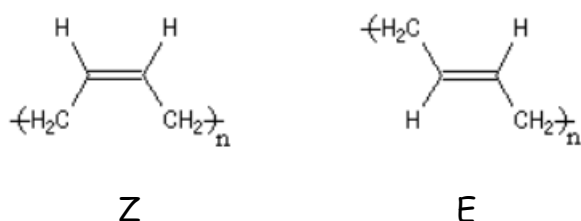


### 3. Polymérisation :

La polymérisation des diènes est, dans son principe, analogue à celle des autres composés éthyléniques. La présence de deux doubles liaisons offre des possibilités supplémentaires dans l'enchaînement des monomères. Les diènes conjugués simples, comme le butadiène et l'isoprène, peuvent se polymériser pour former des polymères différents.

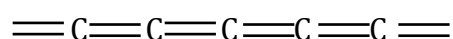
Exemple du butadiène : la polymérisation du buta-1, 3-diène peut fournir trois polymères différents.

- la polymérisation 1,2 est celle d'un monomère vinylique ordinaire ;
- la polymérisation 1,4 pose un problème stéréochimique du fait de la diastéréo-isomérie Z, E dont l'origine est la présence des doubles liaisons éthyléniques dans le polymère. Deux composés peuvent être obtenus :

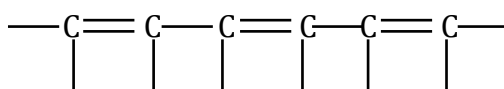


#### b. Polyènes :

Si les doubles liaisons sont contiguës, il s'agit du cumulène :



Si les doubles liaisons sont alternées avec des liaisons simples, il s'agit d'un polyène conjugué :



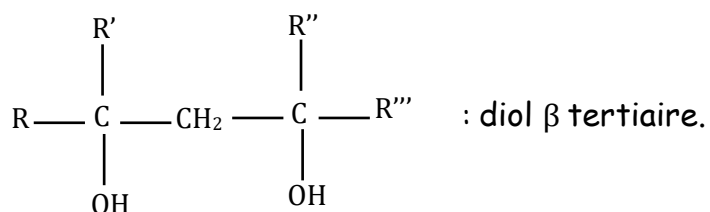
Les polyènes conjugués sont les plus intéressants. Certains possèdent plus de 10 doubles liaisons conjuguées et sont en relation avec des substances biologiquement importantes (carotène par exemple).

Concernant les spectres UV-visible, plus il y a de doubles liaisons conjuguées, plus  $\lambda_{\text{max}}$  se déplace vers le visible. A partir de 5 doubles liaisons conjuguées, la substance apparaît colorée en jaune, orange, rouge.

## 2. Diols et polyols

Ces composés réunissent dans une même molécule deux fonctions alcools ou plus qui peuvent être séparément primaires, secondaires ou tertiaires.

Exemple : R-CHOH-CH<sub>2</sub>OH : diol  $\alpha$  primaire-secondaire.

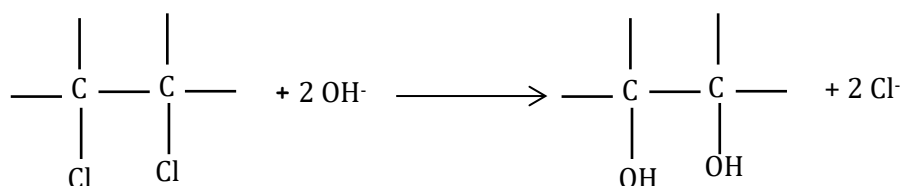


Quand deux OH d'un diol se trouvent sur le même carbone, le composé est instable.

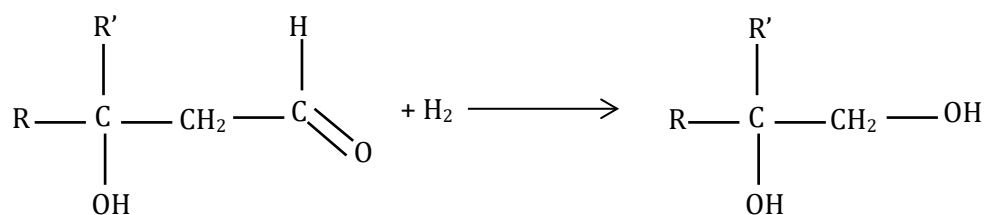
### a. Diols (glycols) :

La préparation des diols ou glycols s'effectue selon les mêmes méthodes que celles des alcools simples mais à partir d'un composé possédant :

- Soit deux groupements transformables en fonctions alcools comme illustré ci-dessous :

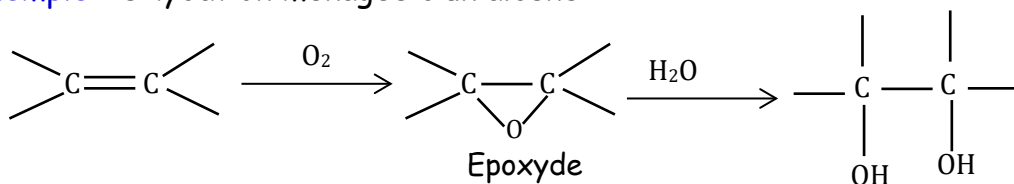


- Soit un groupement transformable en une fonction alcool

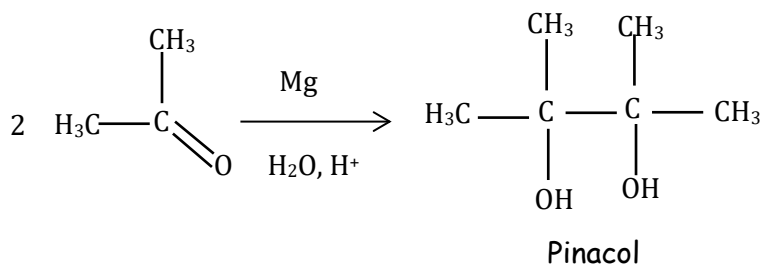


- Seuls les  $\alpha$ -glycols ont, en plus, des méthodes de préparation qui leur sont propres.

**Exemple :** Oxydation ménagée d'un alcène



- Réduction des cétones par un métal (Mg) :



**Caractères physiques :** l'accumulation des groupes hydroxyles dans une molécule entraîne :

- Une élévation très importante du point d'ébullition (liaisons pont H plus nombreuses) :



- Une augmentation de la viscosité
- Un accroissement de la solubilité dans l'eau
- Une saveur sucrée

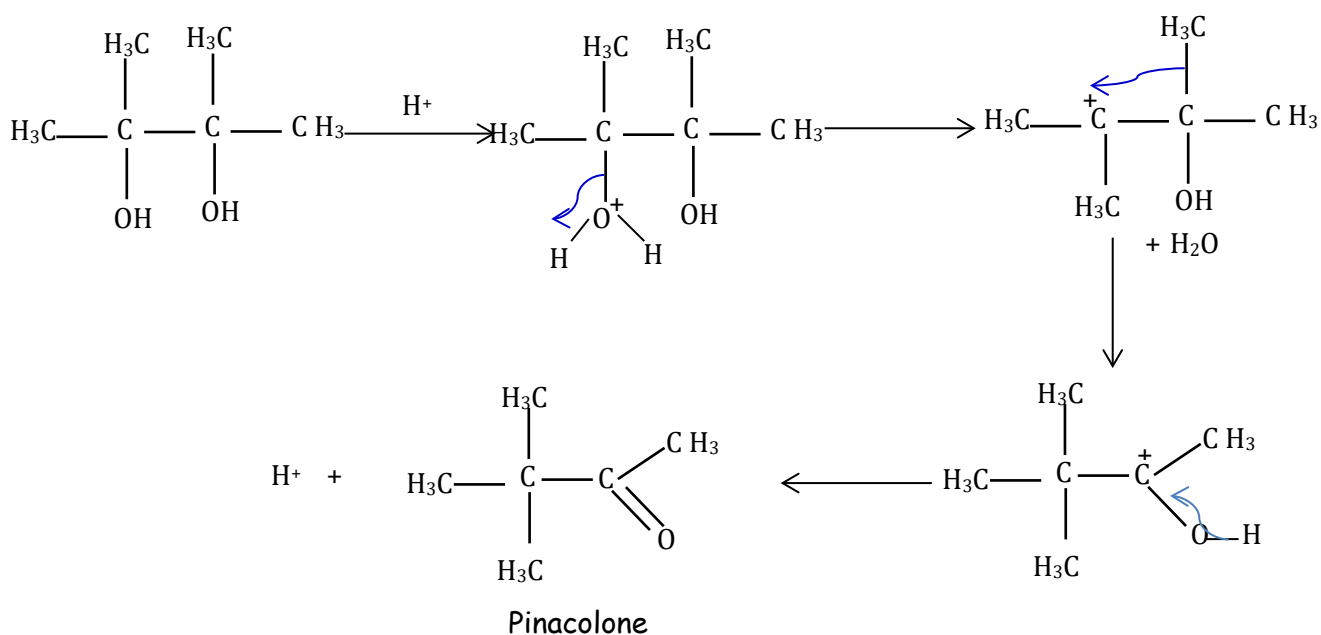
Pour les triols et polyols, ces caractères sont encore plus accentués.

## Réactivité

### 1- La déshydratation des $\alpha$ -diols

Elle s'accompagne d'un réarrangement moléculaire, connu sous le nom de « transposition pinacolique » :

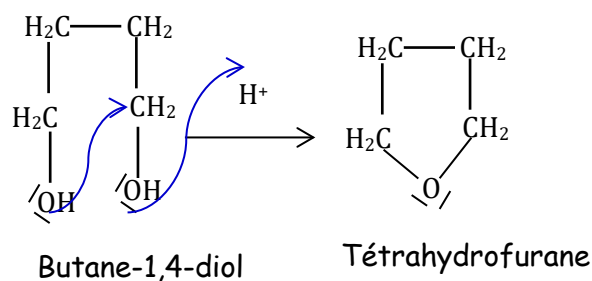




Si l'une des deux fonctions est primaire, on obtient un aldéhyde au lieu d'une cétone.

La déshydratation des  $\beta$ -diols donne un diène mais celle des  $\gamma$ -diols peut conduire à une cyclisation par formation d'un éther oxyde interne.

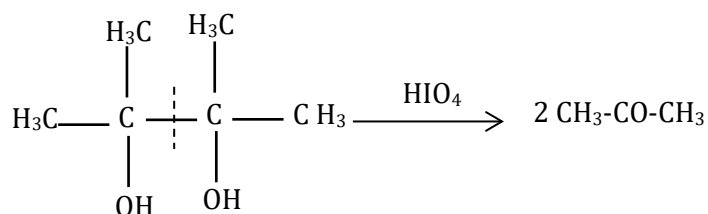
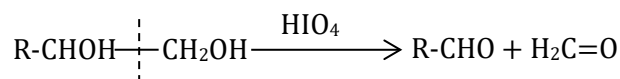
Exemple :



## 2- L'oxydation des $\alpha$ -diols

Par l'acide périodique  $\text{HIO}_4$  ou par tétracétate de plomb  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Pb}$ , elle provoque la coupure de la liaison  $\text{C}-\text{C}$  entre les deux fonctions et la formation de deux composés carbonylés, aldéhydes ou cétones.

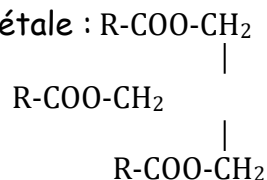
Exemples :



b. **Triols** : Un seul est vraiment important, le glycérol ou glycérine.

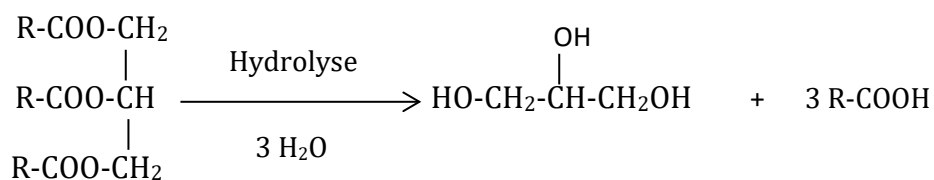
HO-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>OH : Propane-1,2,3-triol.

Il se trouve à l'état naturel sous-forme de triesters qui constituent les corps gras, graisses ou huiles, d'origine animale ou végétale :

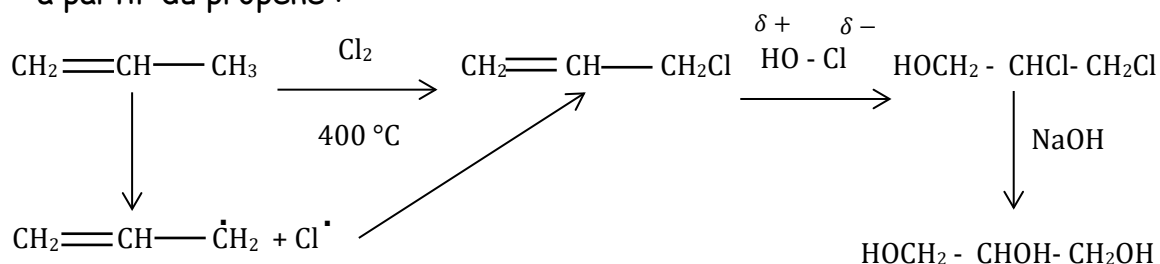


Préparation du glycérol

- à partir de triesters :



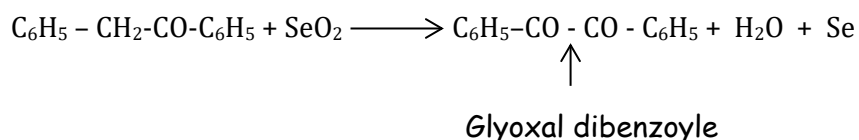
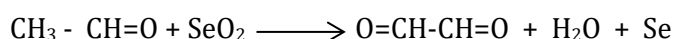
- à partir du propène :



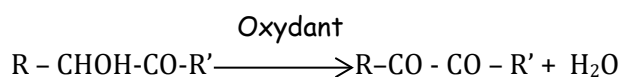
c. **Polyols** : Les seuls polyols importants contiennent en plus la fonction carbonyle ; Ce sont les sucres qui seront étudiés dans le cours de chimie organique II.

### 3. Composés dicarboxylés :

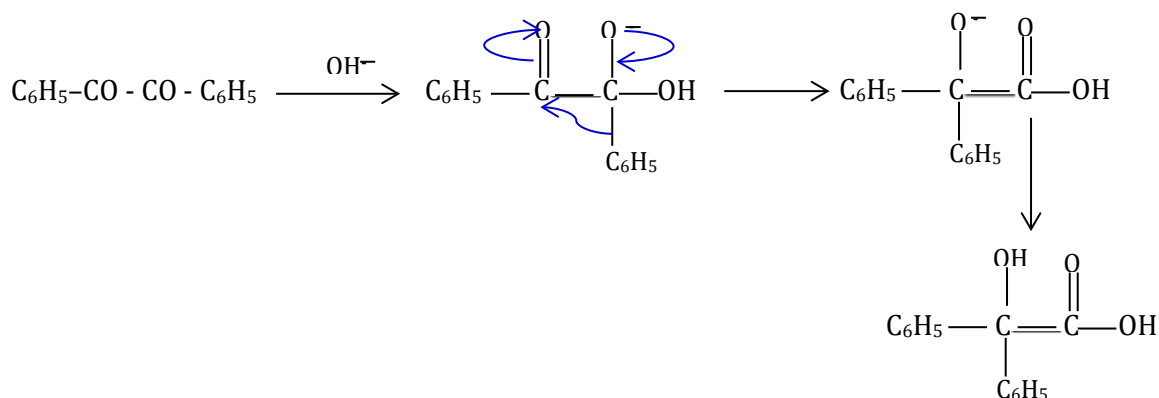
- a. Composés  $\alpha$ -dicarboxylés : ils sont obtenus par oxydation d'un composé carbonylé simple au moyen d'oxyde de sélénium  $\text{SeO}_2$  connue sous le nom de réaction de Riley.



Oxydation d'un  $\alpha$ -cétol secondaire (acyloïne) :



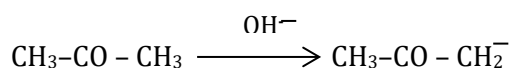
Pour les composés  $\alpha$ -dicarboxylés, en milieu basique, le chauffage d'une  $\alpha$ -dicétone provoque une transposition appelée « réarrangement benzilique ».

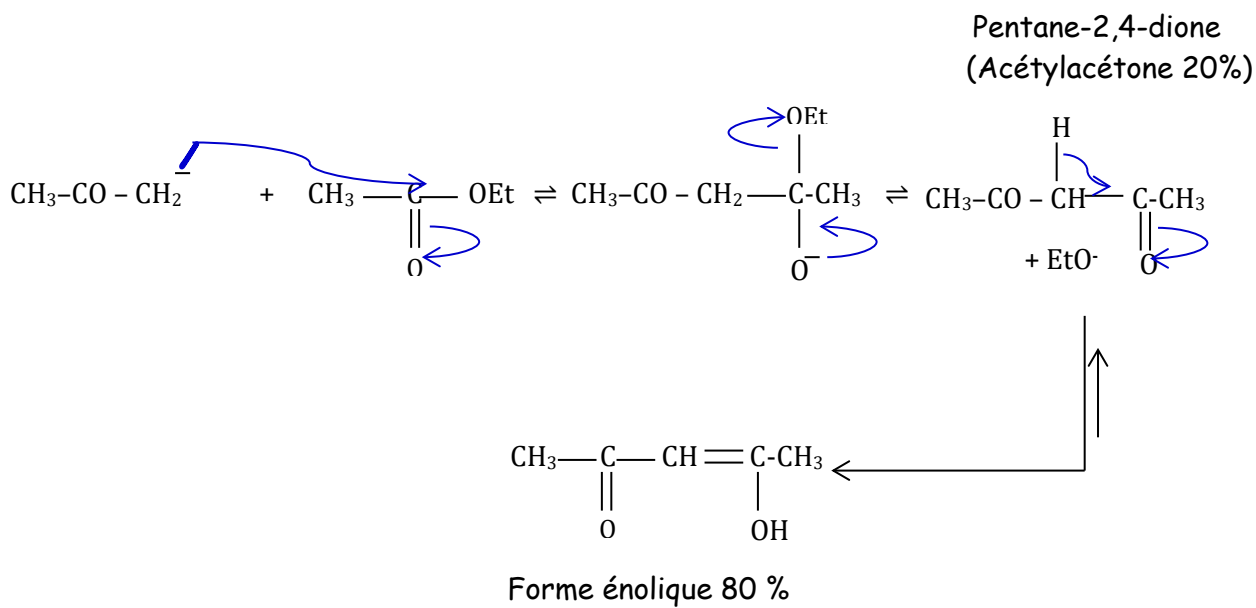


- b. Composés  $\beta$ -dicarboxylés :

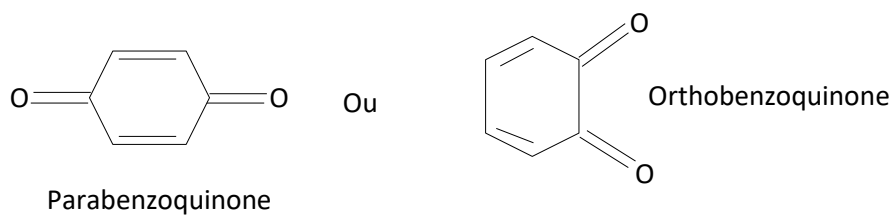
Dans les  $\beta$ -dicétones de la forme  $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{R}'$  sont les plus importants.

- Préparation : Condensation de Claisen mixte



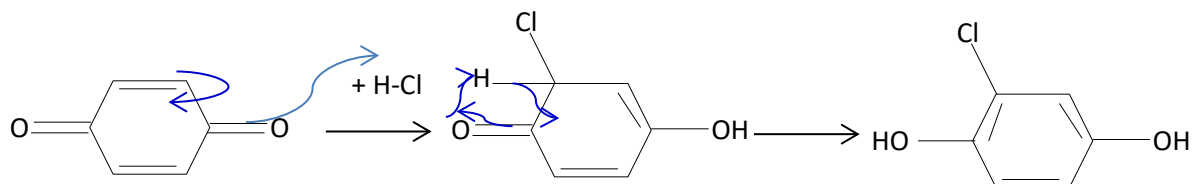


c. Quinones : ce sont des dicétones éthyléniques conjuguées cycliques, telles que :

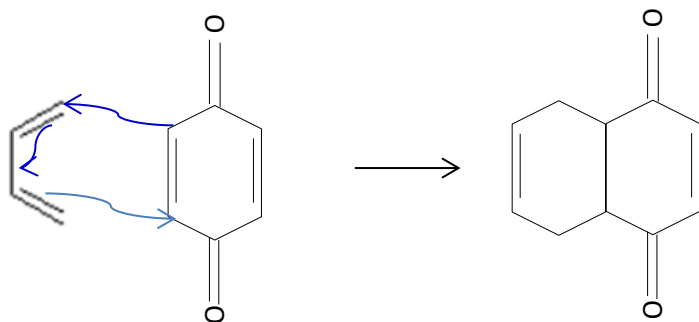


Leur comportement est souvent celui des cétones éthyléniques conjuguées.

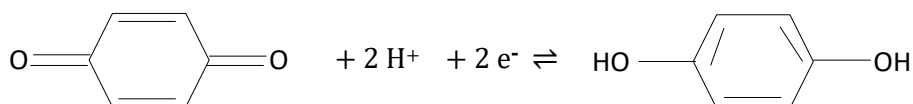
- Addition 1,4 :



- Réaction de Diels-Alder :



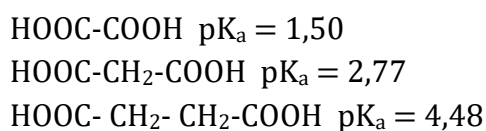
- Réduction :



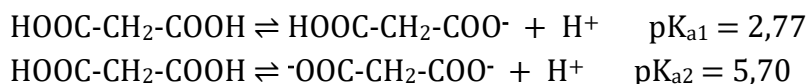
Hydroquinone  
Paradiphénol

4. **Diacides** : Les méthodes générales de préparation des diacides consistent à appliquer les réactions habituelles de création de la fonction acide à un composé bifonctionnel convenable (saponification d'un diester, hydrolyse d'un ester, etc.)

L'influence mutuelle des deux fonctions se traduit essentiellement par une augmentation de leur acidité (effet inductif attractif réciproque). Cet effet diminue avec la distance entre les deux groupements.



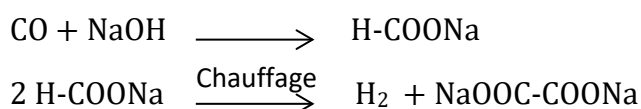
Toutefois quand l'une des deux fonctions a été ionisée, la fonction restante devient moins fortement acide, par suite de l'effet inductif-répulsif du groupe  $\text{COO}^-$  créé à son voisinage :



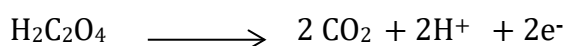
Par ailleurs, les diacides sont plus ou moins sensibles à la chaleur et se décomposent selon des schémas divers :

a. Acide oxalique  $\text{HOOC-COOH}$

Il est préparé par pyrolyse du formiate de sodium, lui-même obtenu par action de l'oxyde de carbone sur la soude (l'origine de l'acide oxalique est donc entièrement minérale) :



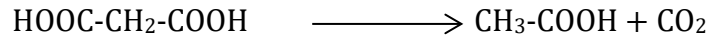
Son caractère chimique le plus marquant est d'être un réducteur énergétique :



b. Acide malonique  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$

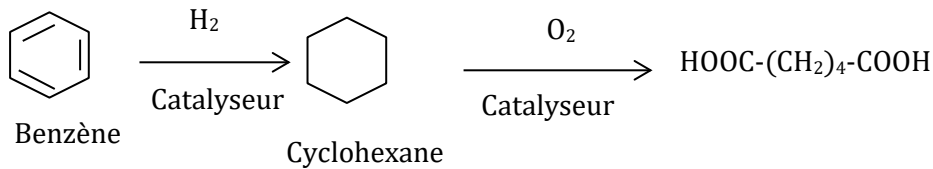
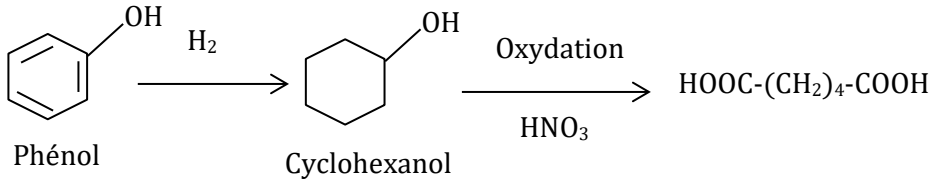
Ses 2 propriétés essentielles sont :

- Labilité des 2H du groupe  $-CH_2-$
- Une instabilité se traduisant par la perte facile d'une molécule de  $CO_2$  (décarboxylation) :

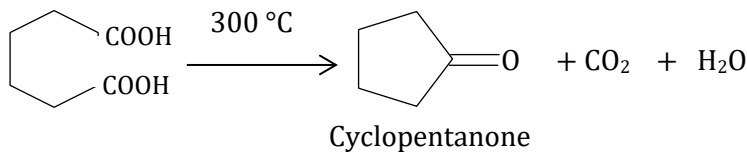


c. Acide adipique  $HOOC-(CH_2)_4-COOH$

Cet acide est la matière première de la synthèse du nylon 6/6. On peut le préparer industriellement de deux façons :

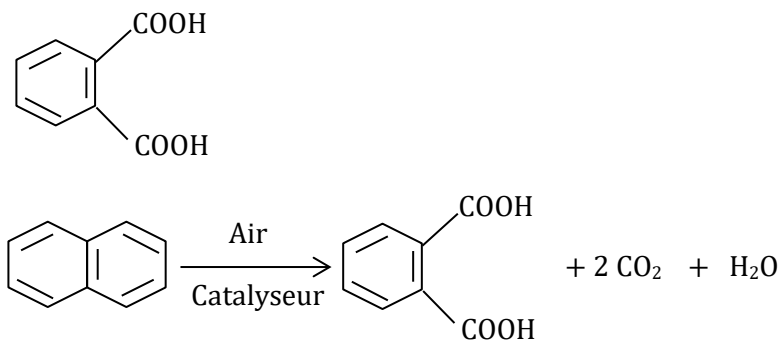


Par chauffage  $\Rightarrow$  Cyclisation

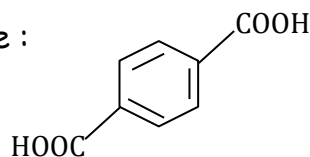


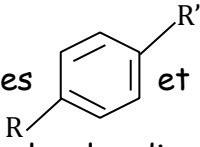
d. Acides phtaliques

- Acide orthophtalique : il est fabriqué par oxydation du naphthalène ou de l'orthoxylyène.



- Acide téréphtalique :

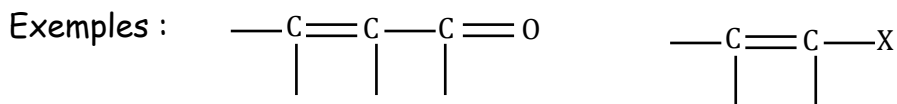


Il est obtenu par oxydation de para-xylène ou autres  et sert à la fabrication du tergal par polyestérification avec le glycol ordinaire.

## II. Composés à fonctions mixtes

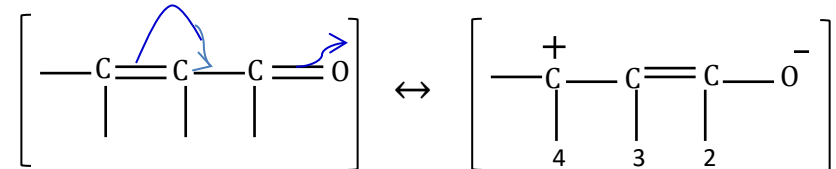
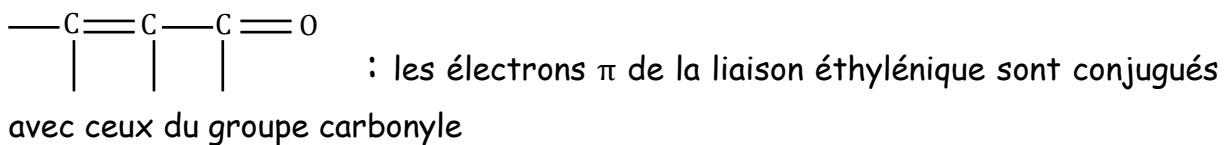
Les plus importants sont les composés éthyléniques, aldéhydes-alcools et cétones-alcools, acides-alcools, acides et esters cétoniques et acides aminés.

### 1. Composés éthyléniques



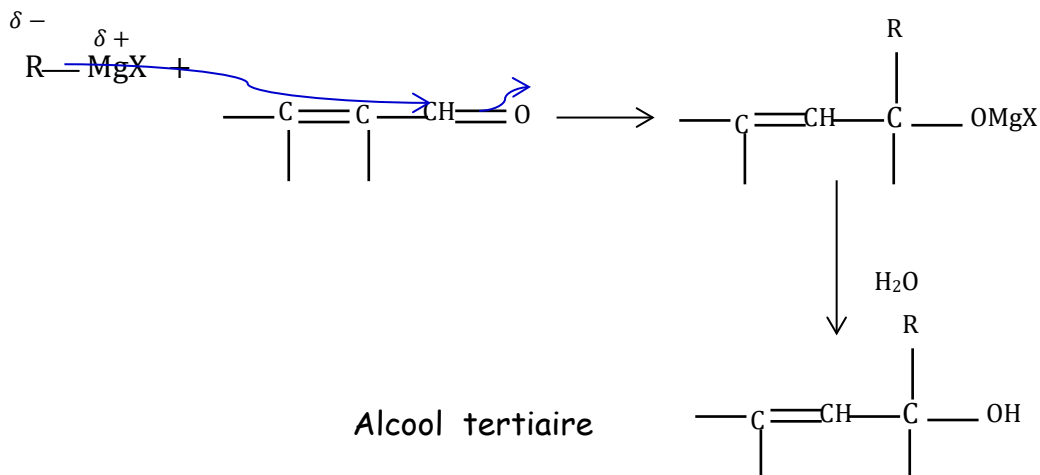
#### a. Composés carbonylés éthyléniques

Les aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques sont caractérisés par l'enchainement

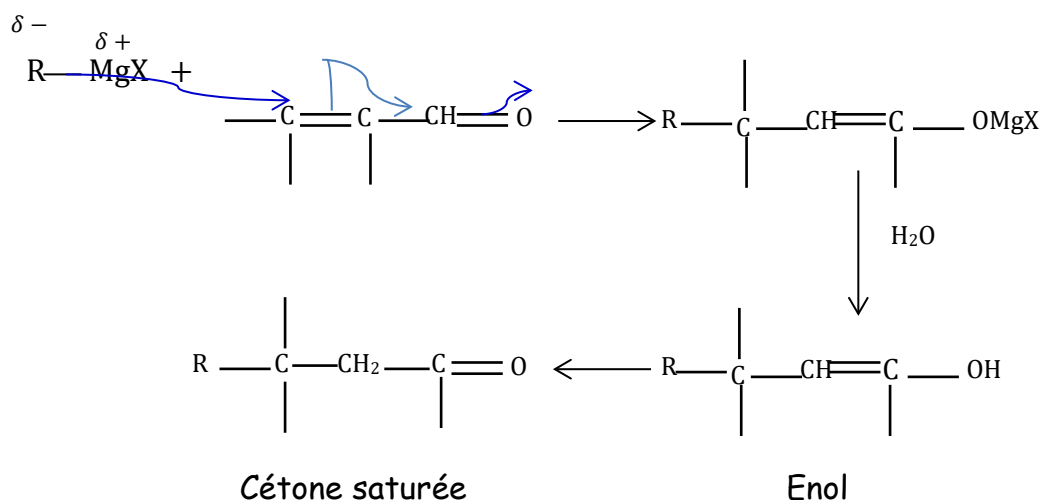


Deux attaques possibles : en 2 ou en 4

- Attaque en « 2 » :



- Attaque en « 2 » :



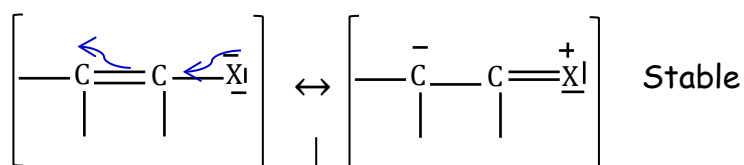
S'il n'y a pas conjugaison (aldéhydes et cétones  $\beta-\gamma$ -éthyléniques, par exemple), les propriétés sont pratiquement celles d'un aldéhyde ou d'une cétone saturée et d'un alcène.

b. Dérivés halogénés éthyléniques

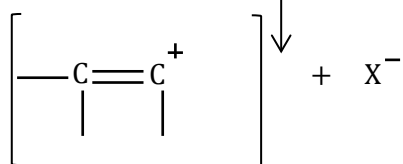
Comme pour les dérivés halogénés saturés, les dérivés halogénés éthyléniques donnent des réactions de substitution et d'élimination mais la réactivité de liaison C-X est modifiée à cause de la présence de la double liaison C=C.

- Composés de la forme  $\begin{array}{c} \text{---C=C---X} \\ | \quad | \end{array}$  (halogénures vinyliques) :

Leur réactivité est inférieure à celle des R-X saturés.

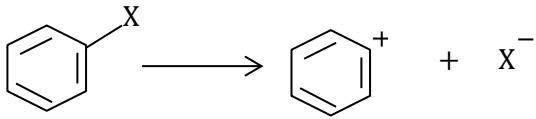


Molécule stabilisée par résonance,  
Liaison C-X difficile à rompre



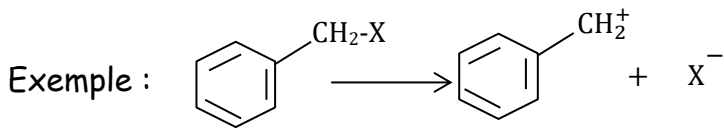
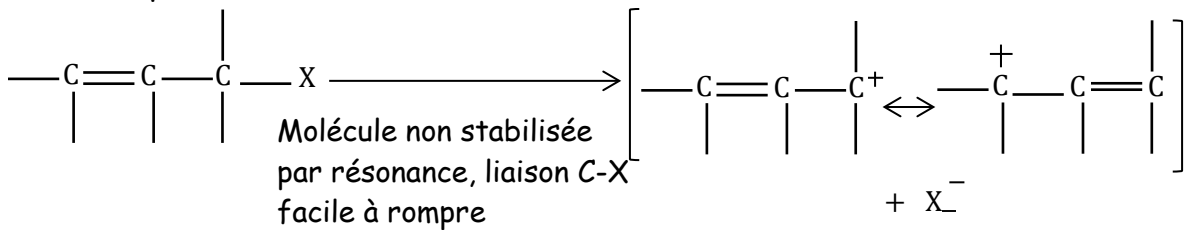


Exemple :



- Composés de la forme  $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}=\text{C} \\ | \end{array} \text{---} \begin{array}{c} | \\ \text{---C} \\ | \end{array} \text{---X}$  (halogénures allyliques) :

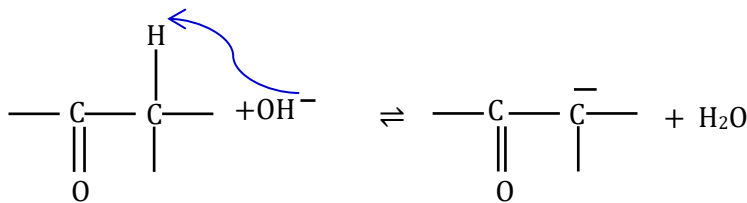
Leur réactivité est supérieure à celle des R-X saturés : la molécule n'est pas stabilisée par résonance alors que l'intermédiaire réactionnel obtenu est stabilisé par résonance donc il se forme facilement.



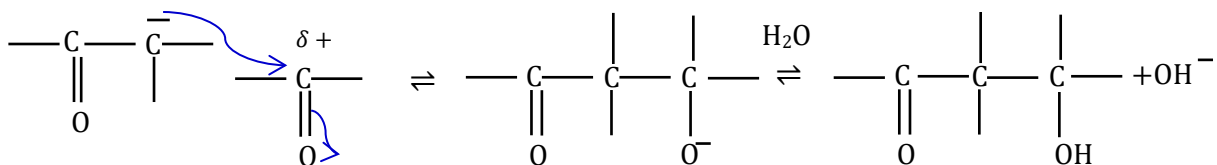
Pour le type  $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}=\text{C} \\ | \end{array} \text{---} \begin{array}{c} | \\ \text{---(CH)}_n \\ | \end{array} \text{---X}$  avec  $n > 1$ , il se comporte comme R-X saturé.

## 2. Aldéhydes-alcools et cétones-alcools

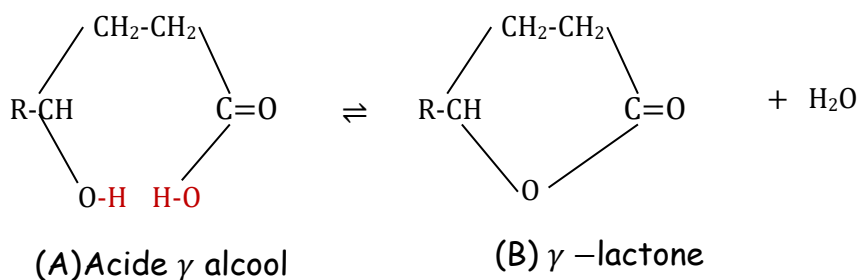
Les réactions d'aldolisation et cétoalisation conduisent à des  $\beta$ -aldols et des  $\beta$ -cétoles.



Puis :

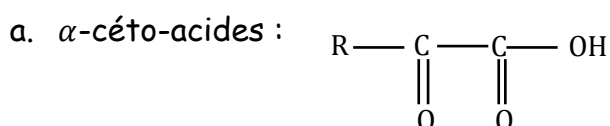




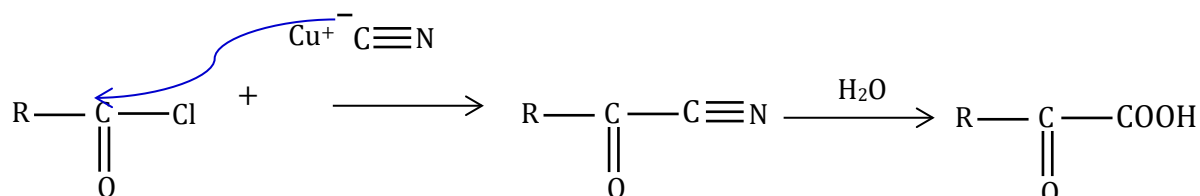


Cette transformation est une réaction très facile. Il est difficile d'isoler (A).

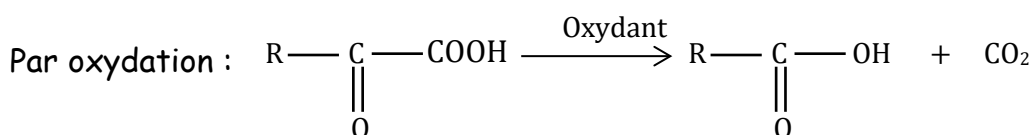
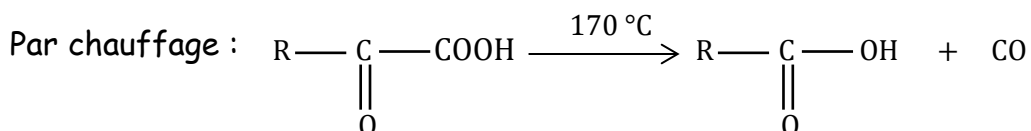
#### 4. Acides et esters cétoniques



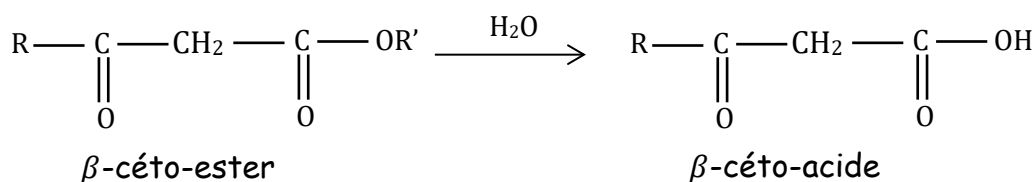
Exemple de réaction de préparation :



**Propriétés :**



b.  $\beta$ -céto-acides : ils sont obtenus par hydrolyse des  $\beta$ -céto-esters



**Propriétés :**

