

# Fonctions monovalentes

## 1) Définitions :

- **Stéréospécificité** : en fin de réaction, on obtient un **nombre limité de stéréoisomères** sur ceux qui seraient possibles d'obtenir théoriquement.
- A l'inverse, si on obtient **tous les stéréoisomères possibles** alors on dit qu'elle est **non stéréospécifique**.
- **Racémique** : formation de **2 énantiomères en proportion égale**.

## 2) Dérivés halogénés - halogénoalcanes :

### SN1 = SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE D'ORDRE 1

- si possible de former un **carbocation stable** (substitué par des groupements inductifs donateurs d'électrons, au moins 2 ou 3 groupements)
- il faut un bon nucléofuge (= groupe partant)
- $v = k[RCl]$  la vitesse dépend de la concentration de 1 réactif (d'où le 1 de SN1)

→ 2 étapes - formation d'un carbocation stable (= intermédiaire réactionnel) - non stéréospécifique - racémique (50% rétention de configuration et 50% inversion de la configuration)

### SN2 = SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE D'ORDRE 2

- si **impossibilité de former un carbocation stable**, il faut un bon nucléophile
- l'encombrement stérique ne favorise pas la SN2
- attaque en anti et coplanaire du groupe partant
- $v = k [RCl][OH^-]$  la vitesse dépend de la concentration de 2 réactifs

→ 1 étape - pas de carbocations - stéréospécifique - inversion de Walden (ou parapluie)

### E1 = ÉLIMINATION D'ORDRE 1

- Il faut une base → élimination de l'H en

→ 2 étapes - formation d'un carbocation intermédiaire stable - formation d'un alcène - non stéréospécifique mais régiosélective (= formation de l'alcène le + stable = le + substitué, règle de Saytzeff)

### E2 = ÉLIMINATION D'ORDRE 2

→ 1 étape - pas de carbocations - attaque en anti et coplanaire - formation de l'alcène - base forte - stéréospécifique et régiosélective

L'élimination est favorisée par une base forte et un chauffage.



### 3) Alcools

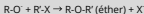
**acidité augmente : alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire**

→ + il est substitué par des groupement inductifs donneurs, + ceux-ci vont satisfaire l'O et il va alors moins tirer sur les électrons de la liaison OH

#### SYNTHÈSE DE WILLIAMSON = OBTENTION D'ÉTHERS

- Attention : l'alcool est un mauvais nucléophile → on va former d'abord un alcoolate (R-O<sup>-</sup>) qui est un excellent nucléophile.

- Formation de l'alcoolate :  $R-OH + Na \rightarrow R-O^- + \frac{1}{2} H_2 + Na^+$

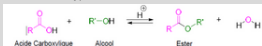


→ mécanisme **SN1** : si **carbocation stable** → racémique

→ **SN2** : si **carbocation instable** → stéréospécifique

#### ESTÉRIFICATION DE FISCHER

Mécanisme de type ADDITION ÉLIMINATION



- 5 étapes :

- 1) Activation de l'acide carboxylique (réaction acide base)
- 2) Addition
- 3) Prototropie
- 4) Élimination
- 5) Déprotonation

La réaction inverse (par ex déprotection acide carboxylique sous forme d'ester), de 2 possibilités :

- hydrolyse en milieu acide
- saponification en milieu basique

#### DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

→ **protonation** pour former un **bon groupe partant (H<sub>2</sub>O)**

1. **conditions douces : réaction intermoléculaire** → éther

substitution nucléophile directe

- alcool 1aire : SN2 → éther
- alcool 2aire et 3aire : SN1 → éther



### 3) Alcools

**acidité augmente : alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire**

→ + il est substitué par des groupement inductifs donneurs, + ceux-ci vont satisfaire l'O et il va alors moins tirer sur les électrons de la liaison OH

#### SYNTHÈSE DE WILLIAMSON = OBTENTION D'ÉTHERS

- Attention : l'alcool est un mauvais nucléophile → on va former d'abord un alcoolate (R-O<sup>-</sup>) qui est un excellent nucléophile.

- Formation de l'alcoolate :  $R-OH + Na \rightarrow R-O^- + \frac{1}{2} H_2 + Na^+$

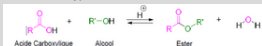


→ mécanisme **SN1** : si **carbocation stable** → racémique

→ **SN2** : si **carbocation instable** → stéréospécifique

#### ESTÉRIFICATION DE FISCHER

Mécanisme de type ADDITION ÉLIMINATION



- 5 étapes :

- 1) Activation de l'acide carboxylique (réaction acide base)
- 2) Addition
- 3) Prototropie
- 4) Élimination
- 5) Déprotonation

La réaction inverse (par ex déprotection acide carboxylique sous forme d'ester), de 2 possibilités :

- hydrolyse en milieu acide
- saponification en milieu basique

#### DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS

→ **protonation** pour former un **bon groupe partant (H<sub>2</sub>O)**

1. **conditions douces : réaction intermoléculaire** → éther

substitution nucléophile directe

- alcool 1aire : SN2 → éther
- alcool 2aire et 3aire : SN1 → éther



## 2. conditions fortes (chauffage) : réaction intramoléculaire → alcène

- alcool 1aire : E2 → alcène
- alcool 2aire et 3aire : E1 → alcène

→ régiosélective → alcène le + stable = le + substitué (Saytzeff)

## OXYDATION DES ALCOOLS

oxydation = augmentation du nombre de liaisons avec un élément + électronégatif.

| Classe     | Nombre de liaison C-O |   |  |
|------------|-----------------------|---|--|
|            | 1 (alcools)           | 2 (carbonyles)  | 3 (acides carboxyliques)   |
| Primaire   |                       | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$                                  | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$   |
| Secondaire |                       | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$                                  | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$ <del>Structure of a carboxylic acid</del> |
| Tertiaire  |                       | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$ <del>Structure of a ketone</del> | $\xrightarrow{\text{Oxydant}}$ <del>Structure of a carboxylic acid</del> |

## 4) Amines

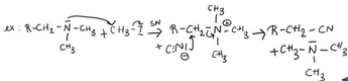
NH<sub>3</sub> - RNH<sub>2</sub> - R'R''NH - R''R''RN

- Beaucoup moins acide que l'alcool
- Beaucoup + **basique que l'alcool** → DNL + disponible car N moins électronégatif que O

## SUBSTITUTION

Sous forme R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> → bon groupe partant

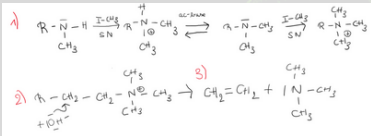
Effet mésomère : DNL déjà occupé ailleurs donc moins dispo donc moins nucléophiles.



## ELIMINATION DE HOFFMAN

### → formation d'alcènes

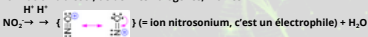
peralkylation de N (on fixe un max de groupes carbonés) on se place en milieu basique (échange de contre anion) élimination



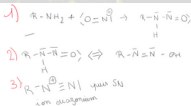
ATTENTION : Alcène ANTI-SAYTZEFF = le moins substitué car problème d'encombrement stérique

## RÉACTION DE DIAZOTATION

formation d'alcool, de dérivés halogénés, nitriles



1. attaque du nucléophile de N sur l'ion nitrosonium
2. tautomérie
3. protonation et départ de  $\text{H}_2\text{O}$



NB : utilisés pour les colorants

