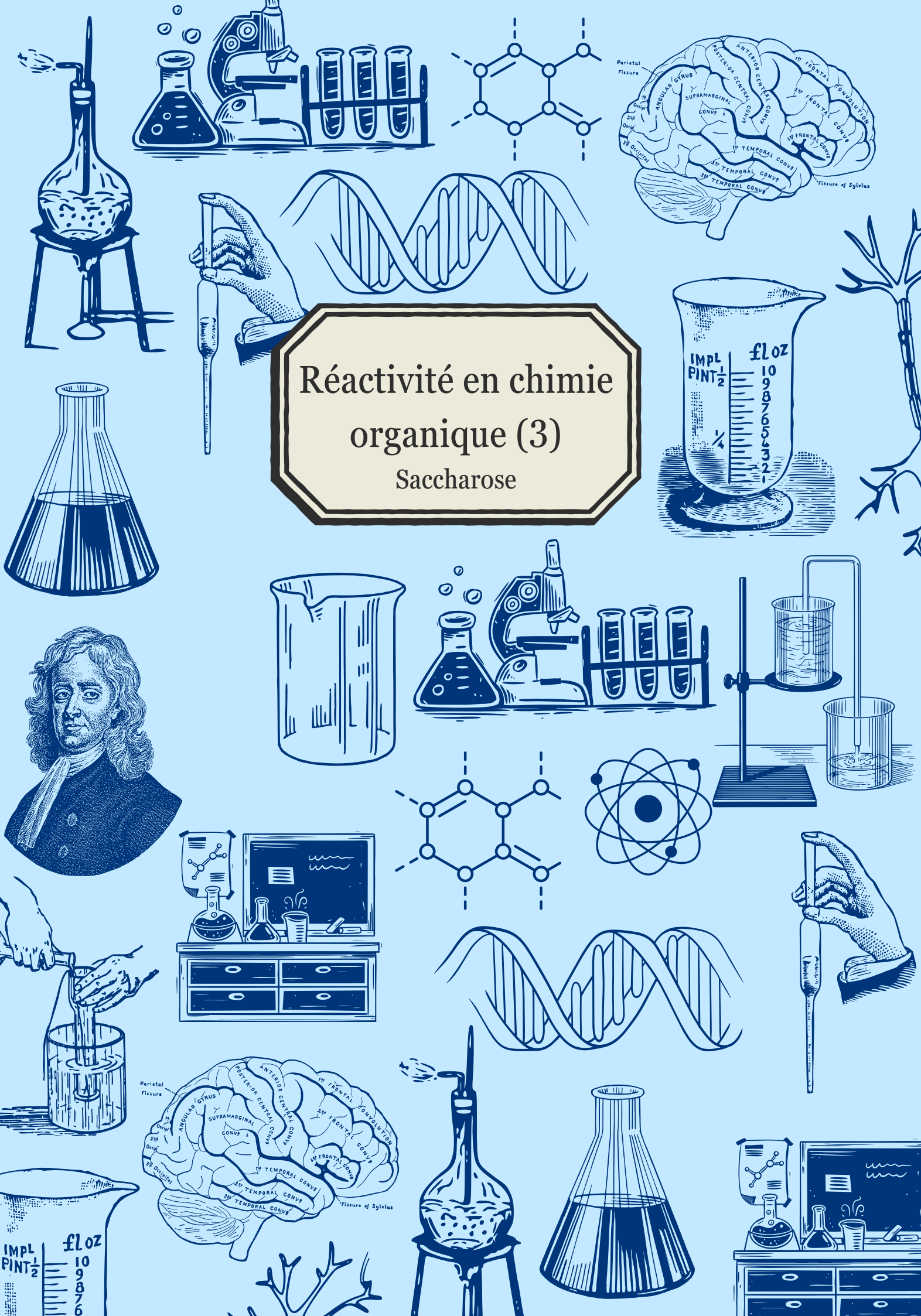
Réactivité en chimie organique (3)

Saccharose

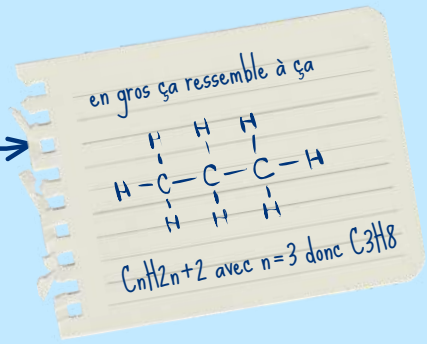


Saccharose feat Pr Azoulay

Coucou la team!!! Je me présente, moi c'est Sacha aka Saccharose. Ceci est ma première fiche, j'en ai les larmes aux yeux, le début de mon mandat 🥹🤭. La chimie c'est pas facile facile mais ne vous inquiétez pas je serai là tel votre maître yoda mes jeunes padawan pour vous guider dans cette matière compliquée. Fin bon, je parle trop maintenant c'est à votre tours!!!! dechirez moi tout à cette examen, et à défaut de vous pourrez toujours déchirez le sujet d'examen, pour moi c'est tout pareil.

A. Les alcanes

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule brute C_nH_{2n+2}. C'est juste une chaîne carbonnée sans double liaison. Ils sont relativement neutres car très peu polarisés, il n'y a pas de liaisons véritablement polaires. On les considère comme apolaire. Les alcanes ne sont pas miscibles avec l'eau du fait de leur apolarité. On dit que ce sont des structures peu réactives. Ils vont donc servir de solvant.



On peut néanmoins forcer les alcanes à réagir. Leur usage principal est lors de la combustion, puisque leur oxydation est très exothermique (chauffage). L'équation de la réaction de combustion totale des alcanes s'écrit :

$$C_nH_{2n+2} + (3n+1)/2\ O_2 = n\ CO_2 + (n+1)\ H_2O$$

En fonction de la longueur de l'alcane, l'état physique dans les conditions normales de pression et de chaleur varient.

- De 1 à 4 C ce sont des gaz,
- De 5 à 14 C ce sont des liquides,
- Les chaînes plus longues sont des solides ($\geqslant$ 15 C)

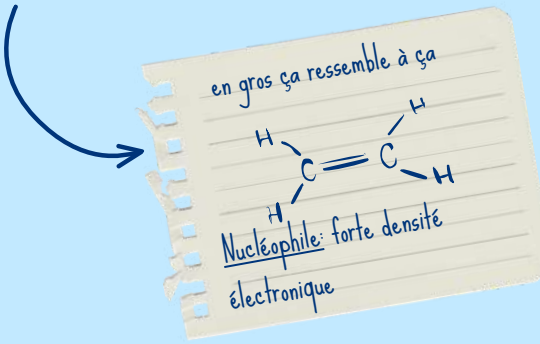
La combustion totale des alcanes qui est une énergie fossile est source de réchauffement climatique (dégage du CO_2).

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

B. Les alcènes

Ce sont des hydrocarbures insaturés qui possèdent une double liaison. On les appelle aussi hydrocarbures éthyléniques ou oléfines (pas très important à votre niveau). Pour l'état physique, On change un peu par rapport aux alcanes:



- De 1 à 4 C ce sont des gaz,
- De 5 à 18 C ce sont des liquides,
- Les chaînes plus longues sont des solides ($\geqslant$ 19 C)

Ils sont toujours non-miscibles avec l'eau. Chaque double liaison peut être de configuration Z ou E. Le prof parle rapidement des orbitales : les carbones sont hybridés sp2, et ont donc une orbitale p pure qui sert d'orbitale de recouvrement pour la double liaison et cela permet la formation d'un système pi le cas échéant (retenez juste que alcènes = sp2). Les carbones sont plans : ils ne forment que 3 liaisons.

Étant donné qu'une liaison pi (liaison double) est de plus faible énergie, il est plus simple de la casser et elle sera donc plus réactive qu'une liaison sigma (liaison simple).
On retrouve un certain nombre d'alcènes dans le milieu naturel, c'est une molécule relativement commune.
-> Les différentes réactions que l'on va voir sont toutes des réactions d'addition sur les alcènes :

=> la Dihydrogénation: Cis-addition de deux hydrogènes en cis sur un alcènes à l'aide d'un catalyseur métallique

=> l'Hydrohalogénation: addition d'un hydrogène et d'un halogène sur un alcène se réalisant en deux étapes.

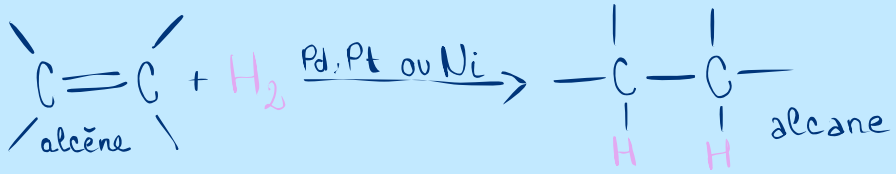
=> l'Hydratation: addition d'un hydrogène et d'un alcool sur un alcène en deux étapes. Donc une attaque d'eau sur l'alcène

=> la Dihalogènation: Trans-addition d'halogène sur un alcène en passant par un intermédiaire ponté

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

1- l'hydrogénation catalytique des alcènes



->C'est la réaction la plus simple avec un alcène

->cette réaction d'addition va-t-être thermodynamiquement favorisées.

->elle nécessite l'emploie d'un catalyseur, il y en a 3 (petit conseil: apprends les ma stars 👄)

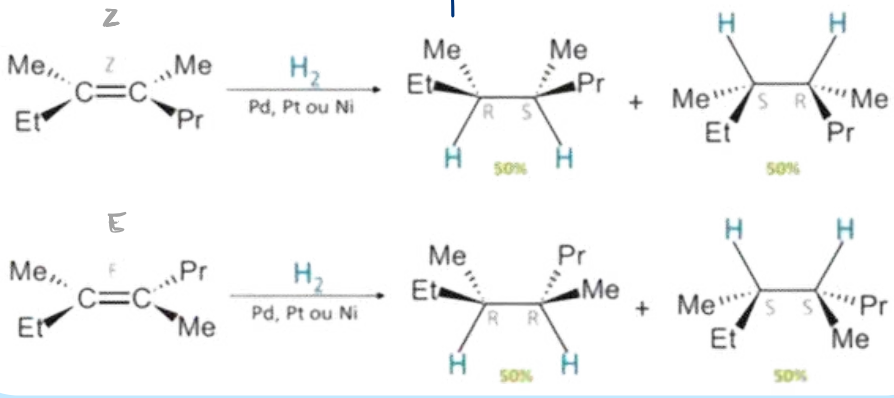
- ->palladium dur charbon (Pd/C)
- ->Nickel de Raney (Ni Ra)
- ->Dioxyde de platine (PtO_2)

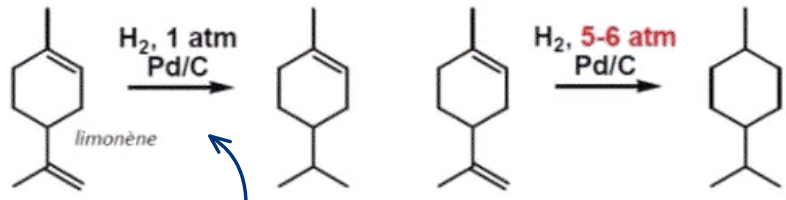
->Réaction stéréospécifique = CIS addition donc les deux atomes d'hydrogènes s'additionnent du même côté du plan de l'alcène. (Même si on a deux produit différents elle est spécifique car on les obtient de la même façon)

Ca c'est le minimum à connaitre donc par coeur 💚

Du point de vue mécanistique, la chimisorption (adsorption ≠ absorption) des réactifs sur la surface métallique joue un rôle fondamental car elle amoindrit les liaisons chimiques et déforme les molécules, les rendant ainsi plus réactives.

Exemples:



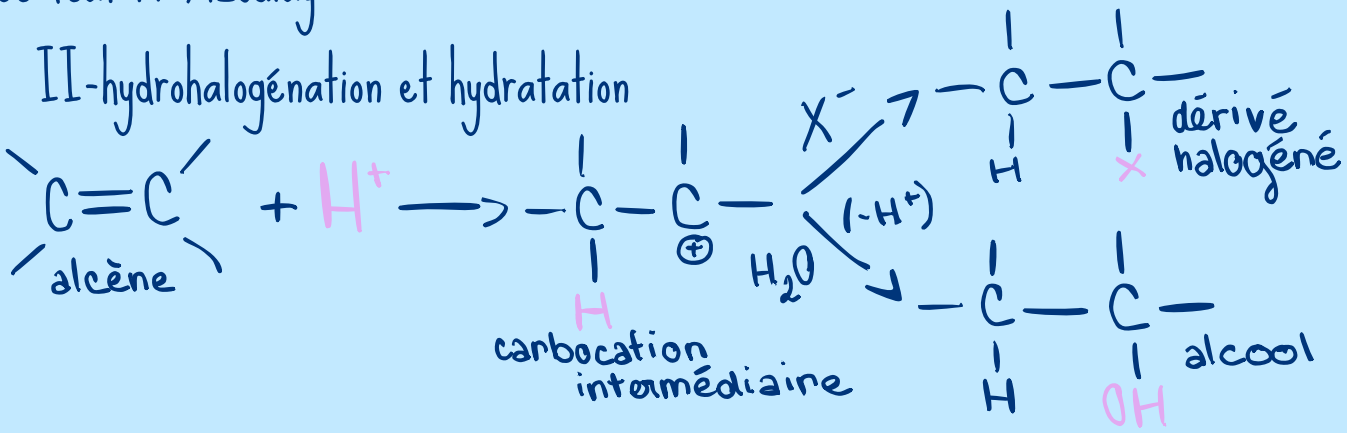


La réaction est très sensible à l'encombrement de l'alcène qui va influencer son approche de la surface du métal. Plus l'alcène est substitué, plus la réaction d'hydrogénation réclame une pression d'H2 élevée. L'hydrogénation peut donc être régiosélective.

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

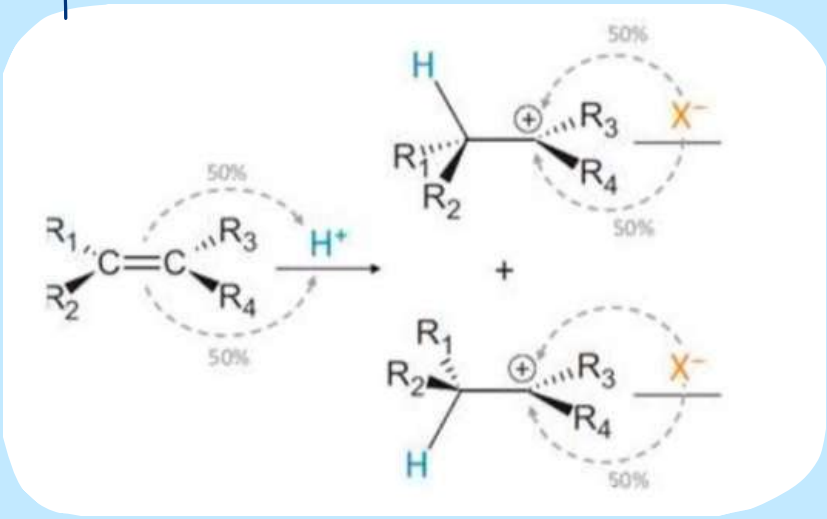
II-hydrohalogénation et hydratation



On va avoir l'addition d'une espèce de type H-X (X = halogène ou alcool). On aura donc d'abord la formation d'un C+ puis addition de X- ou H2O.
Pour comprendre on va découper la réaction en deux étapes:

- première étape: l'alcène réagit avec le proton pour former un carbocation.

Ce n'est pas stéréospécifique car l'alcène de départ et le carbocation intermédiare sont tous les deux plans. (Donc on a autant de forme cis que trans) Par contre il y a régioselectivité.



Règle de Markownikov:
Le carbocation le plus stable thermodynamiquement se forme préférentiellement.
->Ça veut dire que l'H va aller vers le C le moins substitué pour former le carbocation le plus substitué et le plus stable. En effet il va être stabilisé par des effets electronique.

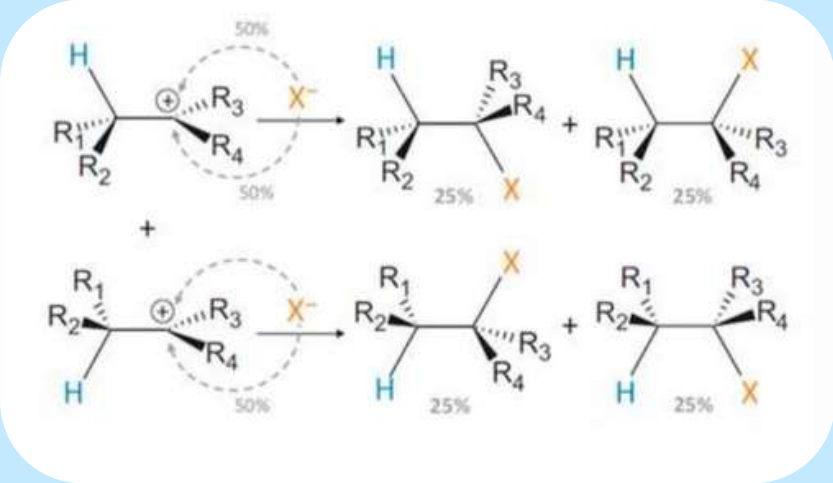
pour des raison de mise en page la partie 2 ce fera à la page suivante, je vous invite donc à faire une petite pause si cela vous chante, boire un verre d'eau, manger un bout et c'est repart!!!!

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

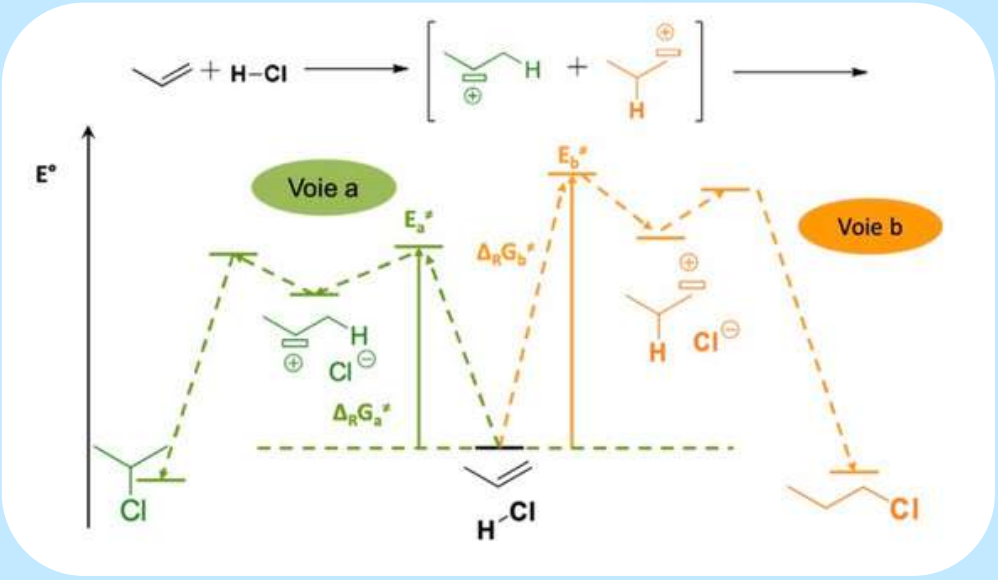
Seconde étape : l'anion halogénure nucléophile attaque le carbocation formé lors de la première étape. Le nucléophile s'additionne de part et d'autre du carbocation plan.

On a toujours pas de stéréospécificité +++ car il y a la même probabilité que l'attaque soit au-dessus ou en-dessous.



Finalement, on peut avoir la formation de 4 produits 2 à 2 identiques et en-dessous quantité égale, on a donc un mélange 50-50.

On regarde un exemple concret?



Attaque de l'acide chloridrique HCl sur un alcène

2 carbocation peuvent se former ici:

-Voie A, attaque sur le carbone de droite, le moins substitué (2 hydrogènes et 1 carbonne)

-Voie B, attaque sur le carbonne de gauche le plus substitué (1 hydrogènes, 2 carbone)

la voie favorisée est celle de l'intermédiaire réactionnel le plus stable.

Ici, on peut former deux carbocations:

->un carbocation primaire (voie b) = liée à un seul C

->un carbocation secondaire (voie a) = liée à deux C donc plus stable car plus substitué (et oui le fait qu'il soit plus substitué permet d'attirer à lui les éléctrons ces mêmes substituant stabilisant sa charge positive de carbocation.)

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

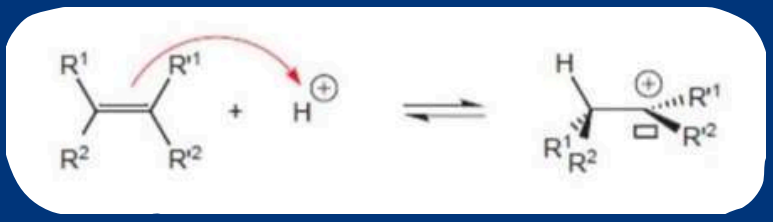
Le carbocation étant plus stable cette état de transition est privilégié. Le produit issue de la voie a sera donc majoritaire. (MAJORITAIRE pas UNIQUE, donc c'est bien régiosélectif et pas régiospécifique+++)

Ce résultat est dû à un contrôle cinétique de la réaction. L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. D'après le postulat de Hammond plus celui-ci sera stable plus la vitesse de sa formation sera élevée. (Vue dans l'épisode précédent de la réactivité)

Après avoir vu l'hydrohalogénation, nous allons voir l'HYDRATATION.

Commençons par l'addition d'eau en milieu acide:

tout comme l'hydrohalogénation la réaction va-t-être régioséléctive et obéir à la règle de Markownikov en passant par un intermédiaire réactionnel (un carbocation).

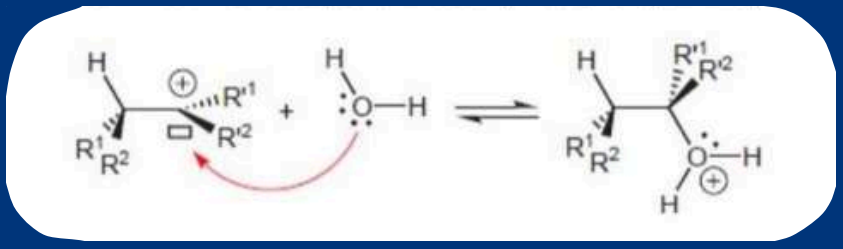


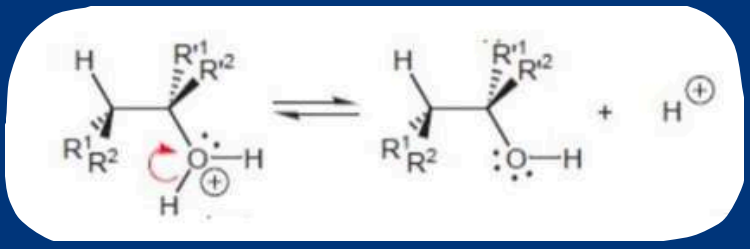
première étape:

l'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (H2SO4 par exemple) pour former un C+.

Deuxième étape:

l'eau, nucléophile, attaque le C+





Troisième étape:

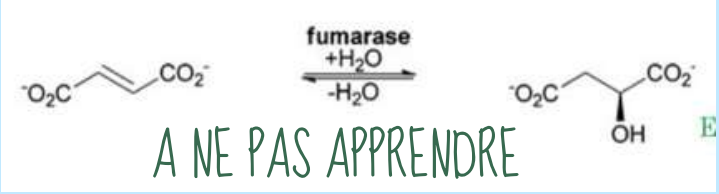
le produit obtenu régénère le proton catalyseur par déprotonation.

Et en milieu biologique ?

En effet en milieu biologique des enzymes peuvent faire ce type de réaction

Par exemple, la fumarate hydratase, qui catalyse l'hydratation du fumarate en L-malate. L'enzyme est présente dans la mitochondrie et intervient alors dans le cycle de Krebs. Également présente dans le cytoplasme, elle est impliquée dans le métabolisme des acides aminés. La déficience en fumarase est responsable de retard de développement physique et mental.

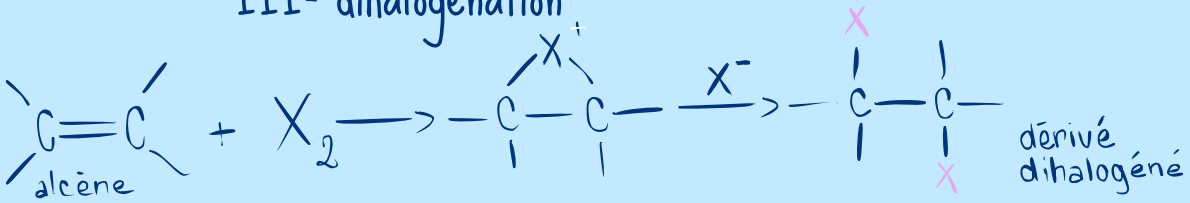
Au niveau du site actif de l'enzyme, une molécule d'eau va être piégée par un acide amino-basique, on va donc avoir une cascade d'hydratation au niveau du site actif.



Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

III- dihalogénation



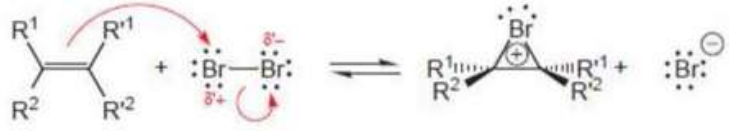
-réaction de trans-addition (addition des deux substituant du côté opposé de la double liaison)
-réaction stéréospécifique
-réaction totale lorsque du dichlore Cl2 ou du dibrome Br2 sont utilisés, en revanche, elle demeure incomplète lors de l'addition du diiode I2++++
-présence d'un intermédiaire ponté

PARTICULARITÉ:
X2 est globalement une molécule non-polarisée (X étant un halogène comme Cl, Br etc...). On a les 2 mêmes atomes donc aucune polarisation. l'alcène est lui nucléophile (DL riche en éléctrons). Quand le X2 s'approche de la DL de l'alcène la liaison X-X se polarise

voyons les exemples concrets (du prof !!)

>>addition de dibrome

Première étapes : formation de l'ion intermédiaire bromonium (cinétiquement déterminante)



->Attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile : pas de carbocation mais intermédiaire ponté appelé bromonium. Avec systématiquement 50% des attaques sur la face supérieur et 50% sur la face inférieur de l'alcène. On a donc une équiprobabilité d'attaque de part et d'autre du plan de la double liaison.

->détermine la <u>stéréosélectivité</u> anti de la réaction d'addition des halogènes sur les alcènes (on y revient dans 2min)

exception : avec CL2 l'atome de Cl est trop petit pour réaliser une structure pontée

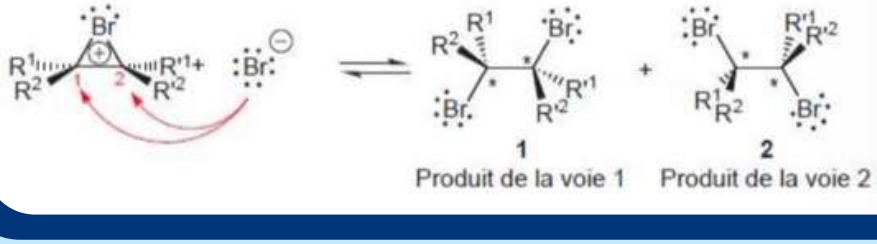
Ion ponté, c'est quoi ? Un atome de brome suffisamment volumineux pour permettre un recouvrement orbitalaire avec l'orbitale 2p vacante de l'atome de carbone porteur de la charge positive. En bref, on obtient une espèce pontée PLUS STABLE QUE LE CARBOCATION car la charge + est délocalisée sur une plus grande partie de la molécule. (La verdad c'est pas important de fou retenez juste que l'intermédiaire pontée est plus stable que le carbocation)

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

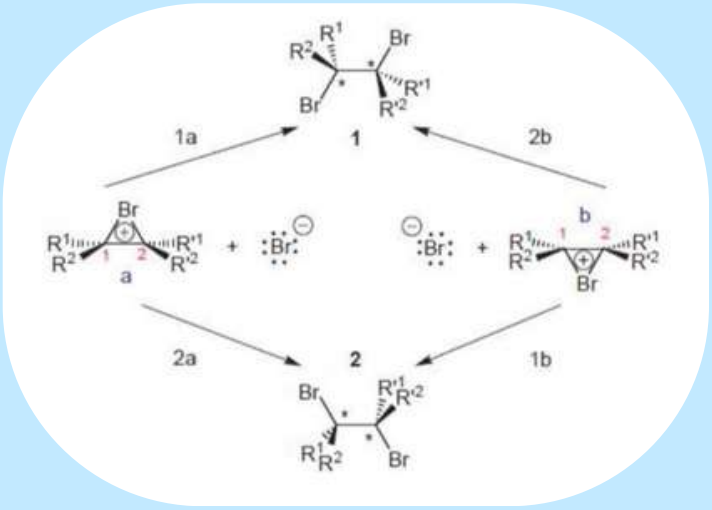
Saccharose feat Pr Azoulay

Seconde étape: Réaction de l'ion bromure sur l'ion intermédiaire bromonium. L'attaque de l'ion bromure peut s'effectuer sélectivement en anti sur les deux sites 1 et 2 suivant une reaction de type SN2

La réaction est stéréosélective (pas de diastéréo-isomères formés uniquement les énantiomères) et stéréospécifique(trans-addition).



L'attaque en anti des ions pontés a et b conduit uniquement à deux produits.



<u>Zoom sur les dihalogénations en présence de solvants:</u>
Cette réaction de dihalogénation peut être conduite dans des solvants apolaires (ex : CCl3 ou dichlorométhane) qui ne vont pas réagir. Mais on peut aussi la conduire dans des solvants protiques (H2O, R-OH). En large excès, ces solvants protiques vont modifier le résultat de la réaction car ils vont rentrer en compétition avec l'ion Br-.

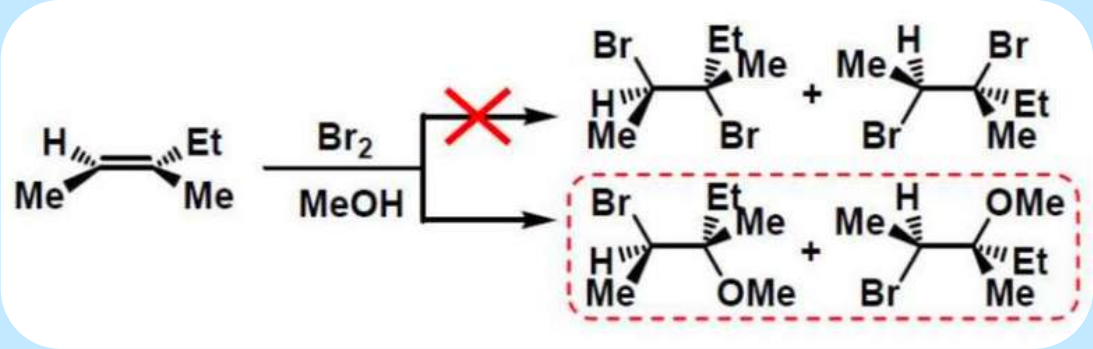
En effet, lors de la formation de l'ion ponté bromonium on a libération de l'ion Br-. Mais si on a la présence de solvant protique en large excès par rapport au Br-, ce n'est pas l'ion Br- mais bien le solvant qui va réagir avec l'intermédiaire ponté bromonium. Bien que moins nucléophile que Br-, le solvant est prédominant dans le milieu et réagit majoritairement lors de la seconde étape.

Le solvant jouera donc le rôle de nucléophile et va s'insérer dans l'ion ponté. (On a une plus grande probabilité de tomber sur un solvant que sur un halogénure car le solvant est beaucouuuuuup plus présent que l'halogénure)

On obtient alors ces espèces là où ce n'est plus une addition de 2 Br, mais plutôt une addition de Br + Ome (ether).

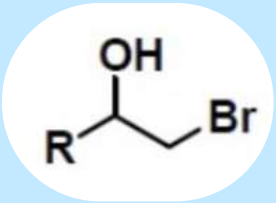
Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

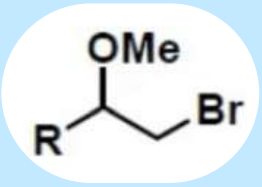
Saccharose feat Pr Azoulay



Ces conditions permettent la formation de :

- halogénoalcools en présence d'eau comme solvant
- halogénoéthers en présence d'alcool comme solvant





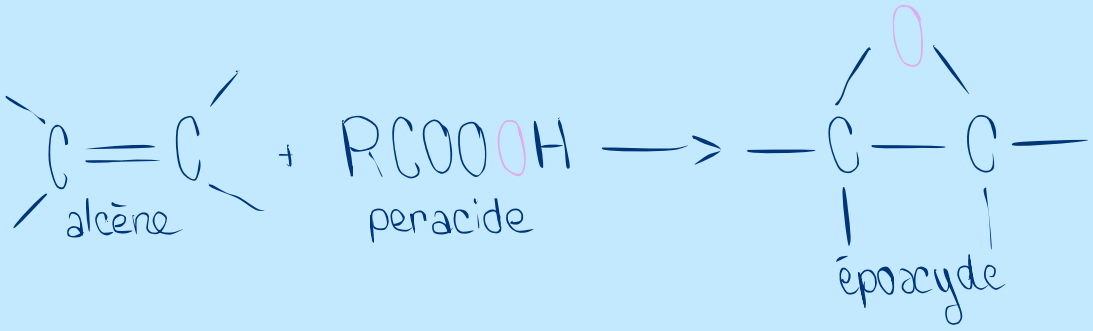
les Halogénoalcools sont des composés omportants en synthèse organique car ils vont permettre d'accéder aux époxydes.

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

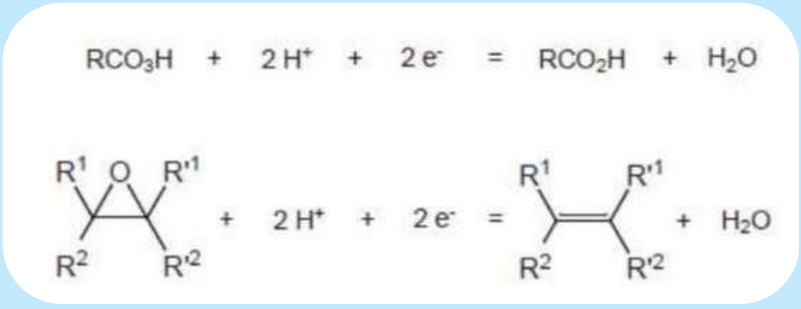
Saccharose feat Pr Azoulay

IV. Oxydations douces

Époxydation :



- oxydation directe en époxydes = Époxydation
- Nécessite l'utilisation de peracides (RCO_3H)
- transformation de la double liaison de l'alcène en époxyde
- réaction d'oxydation car ça implique des couples oxydo-réducteurs avec un transfert d'électrons.
- réactifs souvent rencontré = l'acide méta-chloroperbenzoique ou mCPBA qui est un agent d'oxydation très courant des doubles liaisons, il n'est pas très cher, et très utilisés en laboratoire.
- c'est un mécanisme concerté (une étape), donc la stéréochimie (la structure et l'organisation des atomes autour de la double liaison) est conservée.



Les peracides :

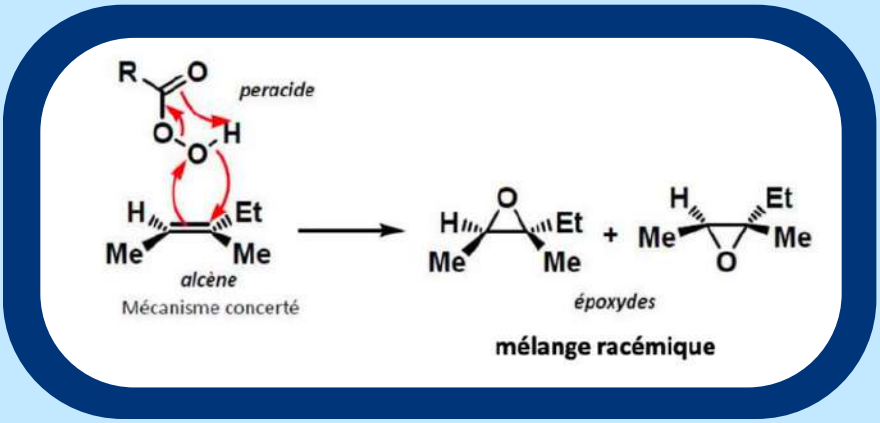
→ ce sont des dérivés d'acide carboxylique

→ particularité : une liaison O-O, qui est une liaison qu'on appelle peracide car en dehors de l'acide

→ c'est un donneur d'oxygène

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

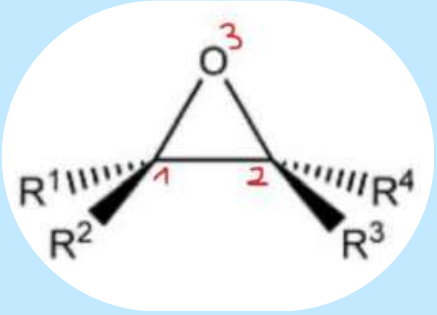
Saccharose feat Pr Azoulay



C'est un mécanisme qui est <u>concerté</u> (donc stéréochimie conservé comme dit au-dessus). On a ici l'alcène avec la double liaison qui va venir attaquer l'oxygène du peracide, et vous avez la formation de l'autre liaison pour former un époxyde. Cette attaque peut avoir lieu sur la face supérieur ou sur la face inferieur. Évidement, les liaisons époxydes du fait de la tension sont du même côté. Vous ne pouvez pas avoir une liaison au-dessus et en dessous, c'est impossible. En revanche, il y a équiprobabilité d'attaque entre la face supérieure et inferieur.

=> en défaut d'agent oxydant (péracide), l'époxydation s'effectue préférentiellement sur la double liaison <u>la plus substituée</u> Le professeur précise que substitué et riche veulent dirent la même chose. (Au cas où sa tombe à l'exam)

L'intérêt de cet époxydes réside aussi dans le fait, qu'on peut <u>ouvrir ces structures</u> et les <u>fonctionnaliser d'avantages</u>, ce qui permet d'atteindre un grand nombre de composés divers et donc une grande <u>diversité chimique</u>.



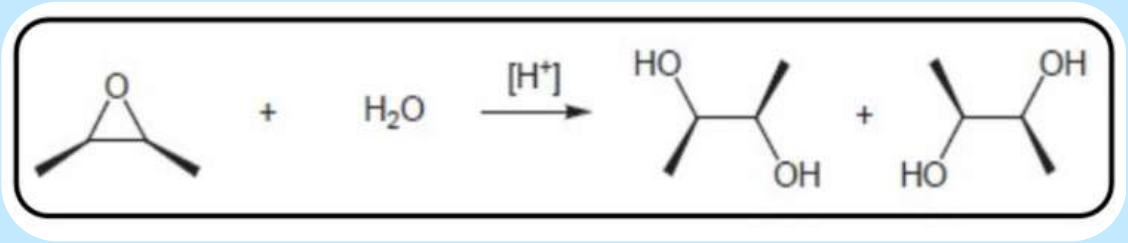
<u>l'ouverture des époxydes</u> : En effet on a ici un cycle à 3 centres qui est relativement tendu et qui va faclement subir une attaque pour s'ouvrir. Vous avez donc plusieurs possibilités d'ouveture, on va en détailler quelques-unes ici.

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

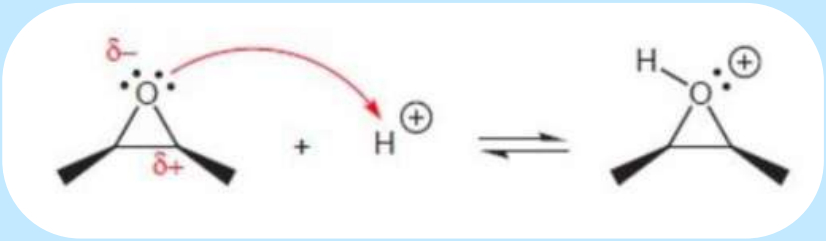
-›› Ouverture en milieu ACIDE :

On ouvre cet époxyde pour introduire un groupement OH. Réalisé en présence d'une quantité catalytique d'acide . Il d'agit d'une TRANS-addition.



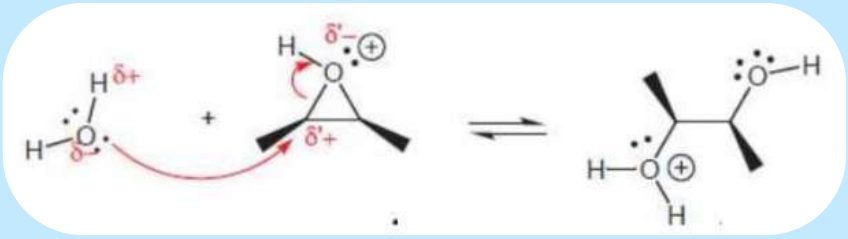
Après, le prof détail les étapes de la réaction. Je ne pense pas que cette partie tombe vraiment c'est plus pour expliquer comment ça fonctionne... ce qui importe vraiment ici c'est que vous compreniez bien comment on forme un époxyde.

Première étape : Protonation de l'éther-oxyde

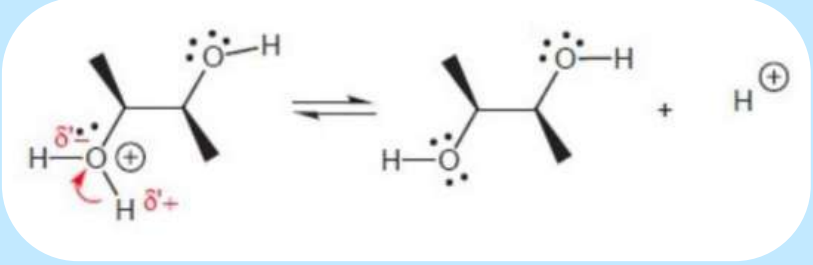


L'attaque acide permet de former une charge positive qui fragilise la liaison en augmentant sa polarisation. En absence de catalyseur acide, la réaction n'est pas possible.

Deuxième étape : attaque de l'eau sur l'éther-oxyde protoné. Étape cinétiquement déterminante



Troisième étape : déprotonation de l'alcool



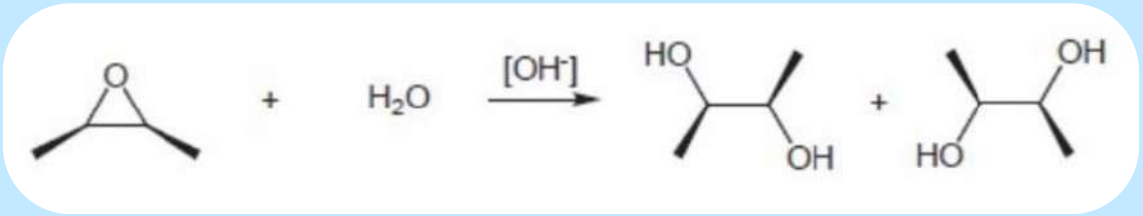
Ici, on parle de catalyse acide car il suffit d'une toute petite quantité d'H+ pour réagir puisque'il est régénré à chaque fois.donc, on peut l'introduire en QUANTITÉ quatalytique

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

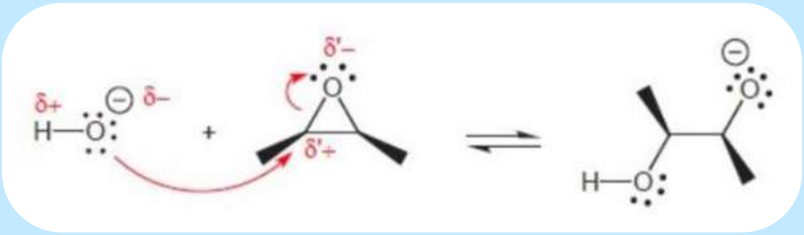
Saccharose feat Pr Azoulay

-›› Ouverture en milieu BASIQUE :

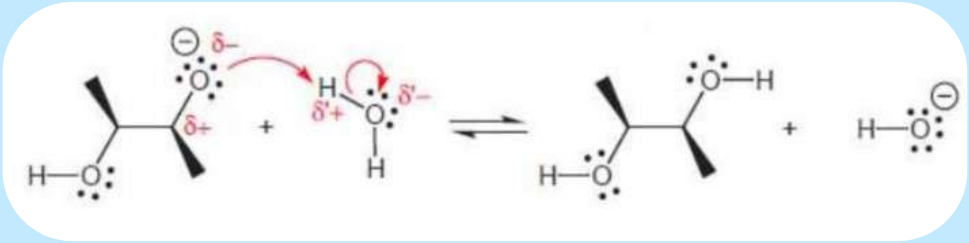
Ici, on a HO- qui est nucléophile plutôt fort comparé à l'eau qui est un nucléophile faible qui ne peut pas attaquer l'époxyde s'il n'est pas activé. HO- c'est un nucléophile suffisamment fort pour pouvoir attaquer l'époxyde et donc l'ouvrir sans avoir besoin d'activation d'époxyde. Ainsi, la réaction est réalisée en présence d'une quantité catalystique de base. (Ici ça va être le même principe que pour l'ouverture acide sauf qu'on passe d'H+ à HO-)



<u>Première étape</u> : ouverture de l'éposyde par l'ion hydroxyde sur. Étape cinétiquement déterminante.



<u>Deuxième étape</u> : réaction acido-basique. Protonation de l'alcoolate et régénération de l'ion hydroxyde

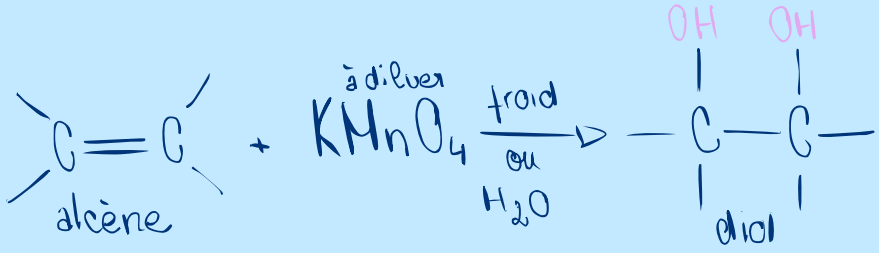


Quand vous avez ouvert l'époxyde, vous avez formation de ce que l'on appelle un alcoolate. Les alcoolates sont de type R, ce sont des bases fortes. Cette base forte va immédiatement récupérer un proton dans l'eau, c'est une base qui n'est pas du tout stable dans l'eau. Dès qu'elle est dans l'eau,elle va se protoner, elle va résupérer un proton de l'eau pour former le diol.
À la fin, on arrive à exactement la même chose : un diol. Mais la séquence d'ouverture est différente, dans un cas on est en milieu acide, on a une catalyse. Dans l'autre cas, on a une base.

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

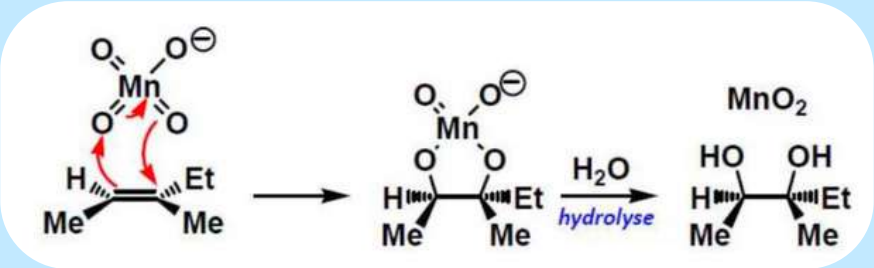
- Dihydroxylation des alcènes



-Réactif → KMnO4 à froid (s'il y a de l'eau dans les réactifs c'est comme si c'était à froid), ou OsO4 (tetroxyde d'osmium, mais on s'en fou...) en condition réductrices (donc quand sous la flèche cous avez Zn/HCl) → Cette réaction passe par un intermédiaire cyclique

-Cis-addition = stéréospécifique

-syn-dihydroxylation qui conduit à la formation d'un diol



- c'est un mécanisme concerté (en une étape) mais on aura quand même un intermédiaire réactionnel (donc qui ne sera pas isolable), il s'agit du permanganate qui vient sera lier à la double liaison.

- On a formation de deux liaisons sigmas (simple) sur la double liaison. C'est là aussi un mécanisme synchrone, qui va permettre de conserver la stéréochimie de la double liaison.

- Ensuite, on a l'hydrolyse de cet intermédiaire (qui n'est pas isolable, tout va très vite c'est pour ça qu'on parle quand même de mécanisme CONCERTÉ) pour libérer le diol et former de l'oxyde.

Ici on parle bien d'oxydation DOUCE parce qu'on ne clive pas complétement la molécule. En tout cas, on ne clive pas totalement la double liaison, on fait simplement une addition sur la double liaison. Maintenant, on va voir différent type d'oxydation FORTE.

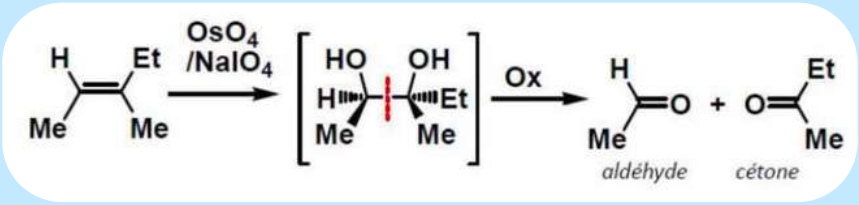
Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

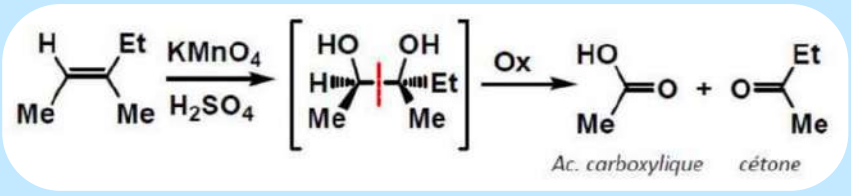
V- Oxydations fortes

- <u>Coupure oxydante des alcenes</u> : formation de dérivés carbonylés

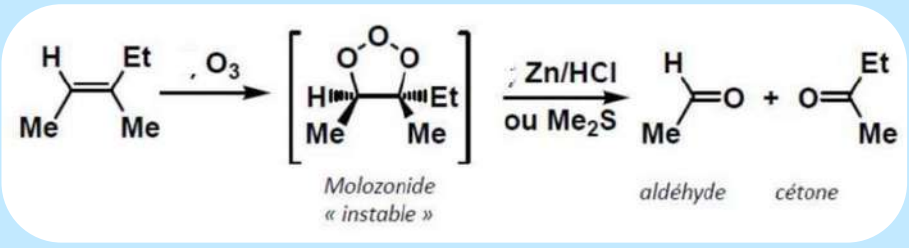
- Avec OsO_4 en présence de $NaIO_4$, on observe une coupure oxydante du diol intermédiaire, qui conduit à des cétones et/ou des aldéhydes. → oxydation un peu plus douce car on ne va pas jusqu'à l'acide carboxylique



- Avec $KMnO_4$ concentré et en milieu acide, on observe une coupure oxydante du diol intermédiaire accompagnée d'une sur-oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques.



- Ozonolyse : l'action de l'ozone O3 conduit à la formation d'un intermédiaire instable qui subit, dans un second temps, une coupure oxydante pour former des cétones et/ou des aldéhydes.



La coupure est réalisée en milieu réducteur (Zn/HCl ou Me2S) et permet de s'arrêter aux aldéhydes sans suroxydation. En leur absence (condition oxydante), l'acide carboxydique est formé.

Donc : milieu réducteur → aldéhyde + cétone

milieu oxydant → acide carboxylique

LE PROF A DROP EN PRÉSENTIEL QUE CETTE RÉACTION TOMBERAIT TRÈS PROBABLEMENT À L'EXAMEN donc par coeur ++++++++++

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

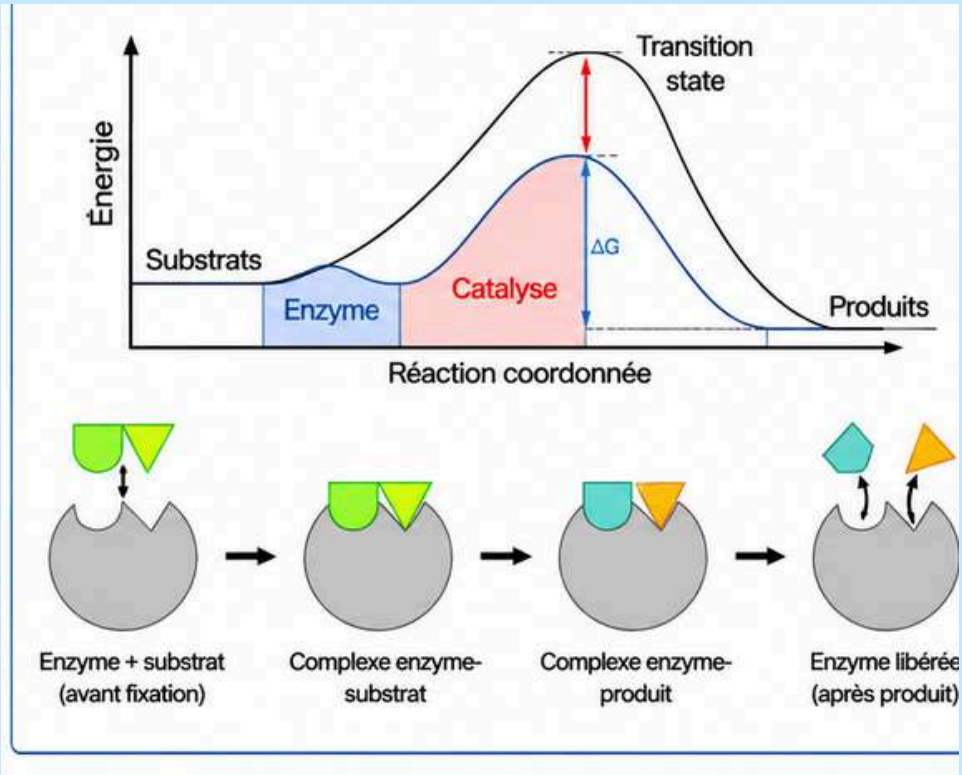
VI- Catalyse enzymatique

(le prof fait un petit rajout sur la catalyse enzymatique)

La catalyse enzymatique est indispensable aux organismes vivants pour l'accélération spécifique des réactions nécessaires à leur métabolisme et à la biosynthèse.
Même principe qu'un catalyseur chimique

Il y a deux types de réactions :

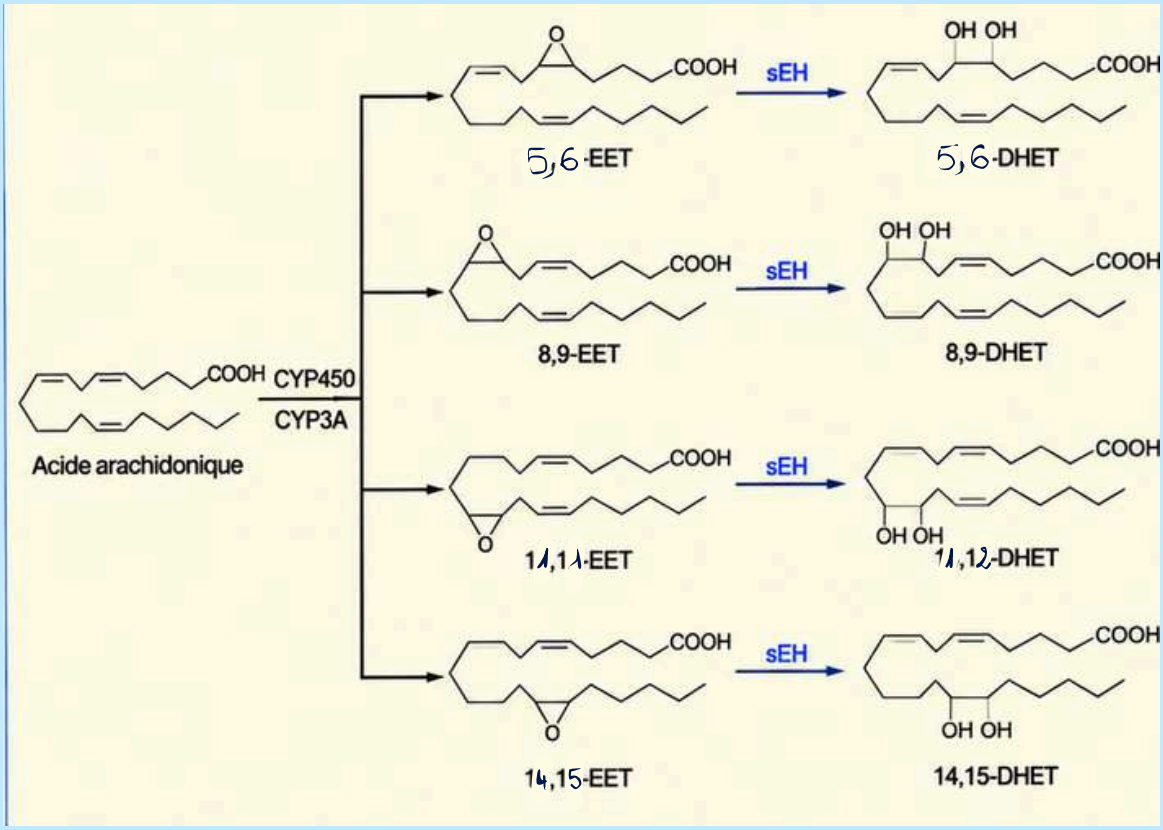
- Celle qui sont seulement accéléré par l'enzyme mais pourrait avoir lieu sans enzymes
- Celle dont l'enzyme est indispensable au déroulement de la réation



Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

Cytochrome P-450 (CYP) époxygènase : hémoprotéines intervenant dans des réactions d'oxydoréaction de métabolites ou de xénobiotiques.
Soluble époxide hydrolase (sEH)



Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

Saccharose feat Pr Azoulay

DEDIIIIII TIIIIME!!!!!

-dédi à la mcdo family et aux gens qui prennent des sachets de 4 nuggets
-dédi à la vie qui reprends après le concours du S2
-dédi aux queens de ma vie AKA Béatrice, Gaïa et Anouk qui on rendu mon année mémorable
-dédi aux GP de monaco!!!! merci pour l'accueil Béa 🤭👄 et Dédi à ma rencontre avec Hélène... 6mois qu'on en entends parler et elle m'a pas déçu 🤭
-dédi à mes retrouvailles avec mes meilleurs amies!!! Vous m'avez manqué mes stars 😭
-dédi à ces mêmes stars: Julia, Lilou, Lara, Lou-Anne, Marilou de croire en moi même quand j'y crois pas moi même et de me donner l'exemple avec vos prouesses!!! non mais vraiment vous déchirez tous mes stars ✨
-dédi aux concert de Bad Bunny ma star!!!!
-dédi à cette soirée Lilou je sais que tu sais que nous savons 😉
-dédi aux 1 an de ange et de Marlo #ilsgrandissentsivitemesbébés
-dédi au tutorat et à toute la team 🙏
-dédi à mon premier voyage solo avec ma meilleur amie à travers la Suisse, l'Italie et la France!!!!!! une folieeeeeeee
-dédi à Jérémy et Tiff nos mascottes du voyage
-dédi à la randonnée de 20km avec 1200 de D+ faite en 7h30 au mont Cervin !!!!!!
-dédi à la future qui nous a porté jusqu'à la-bas
-dédi au téléphone de Lilou qui y a laissé son âme
-dédi à ma soeur qui a dead sa dernière année de licence à science po et qui fonce en MASTERRRRRRR de santé publique !!!!!!
-dédi à ma mère pour m'avoir supporter pendant la P1 car la verdad j'étais chiante 💀
-dédi à l'escalade meilleur sport que j'ai du arrêter pendant un an
-dédi à mes colocs en or ✨✨✨
-dédi aux foulques macroules
-anti-dédi à mon ancien proprio
-anti-dédi aux bouteilles d'eau à 3 euros en Italie
-anti-dédi aux grills du mcdo

Le tutorat est gratuit et incroyable. Toute reproduction ou vente est interdite.

