



# SOMMAIRE

---

**I : EFFETS DES SOLVANTS EN CHIMIE ORGANIQUE**

**II. REACTIONS DE CONDENSATION**

**III. REACTIONS DE CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE**

**IV. REACTIONS D'OXYDATION ET DE REDUCTION**

**V. REACTIONS PERICYCLIQUES**

**VI. REARRANGEMENTS MOLECULAIRES**

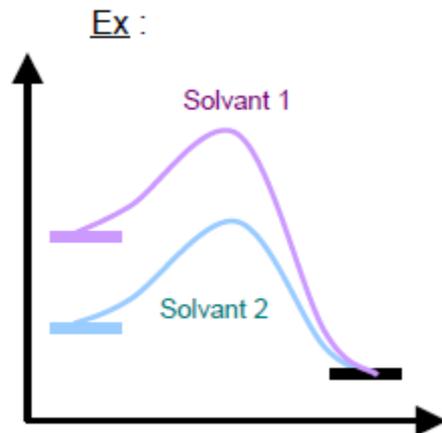
**VII. REACTIONS RADICALAIRES**

# I. Effets des solvants en chimie organique

Pourquoi, pour une réaction donnée, il est préférable d'utiliser un solvant plutôt qu'un autre?

**Par définition** : Le solvant est la matière dans laquelle s'effectue la réaction, qui est donc présente en large excès. **Le solvant n'intervient pas dans la réaction, on dit qu'il est chimiquement inerte.**

Cependant, le solvant n'est pas inactif pour autant, il peut stabiliser, ou déstabiliser, un état de la réaction. On l'appelle **l'effet de solvant**. La vitesse de réaction s'en trouve alors modifiée, parfois de manière très importante. La réaction peut alors n'être possible que dans certains solvants.

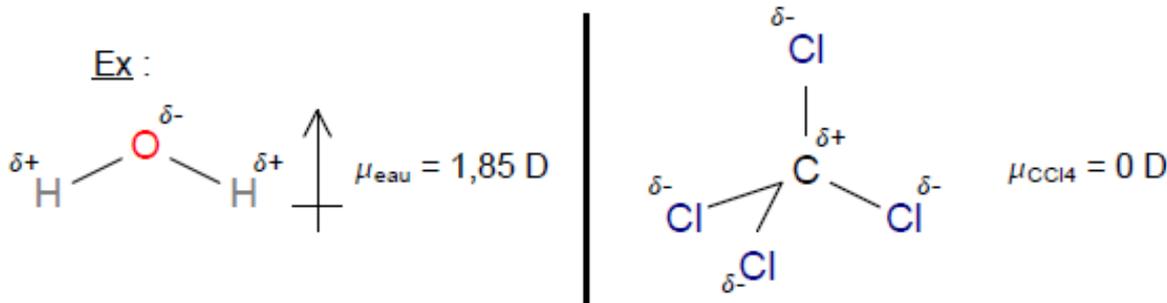


⇒ Dans **le solvant 1** la réaction se fait moins bien que dans **le solvant 2**.

# I.1. Propriétés des solvants

**A- La constante diélectrique ( $\epsilon$ )** : qui indique la capacité d'un solvant à séparer les charges. Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes voire empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

**B- Le moment dipolaire ( $\mu$ )**: qui dépend de la distance qui sépare deux charges.



Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevé, plus le solvant favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.

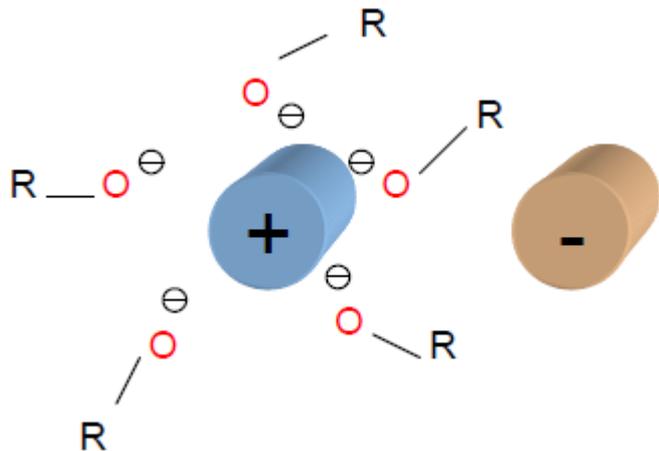
## C- Polarité et proticité:

- Un solvant est polaire s'il a un moment dipolaire et une constante diélectrique (sinon il est dit apolaire).
- Un solvant est protique s'il peut former des liaisons hydrogène (sinon il est dit aprotique)

Ex: H<sub>2</sub>O est polaire protique tandis que CCl<sub>4</sub> est apolaire et aprotique

**NB: La solvation** des molécules est spécifique. L'effet du solvant varie donc selon les molécules concernées.

Ex:



-Les alcoolates (**RO<sup>-</sup>**) solvatent bien les cations (**C<sup>+</sup>**) mais pas les anions (**C<sup>-</sup>**).

- Lorsque une molécule entre dans un solvant elle se désorganise, ce processus est endothermique, il faut parfois chauffer pour solvater cette molécule.

- l'encombrement stérique du solvant peut avoir une influence sur la solvation, notamment sa polarité .

# I.2. Classification des solvants

Trois grandes familles de solvants sont distinguées en termes d'interactions spécifiques soluté-solvant :

- ✓ Solvants protiques et aprotiques selon leur aptitude ou non à donner des liaisons hydrogène ;
- ✓ Solvants polaires et apolaires selon leur constante diélectrique  $\epsilon$  et leur moment dipolaire  $\mu$  ;
- ✓ Solvants donneurs et accepteurs selon leur aptitude à donner ou accepter des électrons (bases ou acides de Lewis).

## A) Solvants protiques et aprotiques :

### 1. Solvants protiques (ou protoniques) :

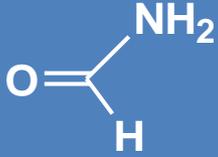
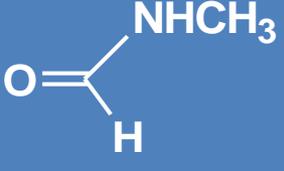
Ce sont des solvants de type **S-H** où un atome d'hydrogène est le plus souvent lié à un hétéroatome donc possédant des propriétés acides, ce qui les rend ainsi susceptibles de donner des liaisons hydrogène :

**Exemple :**  $\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{ROH}$  ;  $\text{RCOOH}$  ;  $\text{RNH}_2$  ;  $\text{R}_2\text{NH}$

Généralement, ils se révèlent amphotères, ce qui signifie que bien qu'acides par leur liaison hydrogène comme prévu, ils sont également basiques grâce aux doublets libres présents sur les hétéroatomes.

## 1. Solvants protiques (suite) :

Leurs constantes diélectriques sont en général relativement élevées :

Solvant	EtOH	MeOH	H <sub>2</sub> O		
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	25	33	80	111	182

Ces solvants possèdent généralement un fort pouvoir ionisant et un pouvoir dissociant élevé. Ils sont soluble à l'eau.

## 2. Solvants aprotiques :

Contrairement aux solvants protiques, ils ne possèdent pas d'atomes d'hydrogène acides donc ceux-ci ne donnent pas de liaison hydrogène. Ils peuvent par contre, être polaires ou apolaires selon leurs valeurs de  $\epsilon$  et de  $\mu$ .

## 2.1. Solvants aprotiques apolaires :

$$\epsilon < 15 ; \mu < 6.10^{-30} \text{ C.m}$$

### Exemples :

- Hydrocarbures :

Solvant	Hexane	cyclohexane	CCl <sub>4</sub>	benzène	Toluène
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	1,88	2,02	2,24	2,28	2,38

- Ethers :

Solvant	Dioxanne	nBu <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O	tBuOMe	THF
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	2,21	3,08	4,34	4,5	7,58

- Amines :

Solvant	NEt <sub>3</sub>	Quinoline (1-Azanaphthalene)	Pyridine
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	2,42	8,95	12,91

Dans ce cas, les sels sont peu ou pas dissociés dans ces solvants. Ils existent à l'état de paires d'ions A<sup>+</sup>,B<sup>-</sup> ou même d'agrégats tridimensionnels (A<sup>+</sup>,B<sup>-</sup>)<sub>n</sub> dans le cas où la constante diélectrique  $\epsilon$  est très faible. Par conséquent, les espèces y sont très peu réactives.

## 2.2. Solvants aprotiques polaires :

$$\epsilon > 30 ; \mu > 6.10^{-30} \text{ C.m}$$

Ces solvants sont dissociants. Les espèces peuvent se révéler alors très réactives, les interactions de ces solvants peuvent être très fortes avec les ions.

Solvant	HMPT	CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	DMSO	DMF
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	29,6	35,94	35,94	36,71	46,45

## 2.3. Solvants aprotiques peu (moyennement) polaires :

$$15 < \epsilon < 30$$

Solvant	Cyclohexanone	Butan-2-one	acétone
$\epsilon_{25^\circ\text{C}}$	16	18	20

Ces solvants sont moyennement dissociants . Les paires d'ions existent sous différentes structures, celles-ci étant toujours néanmoins moins réactives que les ions dissociés. Par conséquent, les espèces sont modérément réactives dans ces types de solvants.

## B) Solvants donneurs et accepteurs :

✓ **Les solvants donneurs (basiques)** possèdent des doublets électroniques libres qui peuvent être soit localisés sur :

1) des hétéroatomes (N ou O le plus souvent)

Ils rentrent dans cette catégorie notamment les éthers, les alcools et les amines.

Exemples : THF, EtOEt, ROH, R<sub>3</sub>N, Pyridine...

2) des pôles négatifs des solvants aprotiques polaires

Dans ce cas se conjuguent deux effets, celui des doublets libres (comme dans les exemples précédents) et la charge négative « réelle ».

Exemples : DMSO, DMF, HMPT...

Donc, ces solvants ont un excellent pouvoir solvatant vis-à-vis des cations.

✓ **Les solvants accepteurs (acides)** possèdent des charges positives partielles qui peuvent être soit :

1) des accepteurs de liaisons hydrogènes (cas des solvants protiques)

Ces solvants possèdent, très logiquement, un excellent pouvoir solvatant vis-à-vis des anions.

2) des pôles positifs des solvants aprotiques polaires

Ils donnent alors lieu à des interactions avec les anions (solvatation).

Exemple : DMSO

✓ **Les solvants amphotères** sont à la fois donneurs et accepteurs :

C'est le cas des solvants protiques du type ROH, accepteurs par leur liaison hydrogène et donneurs par le doublet présent sur l'hétéroatome.

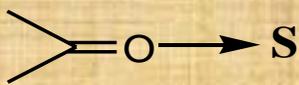
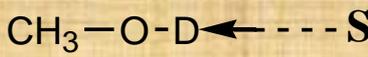
# I.3. Echelles de solvant (paramètres)

Les paramètres utilisés sont le plus souvent **empiriques**. De très nombreuses échelles de solvants existent, essentiellement basées sur des données spectroscopiques ou thermodynamiques.

## A) Echelles spectroscopiques :

### A-1) Infra-rouge :

Les spectres infra-rouge de  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  et de  $\text{CH}_3\text{OD}$  en présence du solvant à étudier sont enregistrés dans  $\text{CCl}_4$ . Les variations des fréquences des liaisons : C=O et O-D peuvent constituer des échelles de pouvoir accepteur et donneur :

Solvant	 $\nu (\text{cm}^{-1})(\text{C}=\text{O})$	 $\nu (\text{cm}^{-1})(\text{O}-\text{D})$
Hexane	1721	2696
DMF	1713	2554
DMSO	1709	2528
$\text{PhNH}_2$	1703	2511

- Plus un solvant est accepteur, plus l'énergie de la liaison C=O est faible (fréquence de vibration de C=O plus basse)

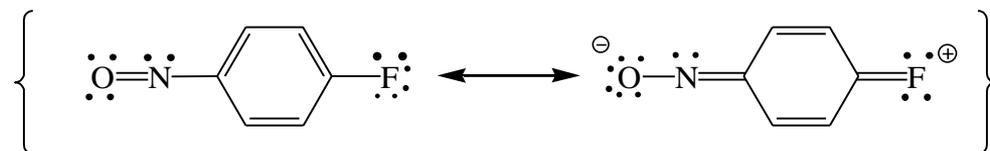
- Plus un solvant est donneur, plus l'énergie de la liaison O-D est faible (fréquence de vibration de O-D plus basse)

## A) Echelles spectroscopiques (suite) :

### A-2) Résonance magnétique nucléaire :

Les déplacements chimiques du  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  ou  $^{17}\text{O}$  sont très sensiblement affectés par la présence d'un solvant, ils peuvent donner de bonnes indications sur la polarité de celui-ci.

Par exemple, le déplacement chimique du  $^{19}\text{F}$  dans le cas du 4-fluoro-nitrosobenzène peut constituer une échelle utilisable :



❖ Plus le solvant est polaire plus la séparation de charge est meilleure, ce qui correspond à un déplacement chimique vers les champs faibles :

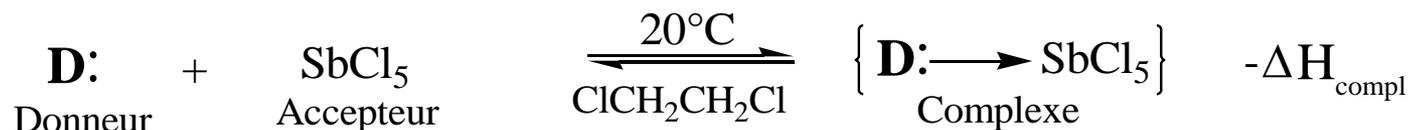
	$\text{C}_6\text{H}_6$	Acétone	$\text{CH}_3\text{OH}$	DMF	DMSO
Déplac. chim. $^{19}\text{F}$ (ppm)	11,50	12,45	12,45	12,85	13,20

# I.3. Echelles de solvant (paramètres)

## B) Echelles thermodynamiques :

### B-1) Nombres donneurs (N.D.) :

Le nombre donneur N.D. est par définition l'enthalpie de complexation d'un solvant donneur avec le pentachlorure d'antimoine  $\text{SbCl}_5$  (acide de Lewis choisi comme référence). La méthode utilise des mesures calorimétriques :



$$\text{N.D.} = -\Delta H_{\text{compl}} \text{ (kcal/mol)}$$

Cette échelle (N.D.) reflète le pouvoir donneur d'un solvant. Par conséquent, plus N.D. est élevé, meilleur est le pouvoir donneur de ce solvant.

Exemple :

	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{Et}_2\text{O}$	THF	Pyridine	DMF	DMSO
N.D.	0,0	0,4	19,2	20,0	33,1	26,6	29,8

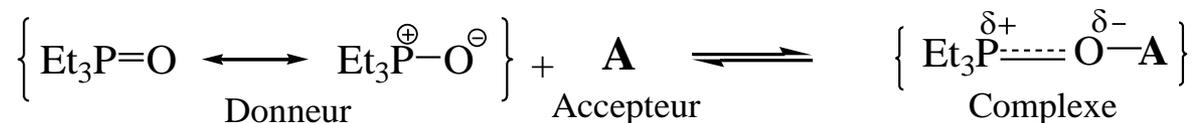
- Logiquement, on trouve parmi les solvants donneurs ceux possédant des hétéroatomes, tels que les solvants protiques, ainsi que les solvants aprotiques polaires.

- Les applications les plus directes concernent la solvataion importante des cations.

## B) Echelles thermodynamiques (suite) :

### B-2) Nombres accepteurs (N.A.) :

Cette approche exploite des mesures spectroscopiques de RMN du Phosphore  $^{31}\text{P}$  de l'oxyde de triéthylphosphine (choisi comme référence de composé donneur). Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) en RMN de  $^{31}\text{P}$  sont modifiés par suite de la complexation entre l'oxygène de  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  et une molécule de solvant à caractère accepteur d'électrons. Ainsi, la complexation de  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  est étudiée en présence du solvant accepteur A :



Exemple :

$$\text{N.A.} = \frac{\delta \text{ complexe}}{\delta \text{ Et}_3\text{PO.SbCl}_5} \times 100$$

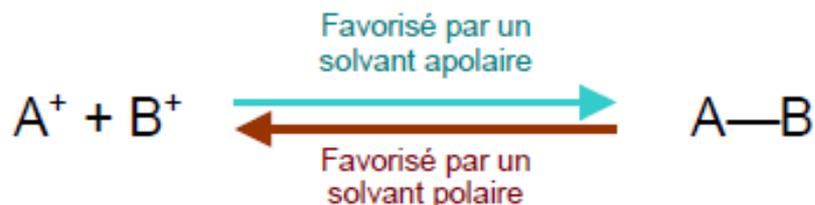
	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	$\text{Et}_2\text{O}$	THF	DMSO	EtOH	$\text{H}_2\text{O}$	HCOOH	$\text{SbCl}_5$	$\text{CF}_3\text{COOH}$
N.A.	0,0	3,9	8,0	19,3	37,9	54,8	83,6	100 (référence)	105,3

- Cette échelle (N.A.) reflète le pouvoir accepteur d'un solvant. Celui-ci est d'autant meilleur que N.A. est élevé,
- Les valeurs élevées mesurées pour chacun de ces solvants expliquent la solvatisation facile des anions par liaison hydrogène.

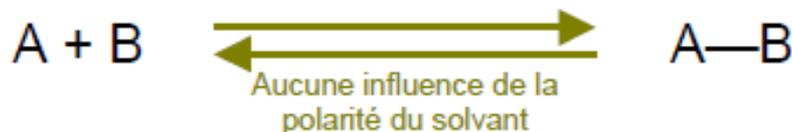
# I.3. Influence sur les réactions

## A. Processus simples

Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules chargées, la réaction est favorisée ou défavorisée selon que le solvant est polaire ou pas. Un *solvant polaire* favorisera la formation et la séparation des charges, tandis qu'un *solvant apolaire* favorisera la disparition des charges.



Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules de *charges neutres*, la polarité du *solvant n'a aucune influence*.



Le solvant peut aussi influencer la réaction au niveau de l'état de transition, bloquant ou accélérant la réaction.

## B. Influence des différents solvants

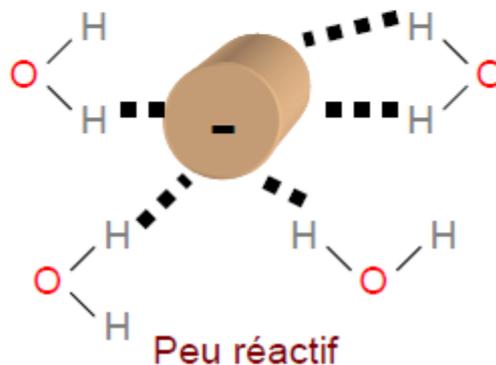
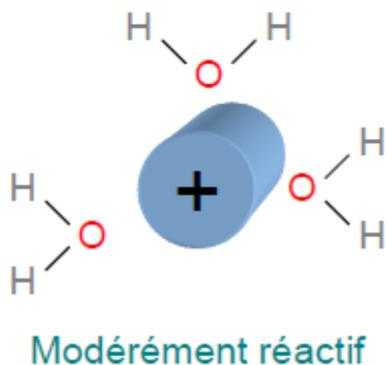
### 1) Solvants aprotiques apolaires

Les solvants aprotiques apolaires constituent les solvants de référence. Ils ne solvatent pas les molécules en fonction des charges portées par celles-ci.

### 2) Solvants protiques polaires

Les solvants protiques polaires solvatent les molécules chargées. Ils *solvatent très fortement les anions* grâce à des liaisons hydrogènes. Ceux-ci deviennent isolés et donc sont peu réactifs dans ce type de solvant.

Les *cations sont aussi solvatés* par le pôle électronégatif du solvant. Cette solvation est moins forte qu'avec une liaison hydrogène. Les cations sont modérément réactifs.



La force avec laquelle un solvant polaire solvate les ions dépend principalement de deux paramètres :

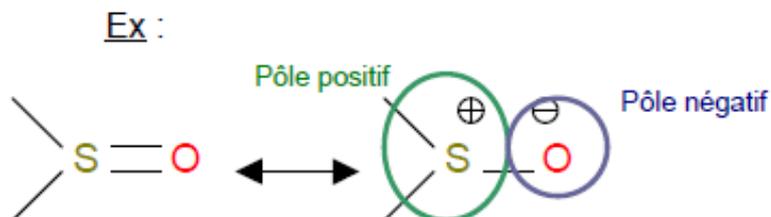
- ➔ Le nombre de liaisons hydrogènes possibles
- ➔ La gène stérique du solvant

Ex :

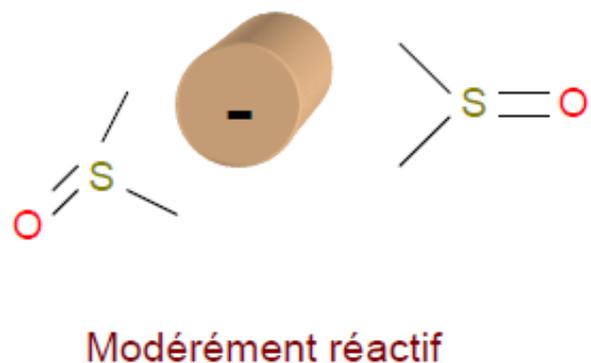
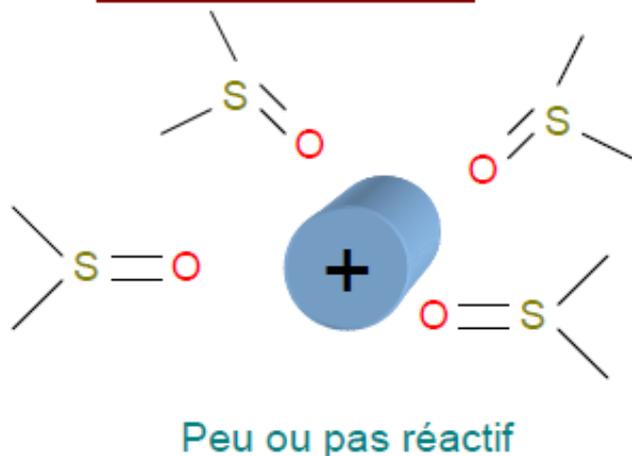
Solvant	Liaisons hydrogènes	Gène stérique	Solubilité du sel
Eau	2	Très faible	900 g/L
Méthanol	1	Faible	160 g/L
Éthanol	1	Modérée	60 g/L

### 3) Solvants aprotiques dipolaires

Les molécules de ce type de solvant présentent l'apparition de charges par effet mésomère. On observe que la charge positive est diffuse, tandis que la charge négative est concentrée sur un seul atome.



Les solvants aprotiques dipolaires *solvatent donc fortement les cations*, les rendant peu ou pas réactifs. Quant aux *anions*, *ils sont solvatés plus faiblement*, ils restent modérément réactifs.



## C. Notions de polarisabilité et de densité de charge

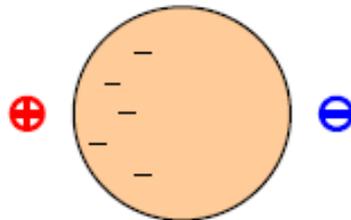
La **polarisabilité** d'un atome ou d'un groupe d'atomes est le fait que sous l'action d'un champ magnétique, cet atome ou ce groupe d'atomes voient leurs charges se déplacer en fonction du champ magnétique.

Cette notion est liée à la **densité de charge**. Plus la charge est concentrée sur un point précis, moins elle est polarisable, contrairement à une charge diffuse.

Ex :



L'ion Fluorure est petit, il est peu polarisable.



L'ion Iodure est gros, il est polarisable.

## D. Réactivité en fonction de la nature de solvant :

### ✓ Règles de Hughes-Ingold :

Il s'agit d'une théorie qualitative prenant en considération les seules interactions électrostatiques entre les ions et les moléculaires de solvant dans l'état initial (EI) et l'état de transition (ET). Elle considère l'effet de la polarité du solvant qui, lorsqu'elle augmente, induit une solvation accrue des espèces les plus chargées. Les effets de l'augmentation de polarité d'un solvant sont essentiellement dépendant du mécanisme de la réaction :

- Les processus faisant apparaître des charges seront d'autant plus accélérés que le solvant est plus polaire (**ET est mieux solvatoé que EI**) ;
- De même, Les processus où les charges sont neutralisées ou dispersées dans le complexe activé (ET) seront d'autant plus ralentis que le solvant est plus polaire (**EI est mieux solvatoé que ET**).

### En conséquence :

- Si dans l'état de transition, des charges entières se créent ou disparaissent le facteur de polarité sera plus important (**vitesse peut être multipliée par  $10^3$  ou  $10^6$** ) ;
- Lorsque dans l'état de transition on a une dispersion de charges le facteur de polarité est peu important (**vitesse varie uniquement de 3 à 10 fois**).

## Effets de l'augmentation de la polarité du solvant sur les différents cas de substitutions nucléophiles en fonction de la nature du complexe activé (ET)

Type de réaction	Réactants	Complexe activé	Modification de la charge	Effet de la polarité du solvant
$SN_1$	$R-X$	$\overset{\delta+}{R} \cdots \overset{\delta-}{X}$	Apparition de charges différentes	Constante de vitesse : $k \nearrow \nearrow$
$SN_1$	$R-X^{\oplus}$	$\overset{\delta+}{R} \cdots \overset{\delta+}{X}$	Dispersion	$k \searrow$
$SN_2$	$Y: + R-X$	$\overset{\delta+}{Y} \cdots R \cdots \overset{\delta-}{X}$	Apparition de charges différentes	$k \nearrow \nearrow$
$SN_2$	$Y^{\ominus} + R-X$	$\overset{\delta-}{Y} \cdots R \cdots \overset{\delta-}{X}$	Dispersion	$k \searrow$
$SN_2$	$Y: + R-X^{\oplus}$	$\overset{\delta+}{Y} \cdots R \cdots \overset{\delta+}{X}$	Dispersion	$k \searrow$
$SN_2$	$Y^{\ominus} + R-X^{\oplus}$	$\overset{\delta-}{Y} \cdots R \cdots \overset{\delta+}{X}$	Destruction de charges	$k \searrow \searrow$

## D. Réactivité en fonction de la nature de solvant (suite) :

### ✓ Limitations aux règles de Hughes-Ingold :

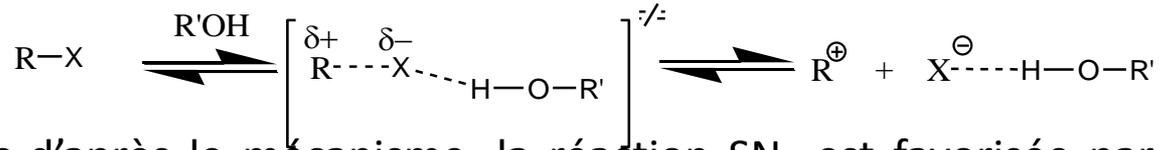
Ces règles ne prennent en considération que les interactions électrostatiques. Plusieurs limitations à ces règles peuvent être évoquées :

- Les réactions sont supposées être sous contrôle enthalpique ( $\Delta H^\ddagger$ ) et ne tiennent pas compte des entropies d'activation  $\Delta S^\ddagger$  ( $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ). Or  $\Delta S^\ddagger$  est le reflet de l'organisation des systèmes réactionnels. Cette organisation est profondément modifiée par l'intervention des molécules de solvant !..
- La solvation spécifique n'est pas explicitement considérée. Une polarité peut augmenter en mettant en jeu le caractère accepteur (NA) ou donneur (ND) du solvant (solvants protiques ou aprotiques).

## Phénomènes de solvation spécifique :

### Cas d'une réaction de type SN1 :

1<sup>ère</sup> étape déterminante (formation de carbocation):



Donc d'après le mécanisme, la réaction SN<sub>1</sub> est favorisée par les solvants protiques polaires.

- ❖ On a observé expérimentalement que dans le cas de SN<sub>1</sub>, en ajoutant un peu d'alcool ou de phénol (solvant protique) au solvant déjà utilisé pour cette réaction, on observe un **effet catalytique** de traces de solvant protique (**la réaction est accélérée**).

### Cas d'une réaction de type SN<sub>2</sub> :

- ❖ Par contre, dans le cas de la SN<sub>2</sub>, il faut éviter l'utilisation des solvants protiques car on aura une **solvation de l'anion** (nucléophile) ce qui a pour conséquence une **diminution de la réactivité**. Donc, on aura un effet anticatalytique de traces de solvant protique (ROH, phénol...) dans la réactivité des anions (SN<sub>2</sub>).

# I.4. Réactivité des Molécules

## A. Basicité et nucléophilie

En chimie organique, une **base** a un doublet d'électrons qui attaque un atome d'hydrogène, tandis qu'un **nucléophile** a un doublet d'électrons qui attaque un autre atome.

Une molécule peut être à la fois basique et nucléophile. Sa réactivité est modifiée par les conditions du milieu et la gène stérique des constituants. On détermine alors la **basicité** et la **nucléophilie** d'une molécule, en fonction des conditions ( solvant, température, etc ... ).

De manière générale, plus la charge négative est concentrée, plus la molécule aura plutôt un caractère basique, tandis qu'une charge diffuse sera nucléophile.

## B. Théorie HSAB ( Hard and Soft Acids and Bases )

On peut identifier sur des molécules des **sites mous** et des **sites durs**. On les définit tels que :

- ➔ Une charge dense, petite et peu polarisable est un site **dur**
- ➔ Une charge dispersée, étendue et polarisable est un site **mou**

Un site dur réagira en priorité avec un autre site dur, tandis qu'un site mou réagira avec un autre site mou. En général, les réactions entre sites durs sont des *réactions acide/base*, et les réactions entre sites mous sont des *réactions nucléophile/électrophile*.

Ex :  $\text{OH}^-$  est plus dur que  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{R}-\text{O}^-$  est plus dur de  $\text{OH}^-$  qui est plus dur que  $\text{Ph}-\text{O}^-$ , plus dur que  $\text{RCOO}^-$ .

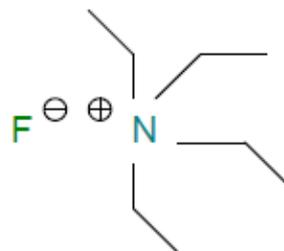
## C. Influence du solvant et du contre-ion

### 1) Influence du contre-ion

Un ion est plus réactif, s'il est moins lié fortement à son contre-ion, et inversement. Ainsi pour l'ion Fluorure :



Ces deux ions ont des charges fortes et concentrées, ce sont deux sites durs.  
Ils sont donc **fortement liés**,  
F<sup>-</sup> est **peu réactif**.



Le fluorure est un site dur,  
l'ammonium est un site mou.  
Ils sont donc **faiblement liés**,  
F<sup>-</sup> est **très réactif**.

### 2) Influence du solvant

#### ► Solvant protique polaire

Dans un solvant protique polaire, l'anion est solvatoé fortement par des liaisons hydrogènes. Plus l'anion est dur, plus la liaison hydrogène est efficace, plus il est

solvatoé et donc moins il est réactif. Ainsi, dans ce type de solvant, pour l'ordre de solvatoé et de réactifité des les halogénures, on trouve :

Solvatoé : F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>

Réactifité : I<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>F<sup>-</sup>

#### ► Solvant aprotique dipolaire

L'anion est faiblement solvatoé par le solvant aprotique dipolaire. Ce qui varie ici est sa liaison avec le cation, qui est lui fortement solvatoé. L'ordre de réactifité ne change pas, même si l'halogénure est quand même moins réactif que dans un solvant aprotique apolaire :

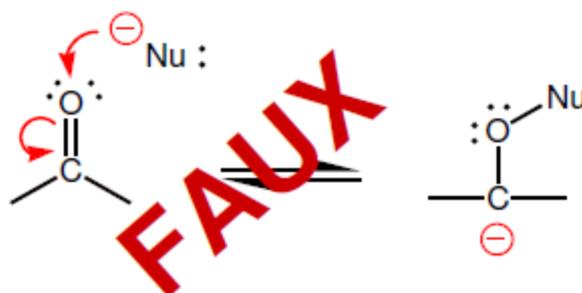
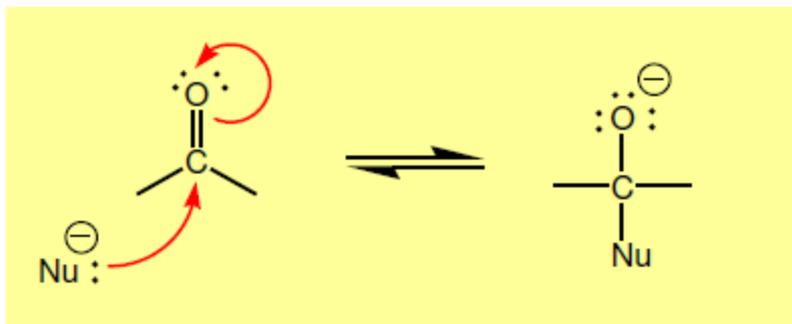
Solvatoé : F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>

Réactifité : F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>

## Remarques:

### LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES: LE GROUPEMENT CARBONYLE

- L'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone; le groupement carbonyle est donc polarisé.

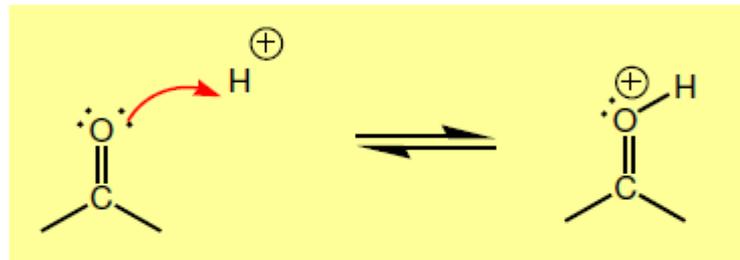


- Le carbone  $sp^2$  d'un groupement carbonyle est conséquemment électrophile; il est sujet à des attaques par les nucléophiles.

Remarques:

## LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES: LE GROUPEMENT CARBONYLE

- D'autre part, l'atome d'oxygène du groupement carbonyle possède deux doublets d'électrons libres. Il est donc une base.



# II. Réactions de condensation

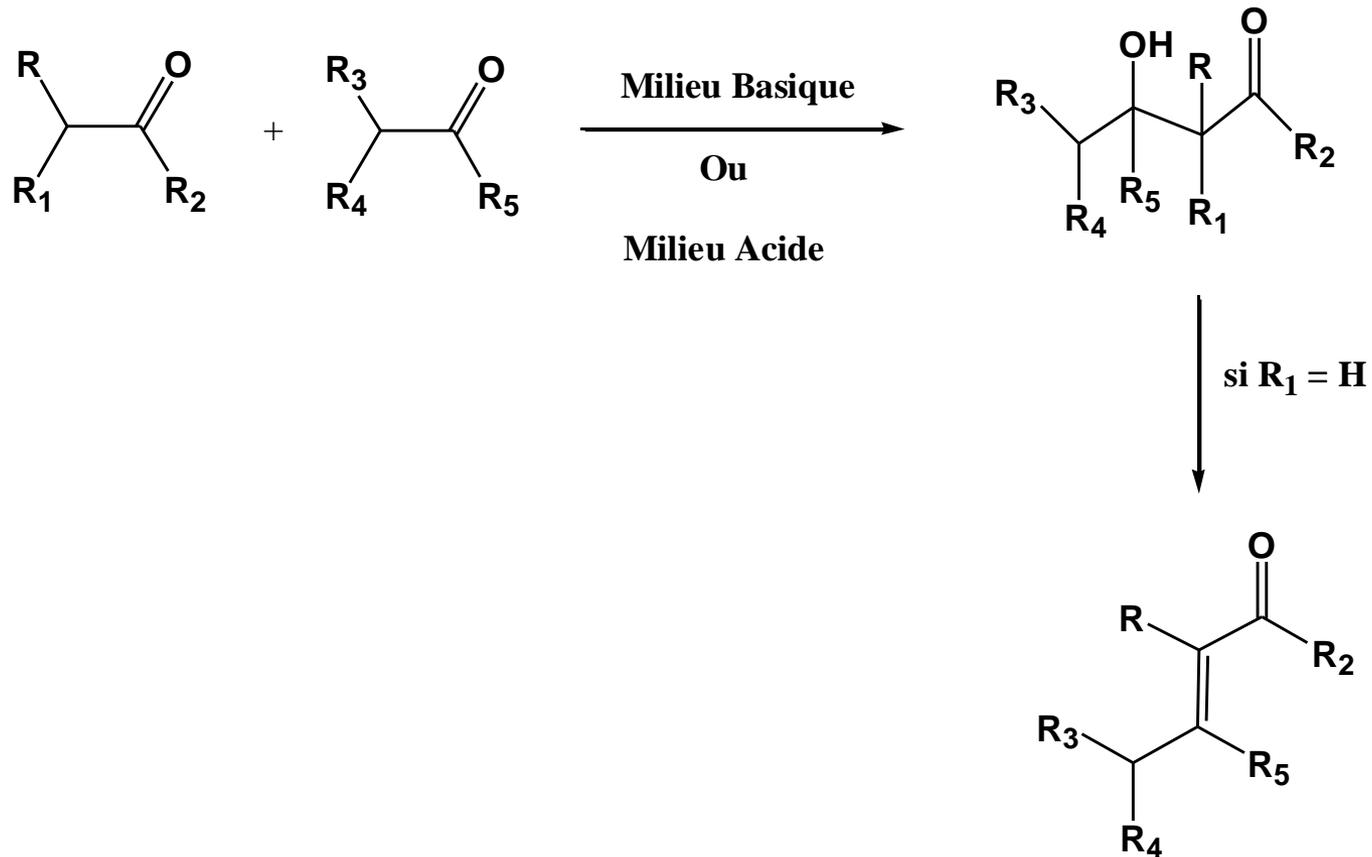
**Définition** : Réaction de jonction entre deux ou plusieurs entités moléculaires aboutissant à un seul produit et qui s'accompagne généralement de l'élimination d'une petite molécule (eau, ammoniac, etc.).

**Note** :

1. La réaction peut également se produire entre des sites réactionnels séparés d'une même entité moléculaire.
2. En chimie organique, la définition s'applique, le plus souvent, à la soudure de molécules par formation de liaisons entre atomes de carbone.
3. En chimie inorganique, la réaction peut conduire à une seule famille de produits plutôt qu'à un seul produit.
4. En chimie des polymères, cette réaction est appelée Polymérisation par étape.

## II.1. Condensation aldolique en milieu basique ou acide; Stéréosélectivité de la crotonisation

Réaction générale:

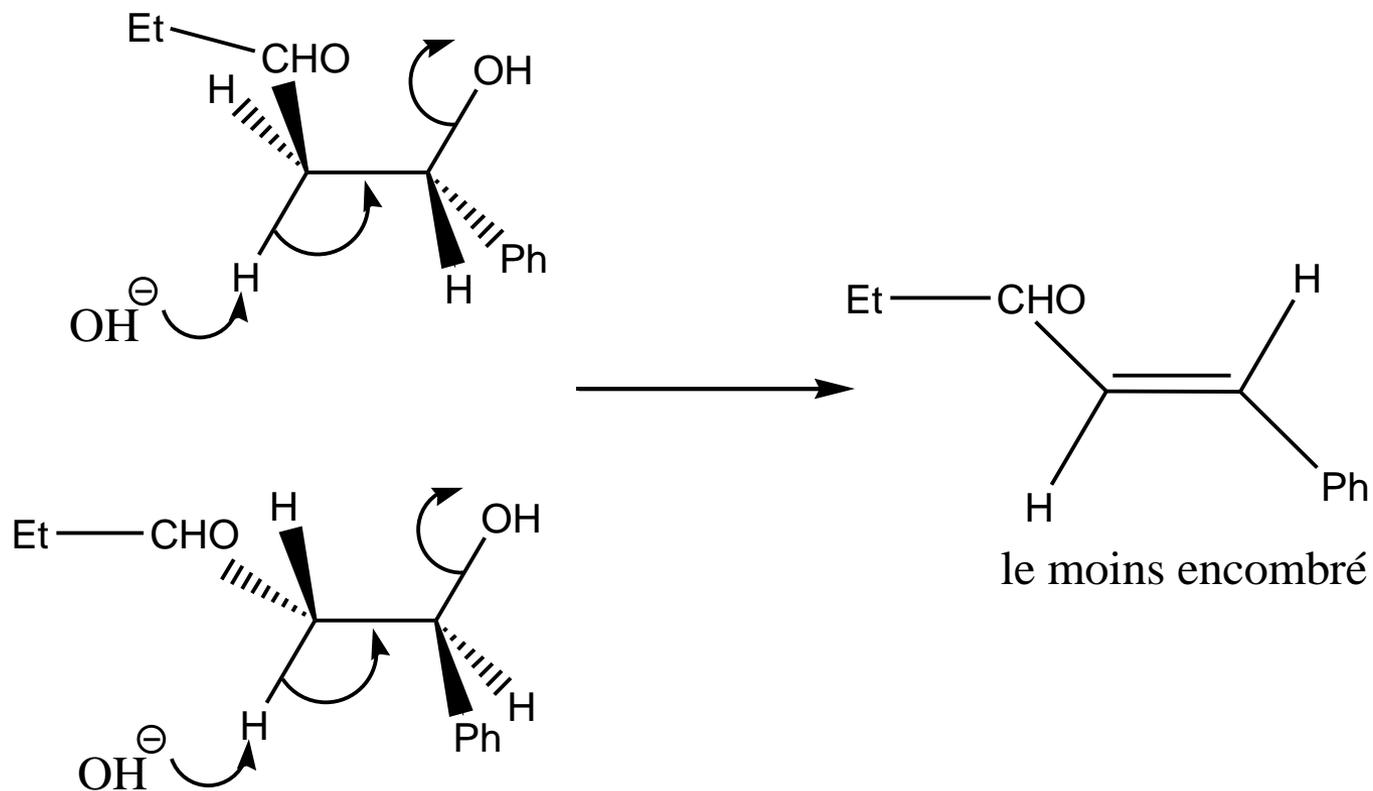




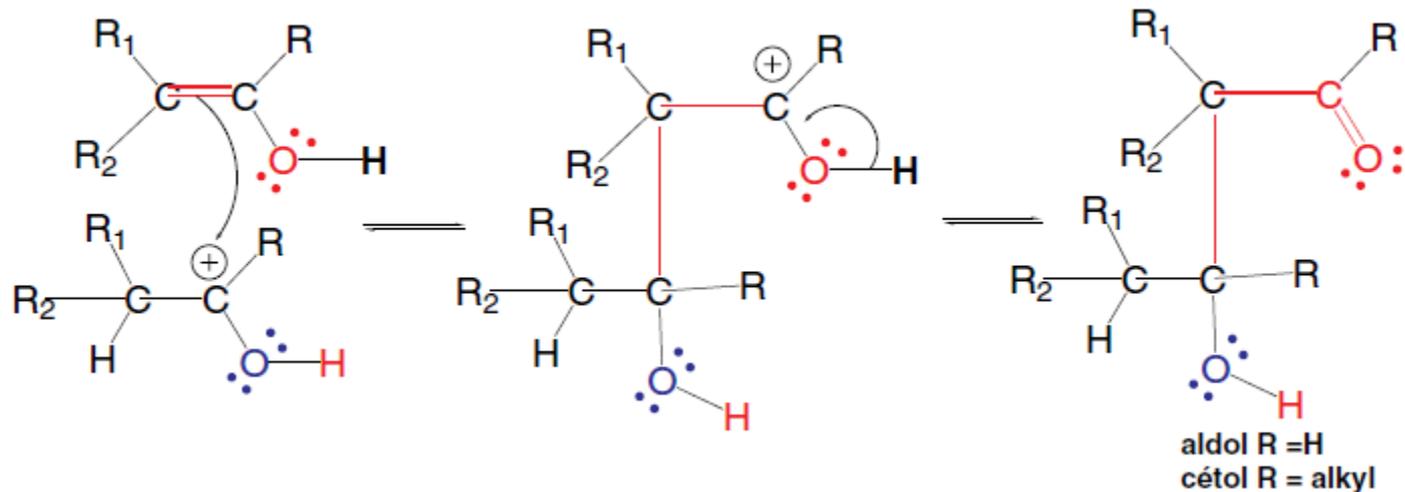
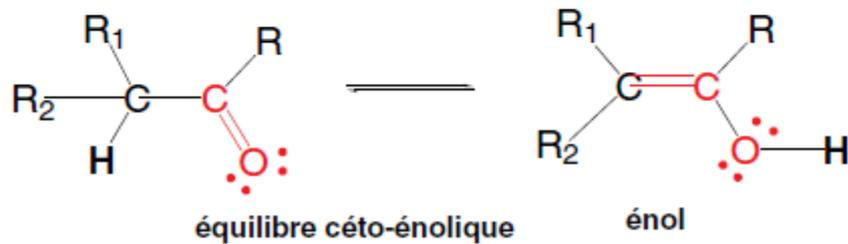
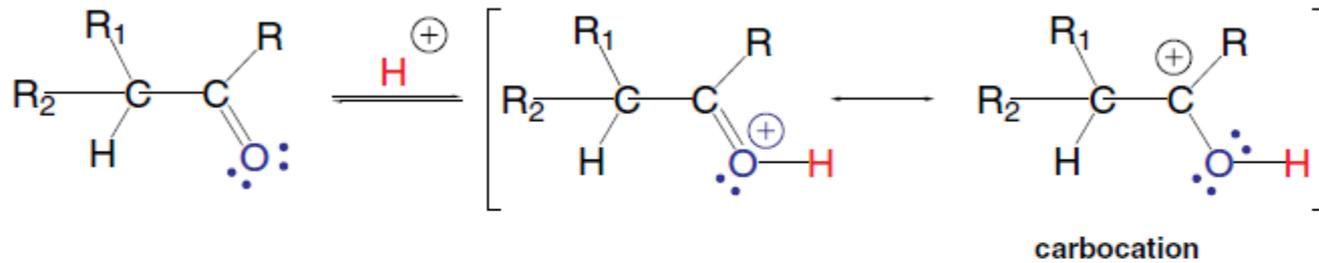


## Stéréosélectivité de la crotonisation

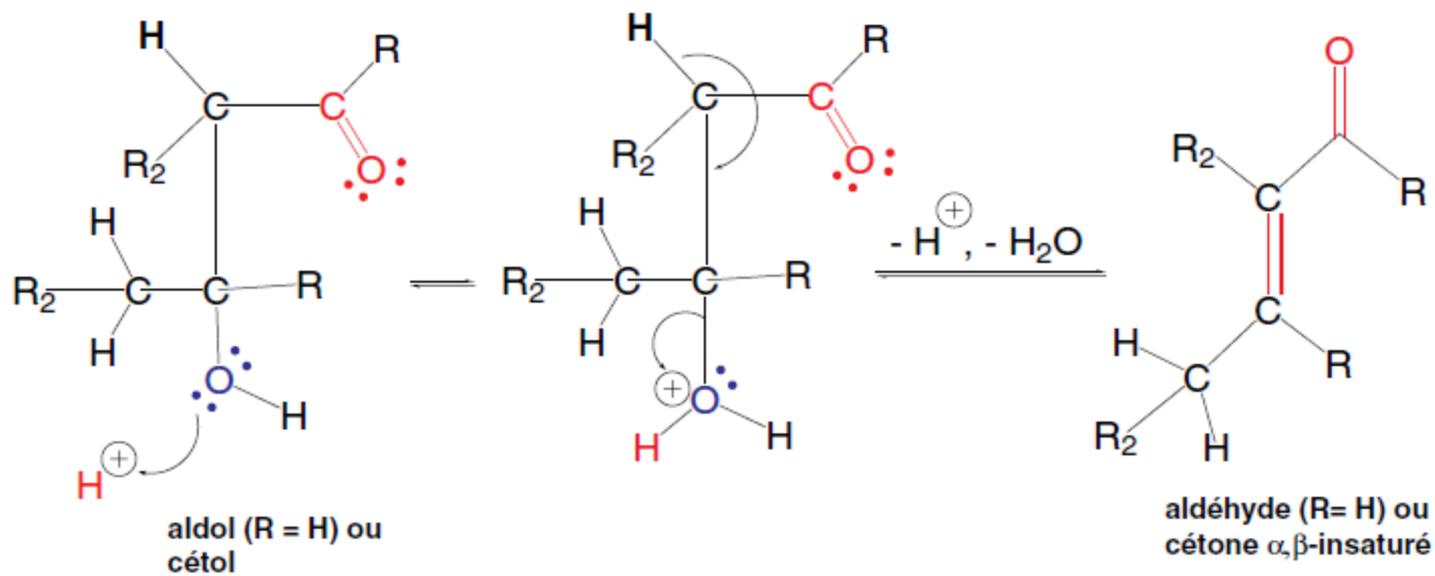
Quelque soit la configuration des carbones, on cherche à **diminuer l'encombrement des groupements**.



## Aldolisation ou céto-lisation (en milieu acide)



### Crotonisation (en milieu acide)

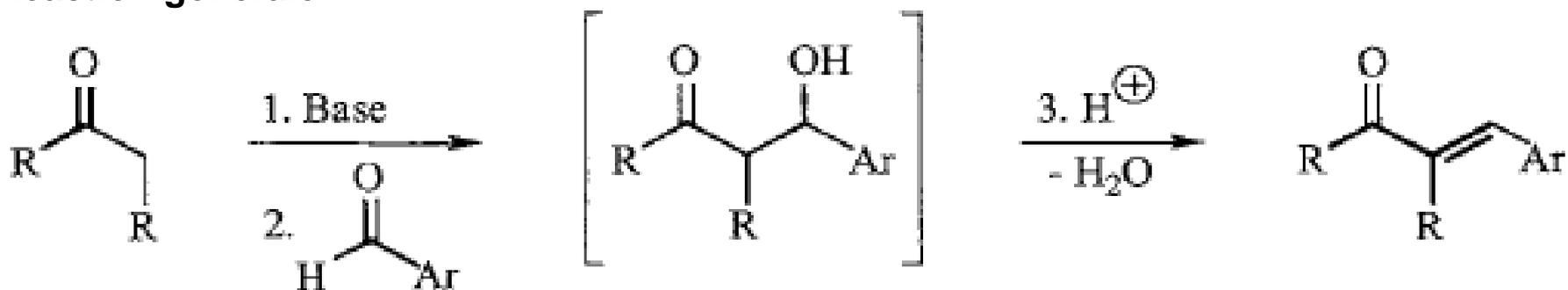


## II.2. Condensation de *Claisen-Schmidt* résultat de la réaction entre deux types d'aldéhydes

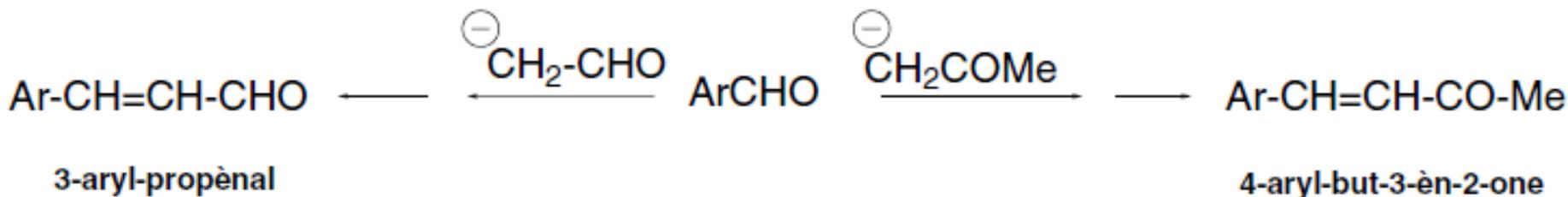
### la condensation de *Claisen-Schmidt*

Est une réaction entre un aldéhyde ou une cétone comportant un hydrogène en position alpha (acide) avec un **aldéhyde non énoisable** (dépourvu d'un atome d'hydrogène en alpha), le plus souvent c'est un aldéhyde aromatique

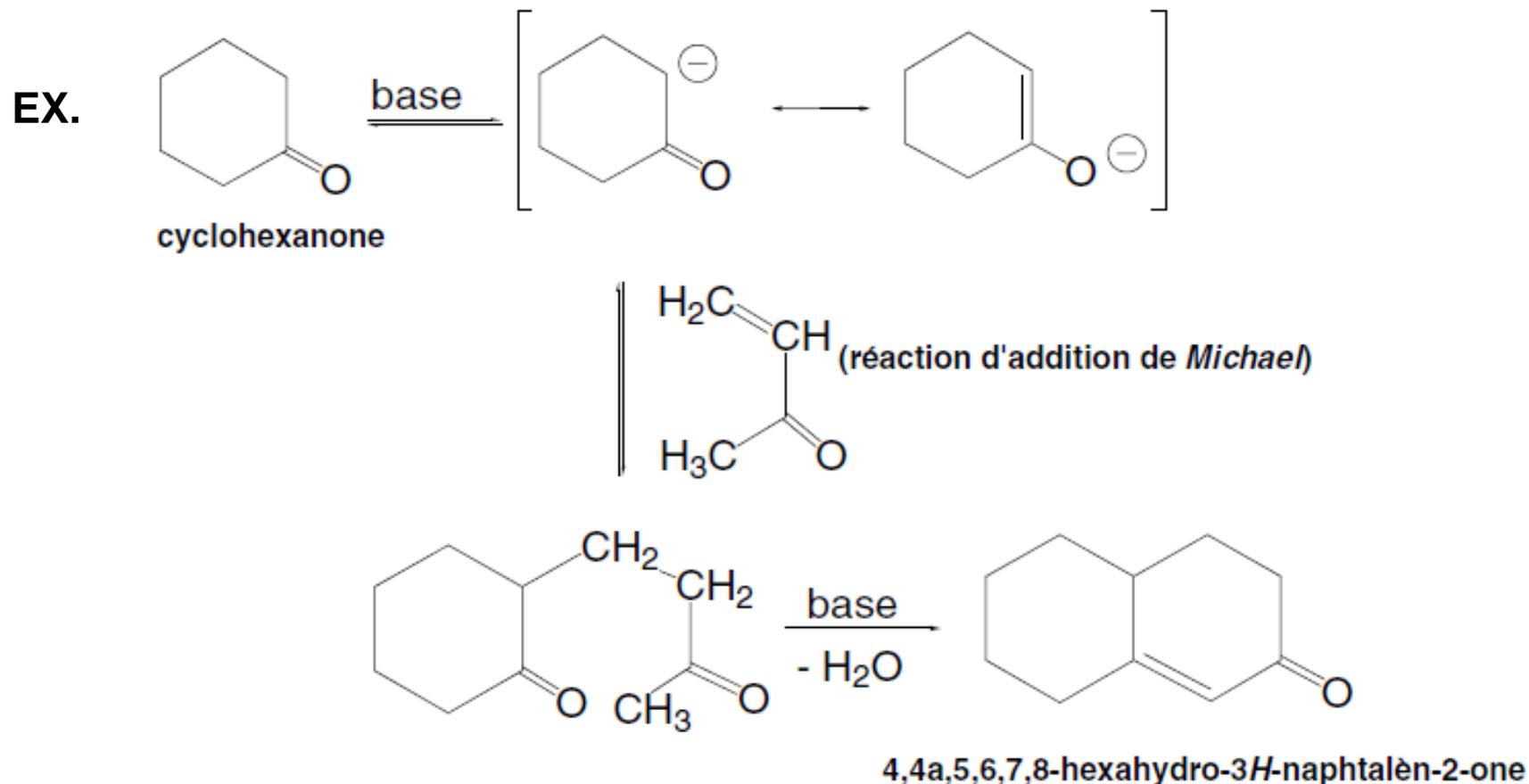
Réaction générale:



EX.

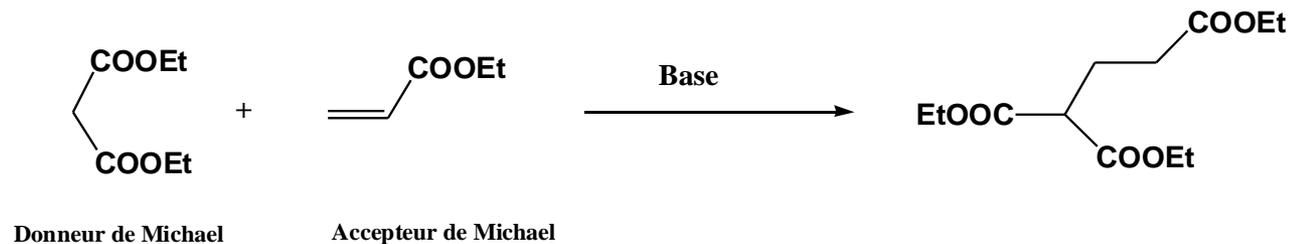


## II.3. Réactions aldoliques intramoléculaires : Réaction de Michael, Annélation de Robinson

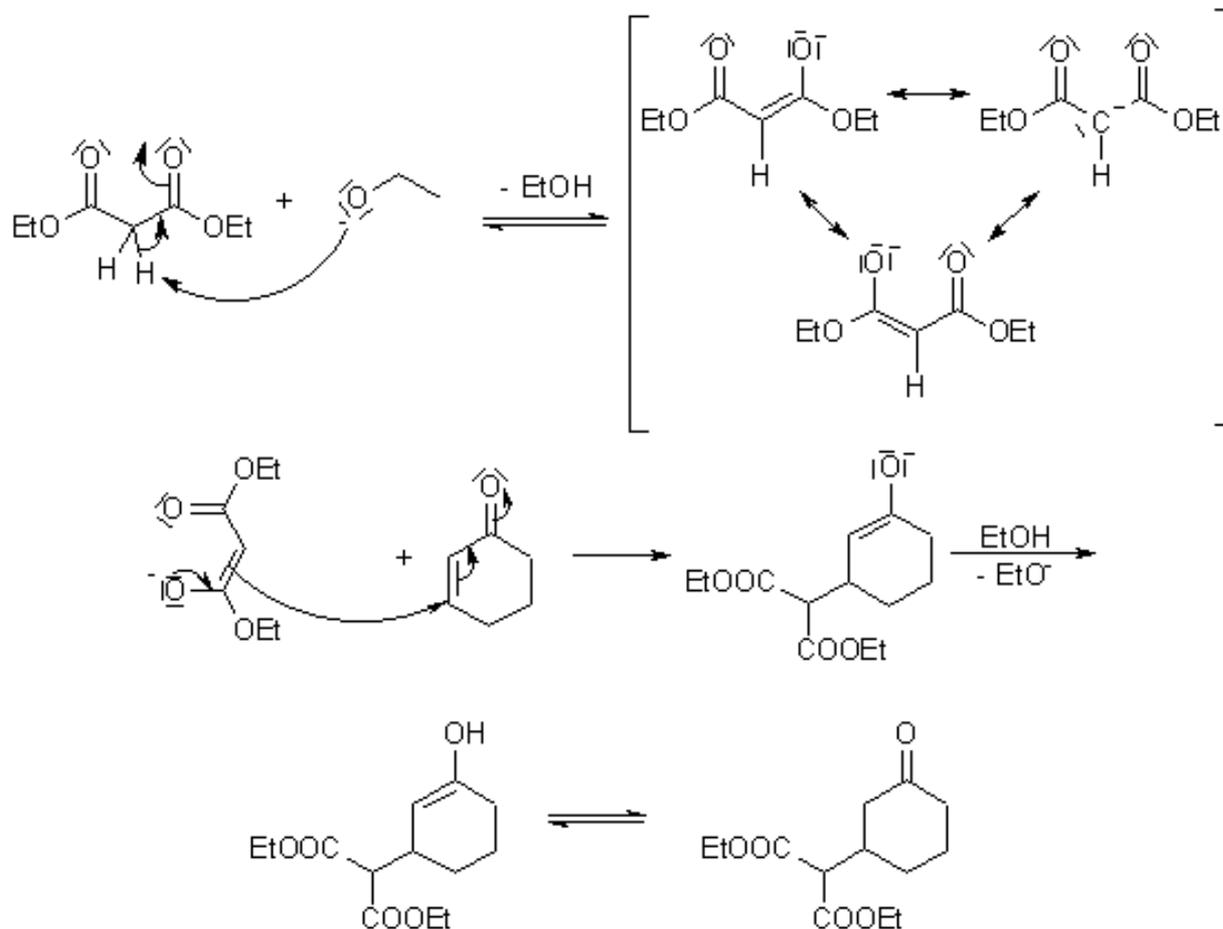


L'**annélation de Robinson** est une réaction qui crée une cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée cyclique à 6 membres à partir d'une cétone ou aldéhyde.

## Réaction de Michael



## Mécanisme: Réaction de Michael

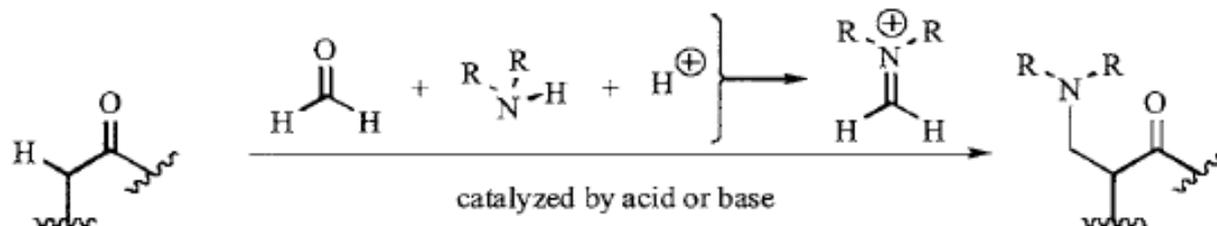


## II.4. Condensation sur des imines, des iminiums et des énamines :

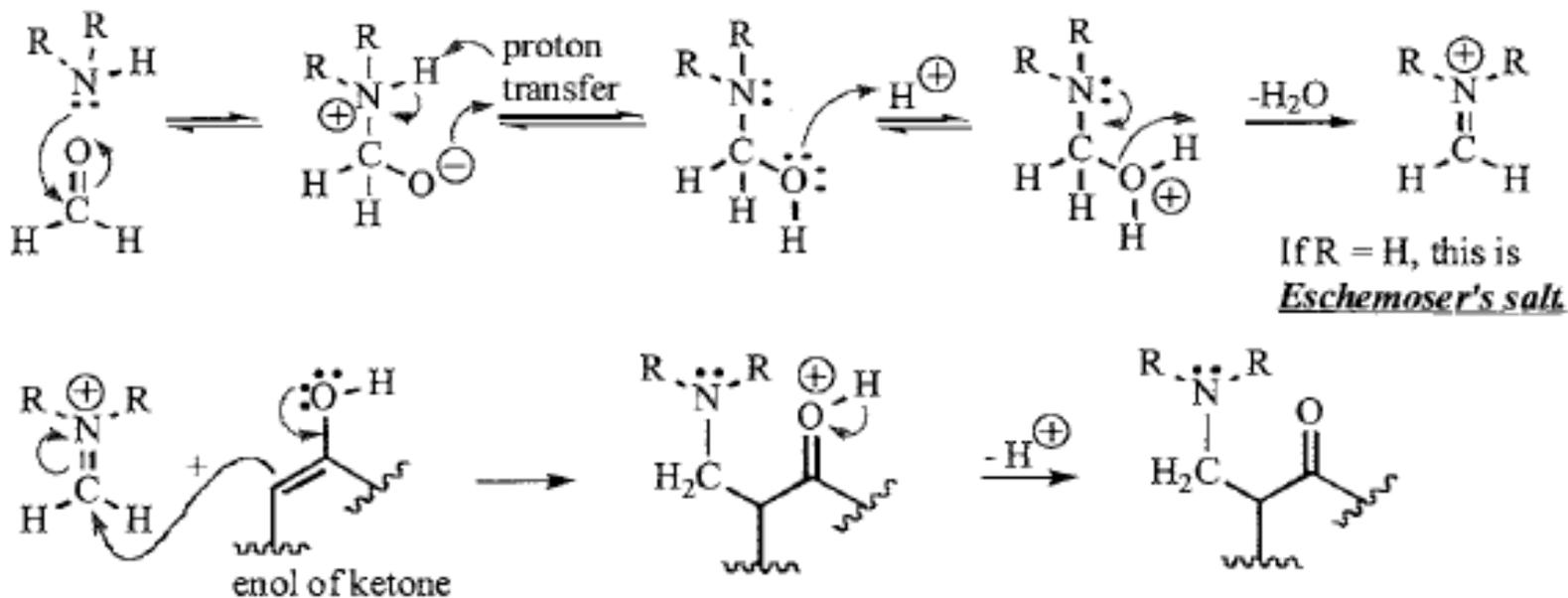
### Aminométhylation de Mannich

La **réaction de Mannich** est une méthode classique pour la préparation de bêta-aminocétone et aldéhyde (base de Mannich). C'est une étape clé dans la synthèse de nombreux produits pharmaceutiques et naturels. La réaction de Mannich fait intervenir un aldéhyde ou une cétone énolisable, une amine secondaire, du formaldéhyde, en solution aqueuse d'acide chlorhydrique comme catalyseur.

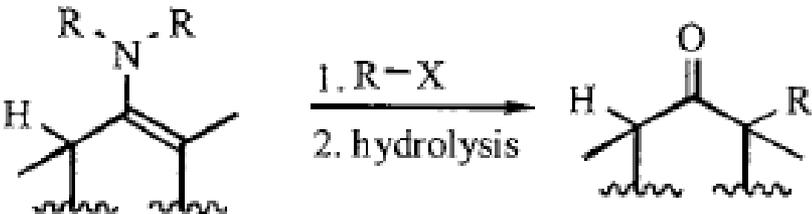
#### Réaction de Mannich



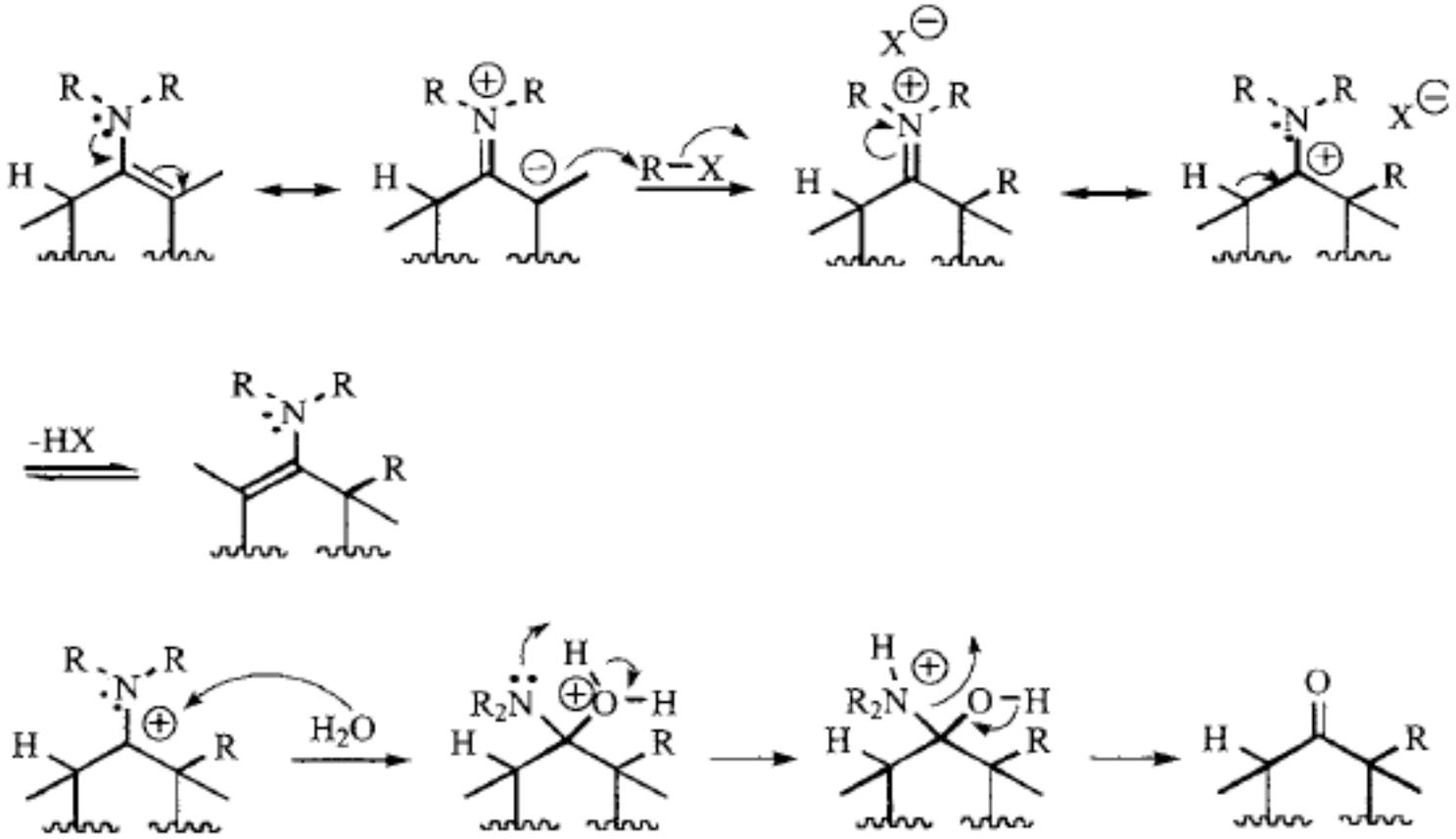
#### Mécanisme de réaction de Mannich



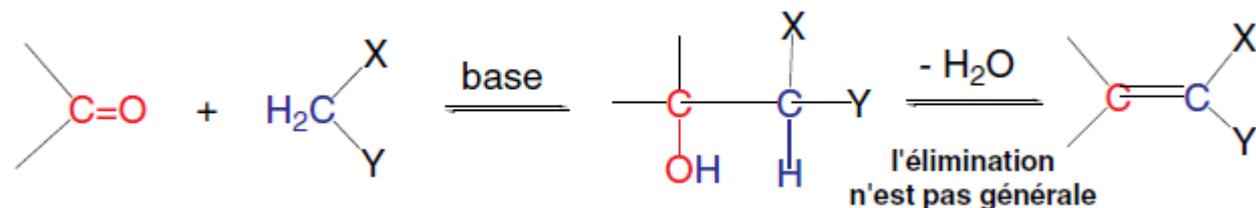
# II.5. Réaction de Stork



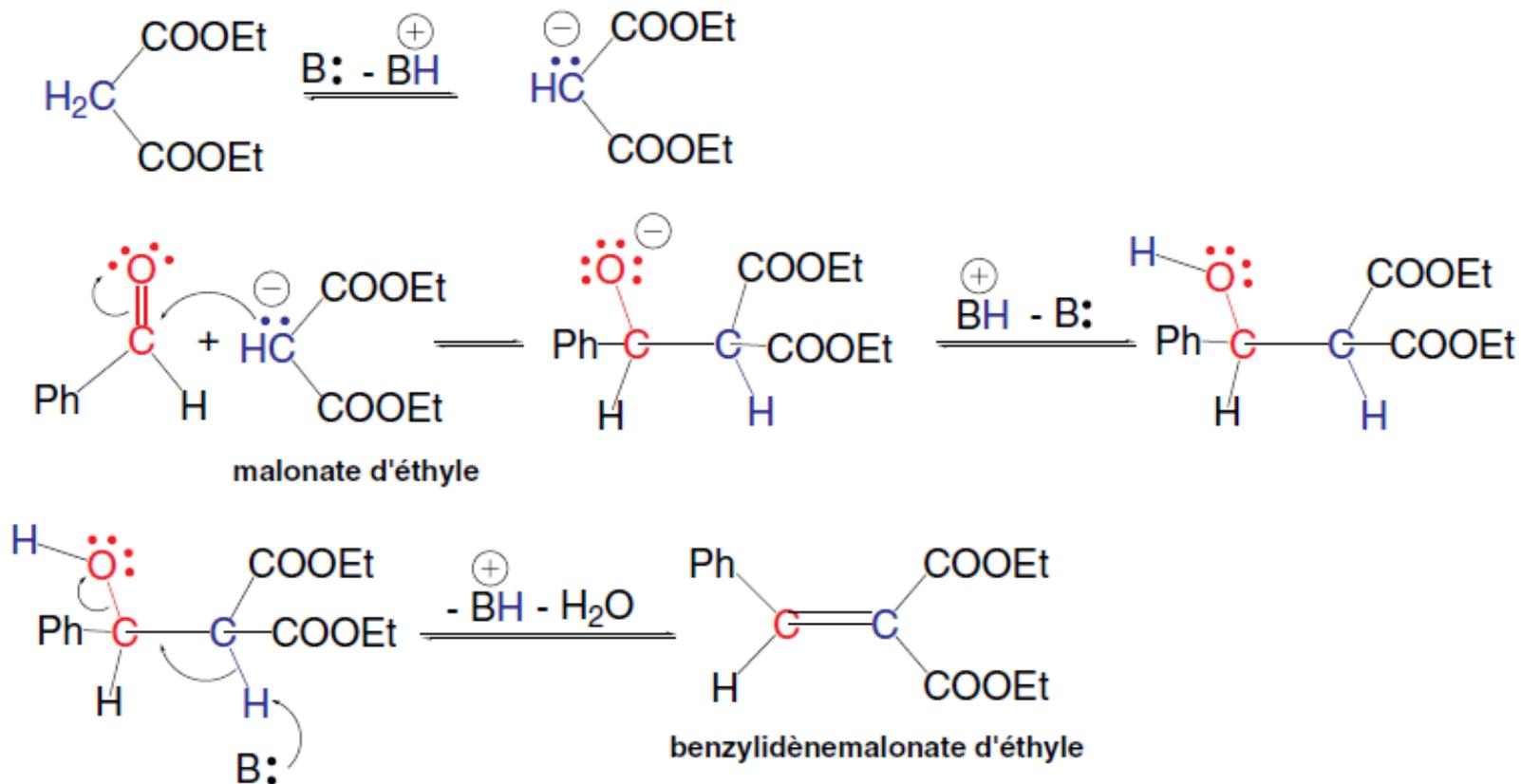
## Mécanisme de réaction de Stork



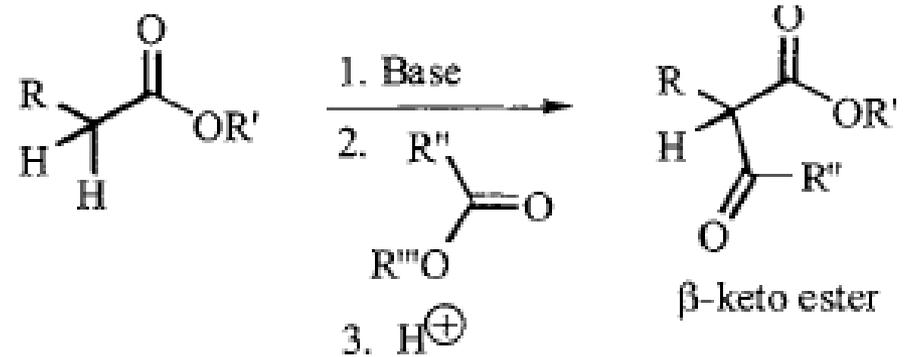
## II.6. Réaction de *Knoevenagel*



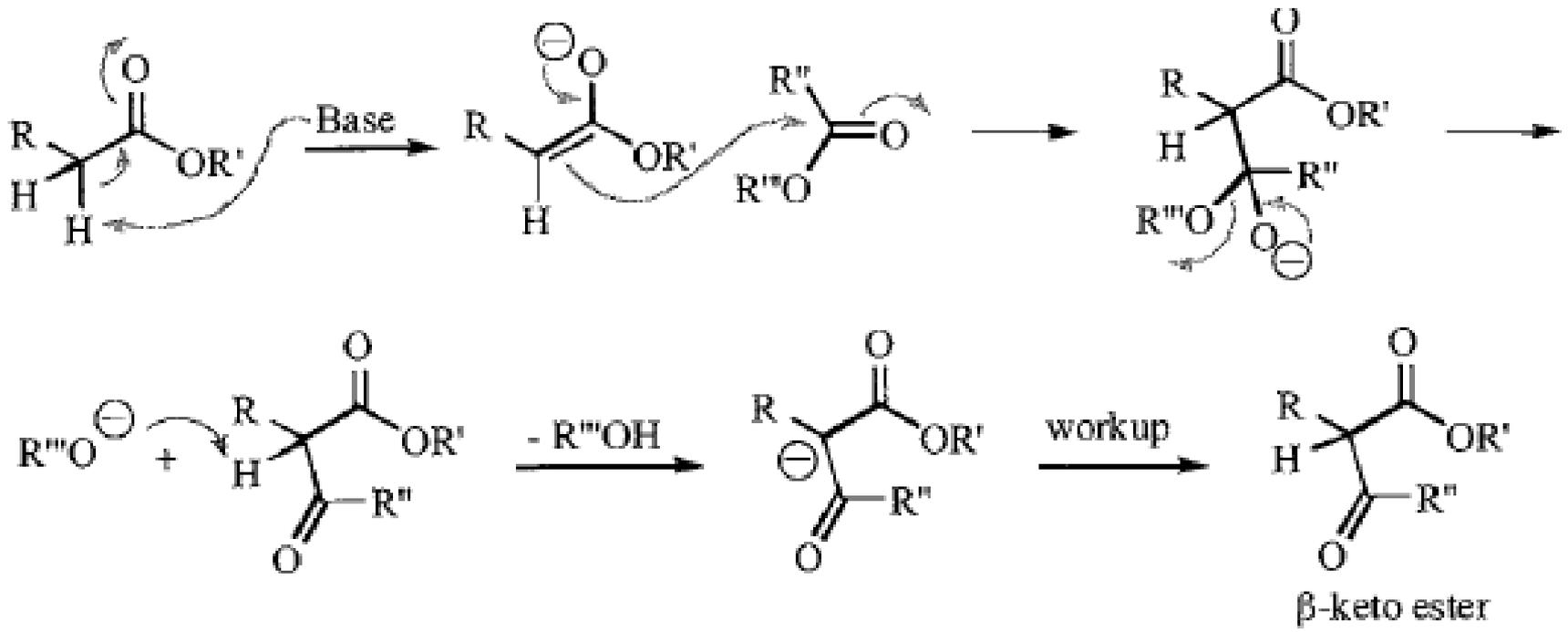
### Mécanisme de réaction de *Knoevenagel*



# II.7. Condensation de Claisen

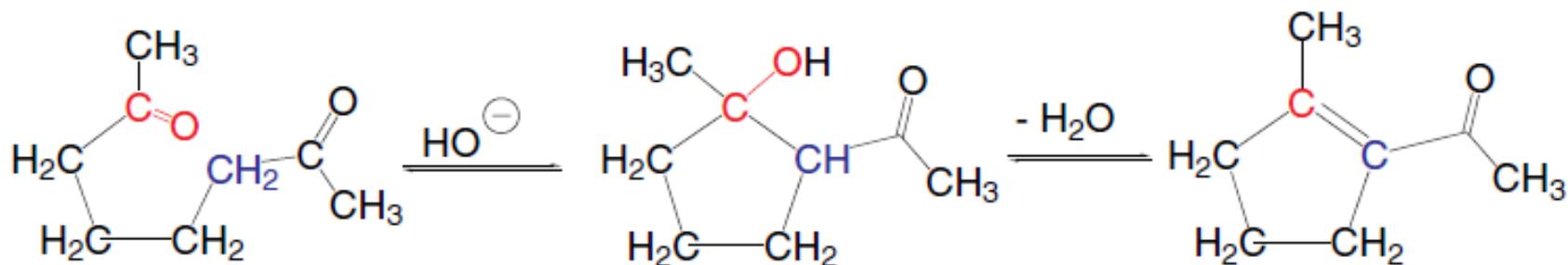
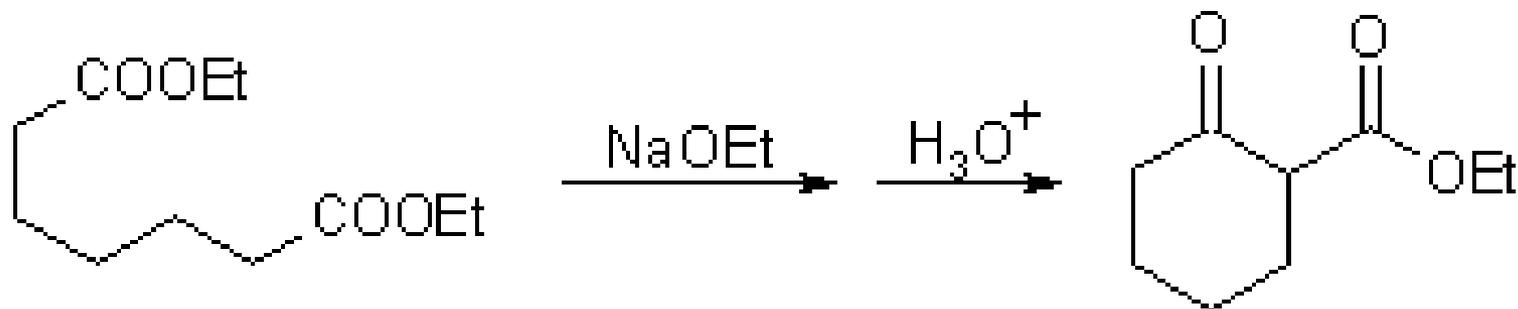


## Mécanisme de réaction de Claisen



## II.8. Condensation de Dieckmann

EX.

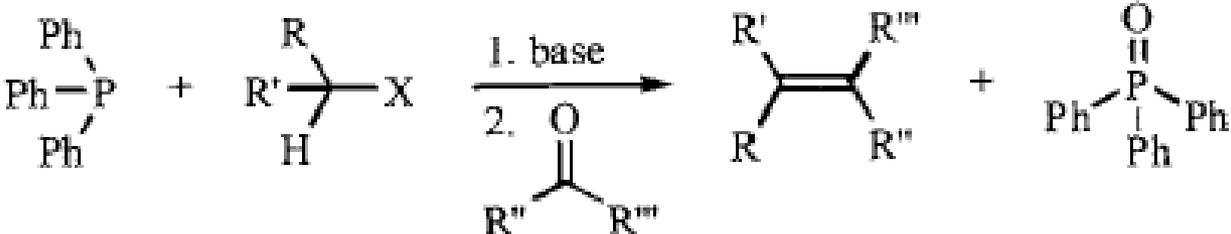


octane-2,7-dione

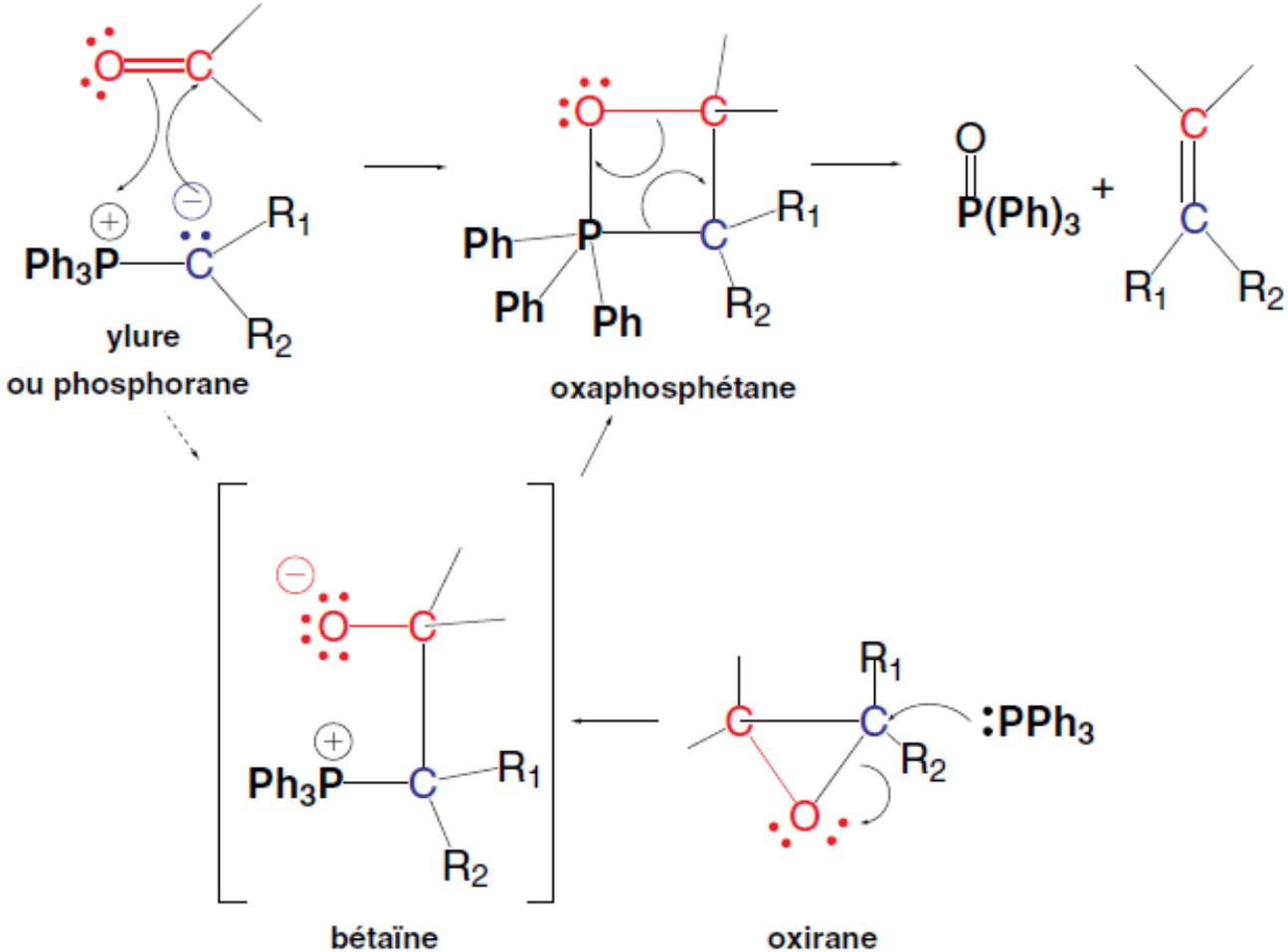
1-(2-méthyl-cyclopent-1-ènyl)-éthanone

**La condensation de Dieckmann** est un cas particulier de la condensation de Claisen qui crée des cycles carbonylés.

# II.9. Condensation de Wittig

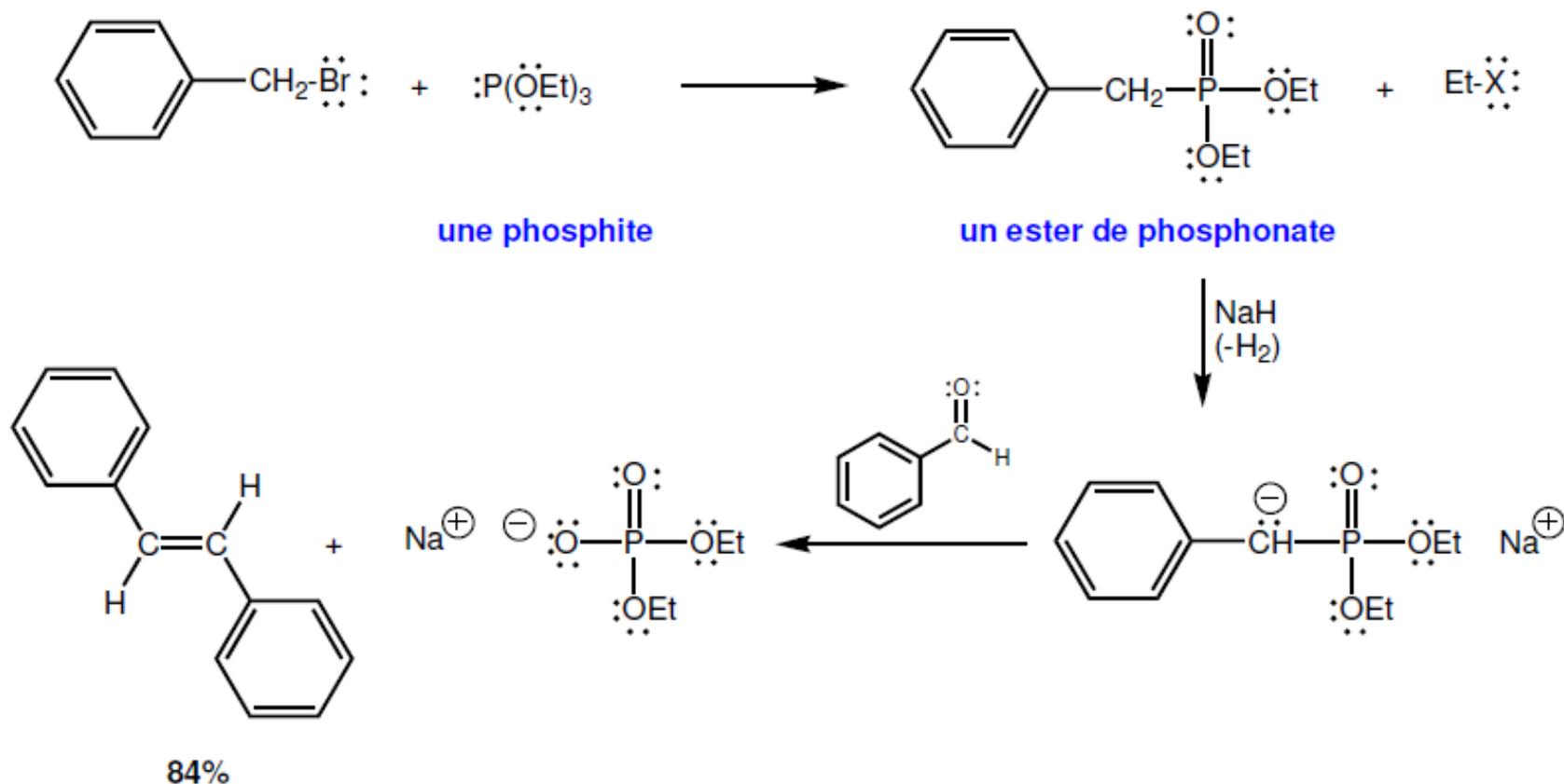


## Mécanisme de réaction de Wittig

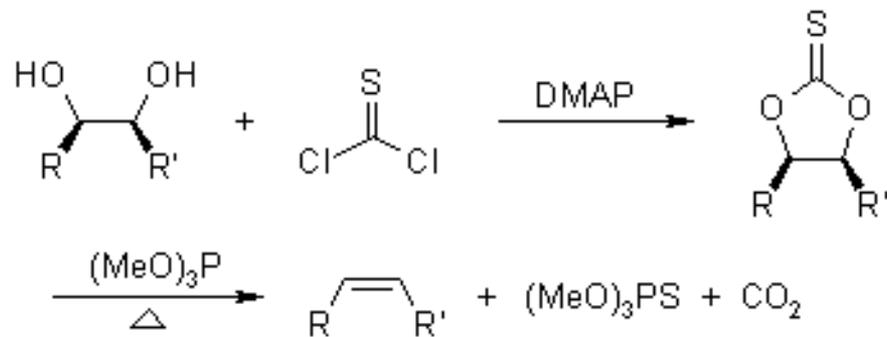


## II.10. Condensation de Horner-Wadsworth-Emmons-Wittig

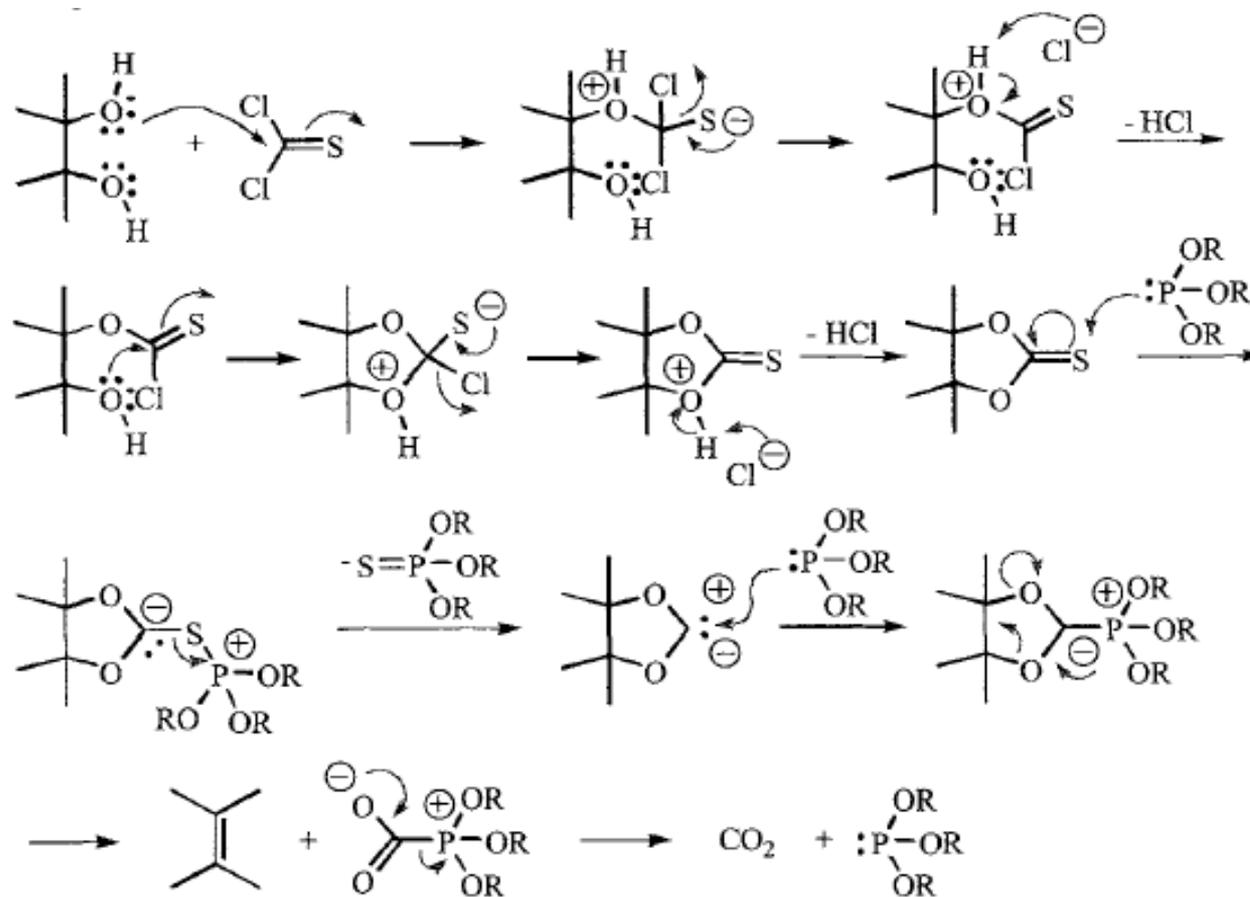
- **La réaction de Horner-Wadsworth-Emmons**: une variation de la réaction de Wittig, faisant appel aux esters de phosphonates. L'utilité particulière de cette méthode est qu'elle mène majoritairement à la formation d'alcène *trans*.



## II.11. Réaction de Corey- Winter



### Mécanisme de réaction de Corey-Winter



### III. Réaction de catalyse par transfert de phase

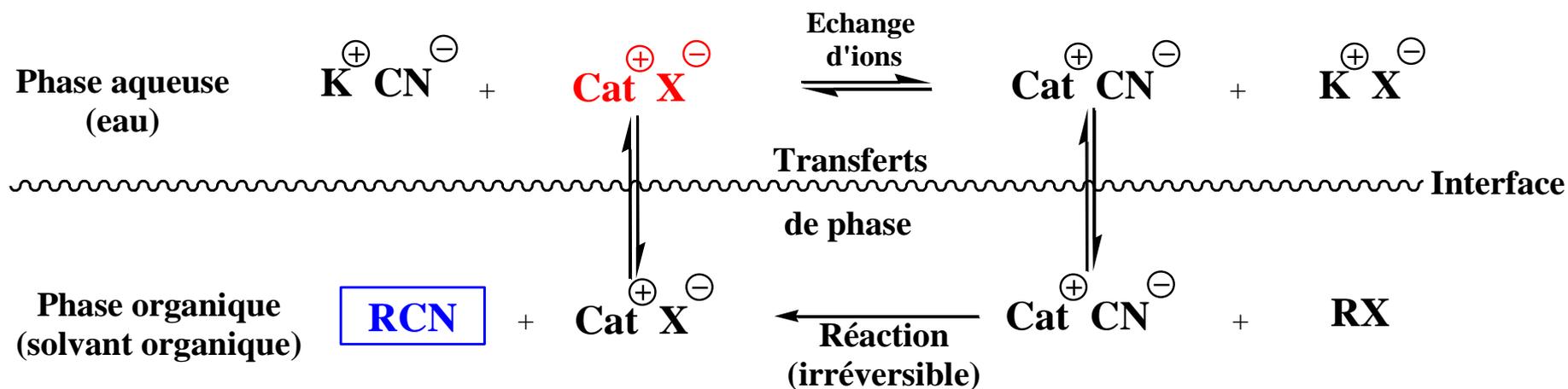
**Définition:** *La catalyse par transfert de phase (CTP) c'est une technique catalytique qui consiste à solubiliser un des réactifs dans l'eau et l'autre dans un solvant organique **non miscible** (par exemple , Eau et Toluène) et d'y ajouter un catalyseur dont le rôle sera de permettre le passage du réactif contenu dans la phase aqueuse vers la phase organique afin que la réaction ait lieu.*

Ce sont des **agents de transfert de phase** qui se divisent en deux grandes parties:

1. Les sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphonium
2. Les éthers-couronnes

Cette technique (**CTP**) peut s'appliquer pour plusieurs réactions en chimie organique ( oxydation, alkylation,.....ect).

### III.1. Schéma représentatif



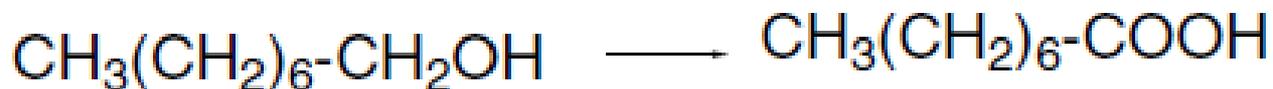
$\text{Cat}^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$  : agent ou catalyseur de transfert de phase  
 $\text{Cat}^{\oplus} = \text{NR}_4^{\oplus} \text{ ou } \text{PR}_4^{\oplus}$

C'est une réaction de substitution :  $\text{RX} + \text{CN}^- \rightleftharpoons \text{RCN} + \text{X}^-$  avec :

- RX soluble dans la phase organique
- KCN dans la phase aqueuse

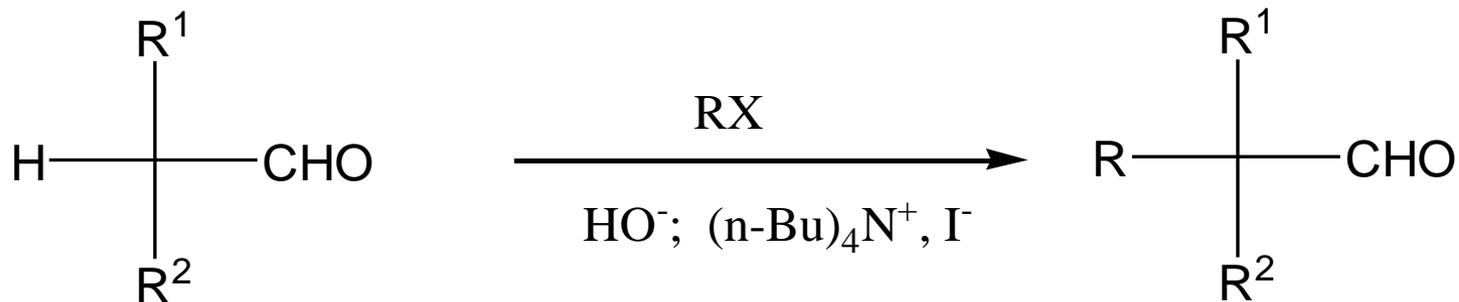
les sels quaternaires  $\text{N}(\text{R}')_4^{\oplus} \text{X}^-$  ou  $\text{P}(\text{R}')_4^{\oplus} \text{X}^-$  possèdent des groupes alkyles comme n-butyles (lipophiles) vont réagir avec KCN dans l'eau pour l'ioniser et en formant  $\text{Cat}^{\oplus}, \text{CN}^-$  les propriétés lipophiles de catalyseur lui permet de passer vers la phase organique. Ce qui va permettre à la réaction de se produire et former RCN.

## III.2. Réaction d'oxydation



Ces exemples montrent l'utilisation de CTP dans l'oxydation des oléfines ou des alcools solubles uniquement dans les solvants organiques par le permanganate de potassium (soluble uniquement dans l'eau), en présence de bromure de tétrabutylammonium  $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$

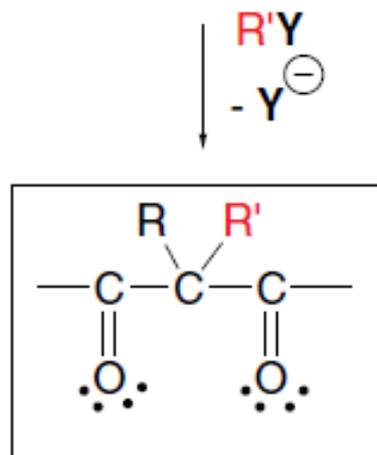
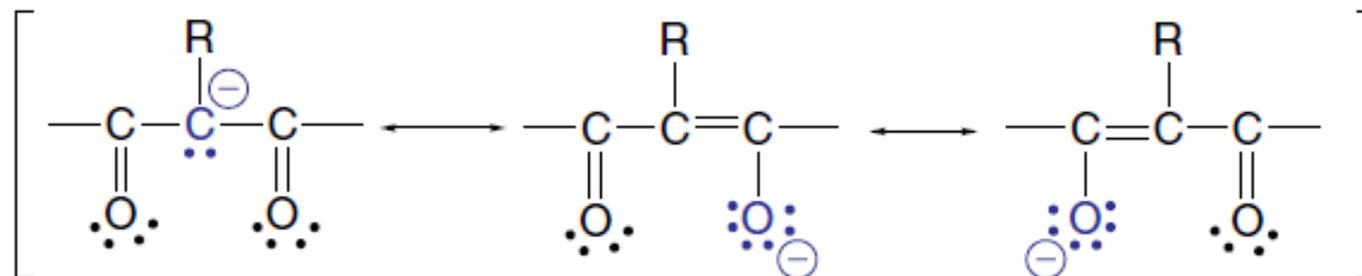
### III.3. Réaction d'alkylation



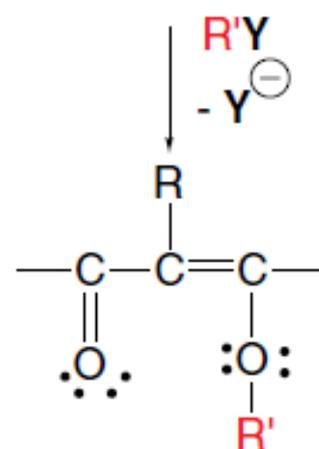
Cet exemple montre l'utilisation de CTP liquide-liquide dans la substitution d'un proton par un alkyl à savoir:

- Liquide-liquide c'est l'eau et le benzène
- L'ion hydroxyle  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH}$ ) est transporté dans la phase organique par le catalyseur  $(\text{n-Bu})_4\text{N}^+, \text{I}^-$ .
- Par réaction avec un halogénure d'alkyle, l'aldéhyde est substitué.

### III.4. Réaction d'*C*- et *O*-alkylations

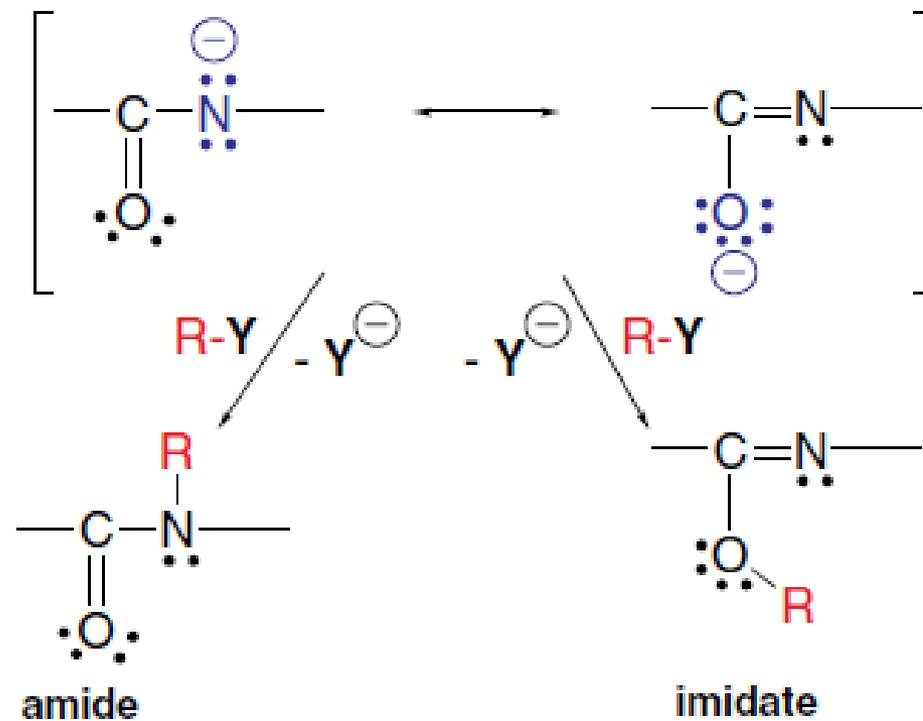


**C-alkylation**  
le plus souvent  
majoritaire

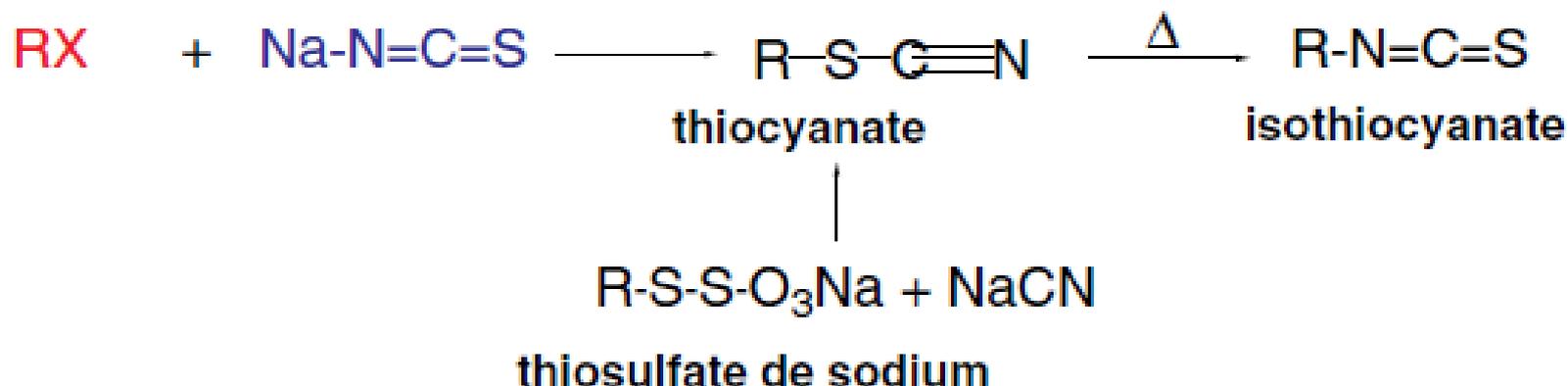
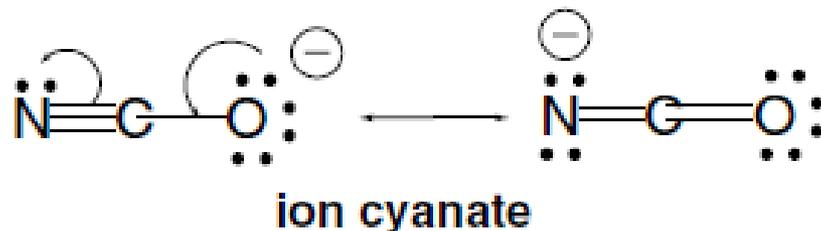


**O-alkylation**  
(2 composés O-alkylés  
si le composé dicarboxylé  
n'est pas symétrique)

### III.5. Réaction d'*N*- et *O*-alkylations



### III.6. Réaction de *N*- et *S*-alkylations



## III.7. Réaction d'oxydation par CTP Solide-liquide

### Définition CTP Solide-liquide :

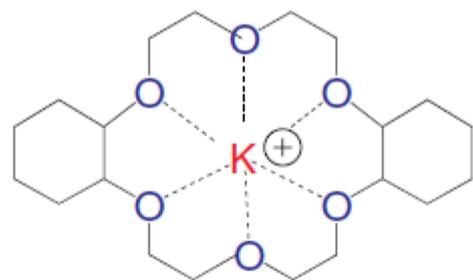
C'est le même principe que celui décrit précédemment (CTP liquide-liquide), mais en absence d'eau (le sel  $M^+Y^-$  est alors à l'état solide). Les solvants organiques les plus couramment utilisés sont alors : le toluène, le dichlorométhane ou l'acétonitrile, Cette technique est plus intéressante dans la mesure où l'eau se révèle très souvent néfaste. D'une part, l'eau solvate les anions, et par suite leur réactivité chimique diminue. D'autre part, elle peut donner lieu à des réactions parasites d'hydrolyse.

- ❖ Dans ce cas de réaction d'oxydation, on prend l'exemple de l'oxydation d'un composé organique par le permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ), on ajoute ce dernier, solide, dans le chlorure de méthylène ( $CH_2Cl_2$ ) contenant le composé à oxyder rien ne se passe (aucune coloration du milieu réactionnel).

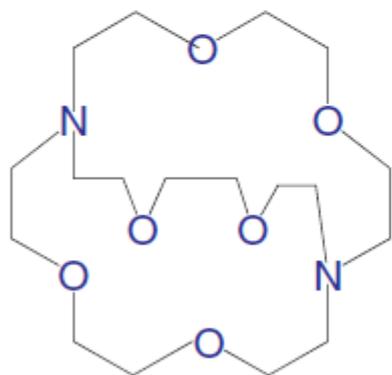
Si on ajoute une petite quantité de l'agent de transfert de phase, la coloration violette apparaît montrant le début de la réaction d'oxydation à savoir:

- la réaction se fait à l'interface du solide ( $KMnO_4$ )
- les solvants utilisés sont l'acétonitrile, le chlorure de méthylène ou le toluène
- le catalyseur  $(n-Bu)_4N^+$ ,  $I^-$ .
- Par réaction on évite l'utilisation de l'eau
- les réaction d'hydrolyse ne sont plus possibles.

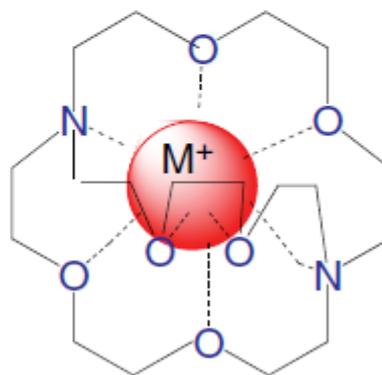
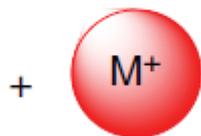
## III.8. Autre agent de transfert de phase: Les éthers-couronnes



dicyclohexano-18-crown-6,  $K^+$



Cryptofix<sup>®</sup>  
(cryptant)



(cryptate)

-**Les éthers-couronnes**, des molécules organiques solubles dans les solvants organique, poly-éthers, assez volumineuses et qui ont la propriété de retenir dans leur cavité, par coordination, un cation métallique spécifique en fonction de leur taille.

-Si KCN n'est pas soluble dans un solvant organique, par contre le sel constitué du  $K^+$ -éther-couronne  $CN^-$  est soluble, ce qui permet la réaction.

-**Pas besoin de deux solvants.**

# IV. Réaction d'oxydation et de réduction

## IV.1. Généralités sur l'oxydation

**Définition:** L'oxydation en chimie organique pour une molécule c'est l'augmentation du degrés d'oxydation d'un ou plusieurs élément, le plus souvent c'est le carbone.

**Ex.**

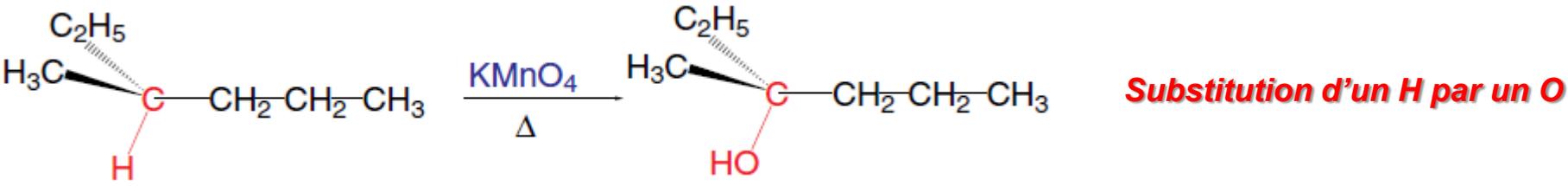
- Le passage de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCHO}$ ,  $\text{HCOOH}$
- Le passage de l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  à l'acétylène  $\text{HCCH}$
- Le passage d'un alcool secondaire  $(\text{R})(\text{R}')\text{CH-OH}$  à une cétone  $(\text{R})(\text{R}')\text{CO}$

**Le degrés d'oxydation ou le nombre d'oxydation:** désigne le nombre des électrons de valence acquis ou cédés par un élément lorsqu'il forme une ou plusieurs liaisons avec un ou plusieurs autres élément.

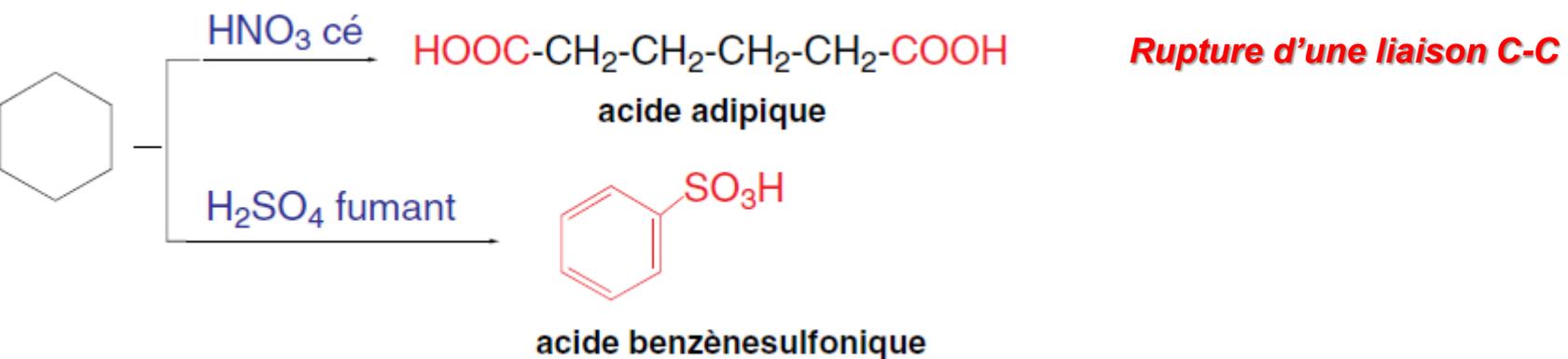
**Ex.**

$\text{CH}_4$  (-4);  $\cdot\text{CH}_3$  (-3);  $\text{CH}_3\text{-OH}$  (-2);  $\text{RCH}_2\text{-OH}$  (-1);  $\text{C}(0)$ ;  $\text{RCH=O}$ (+1);  $\text{HCOOH}$ (+2);  $\text{R-COOH}$  (+3);  $\text{CO}_2$  (+4).

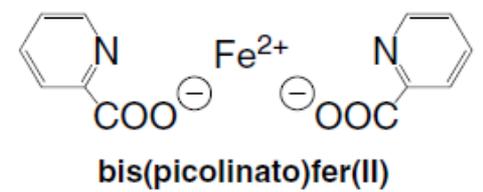
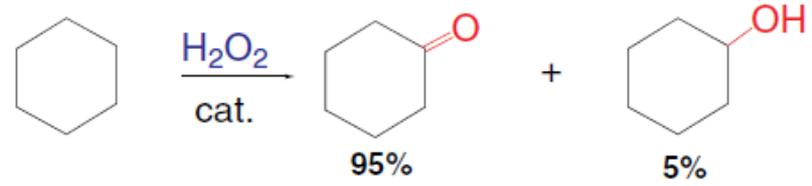
## IV.2. Réaction d'oxydation des alcanes



## IV.3. Réaction d'oxydation des cycloalcanes

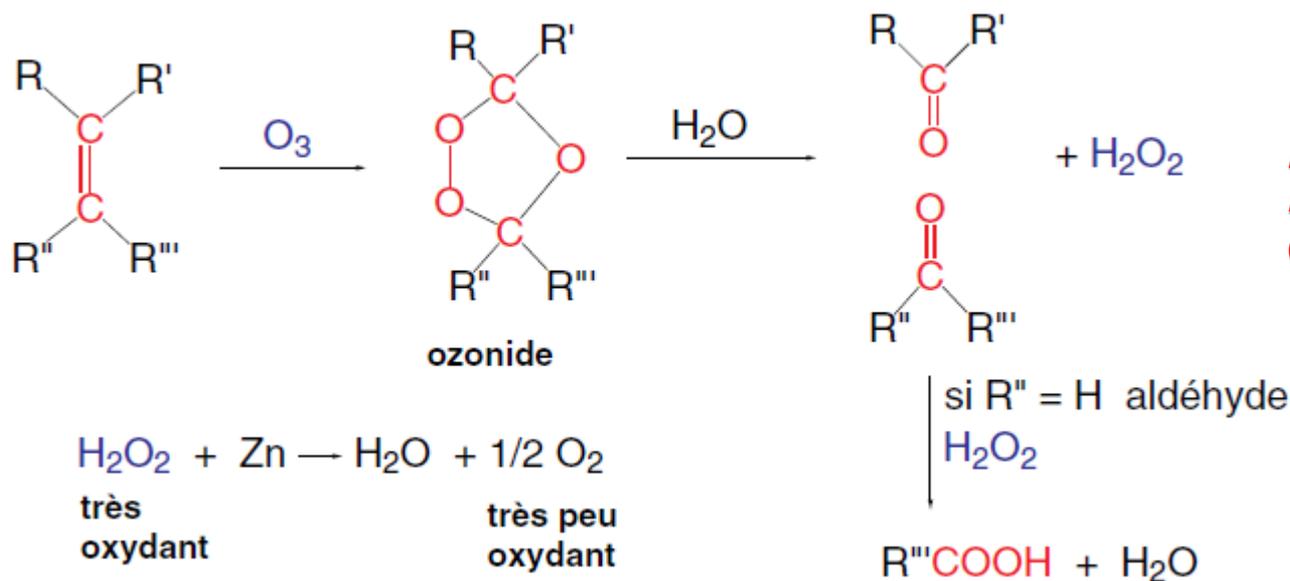
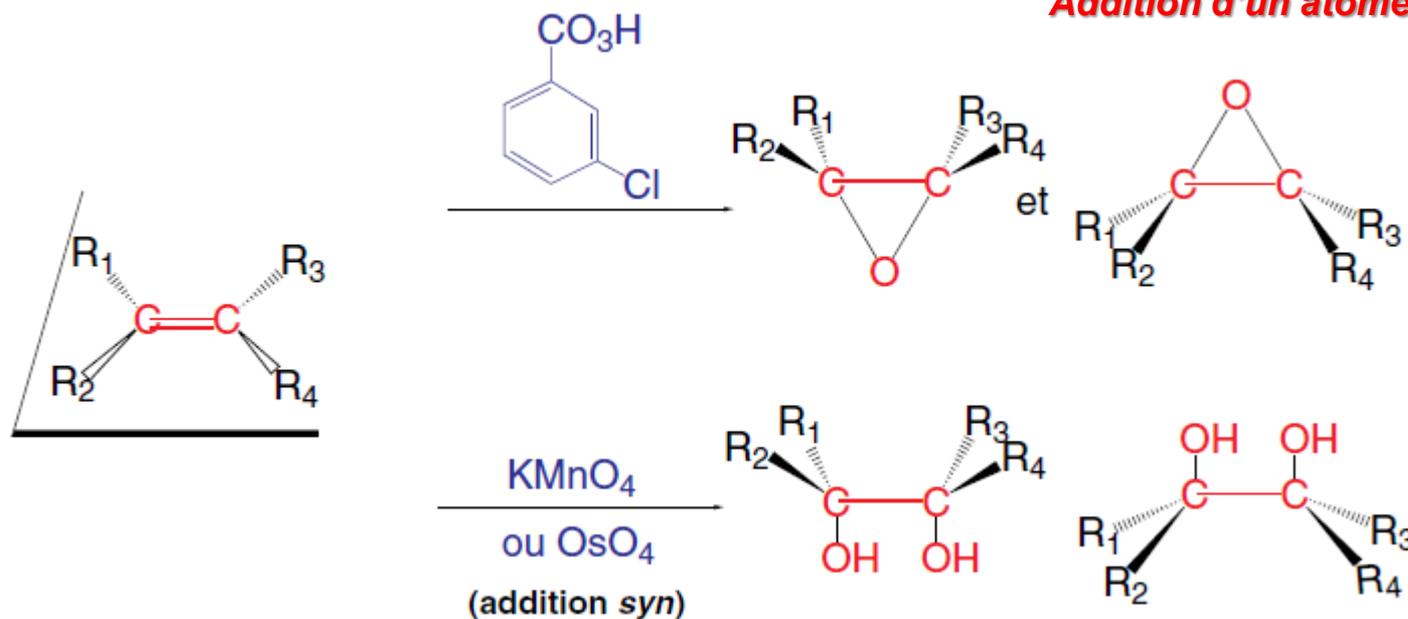


**Substitution d'un H par un O**



# IV.4. Réaction d'oxydation des alcènes

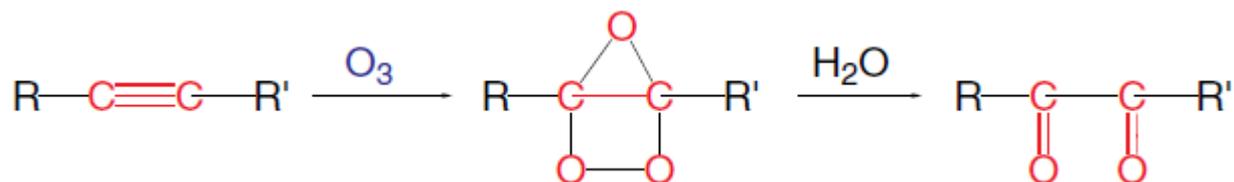
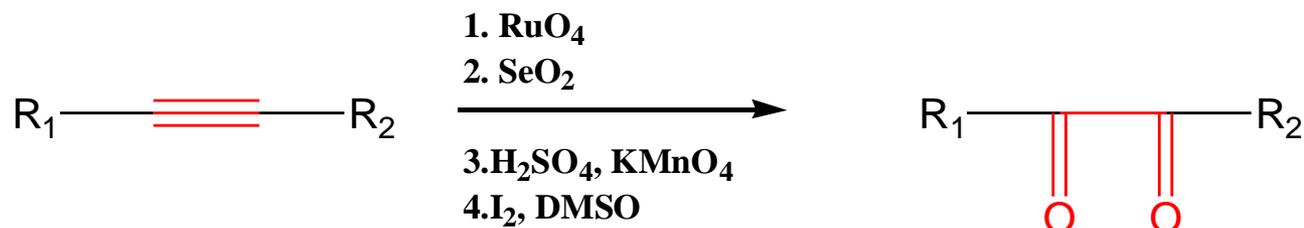
**Addition d'un atome d'O**



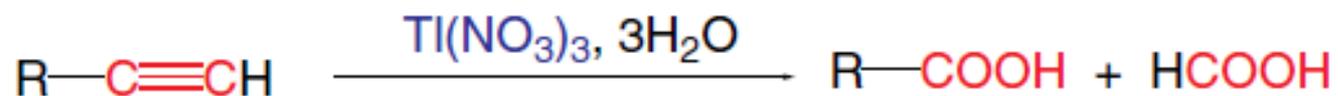
**Rupture d'une double liaison**  
**Pour son mécanisme**  
**(voir la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaires).**

## IV.5. Réaction d'oxydation des alcynes

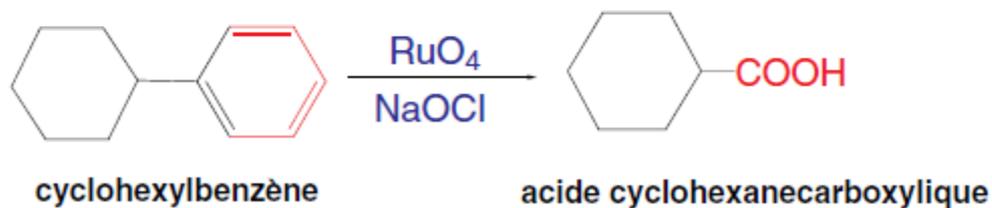
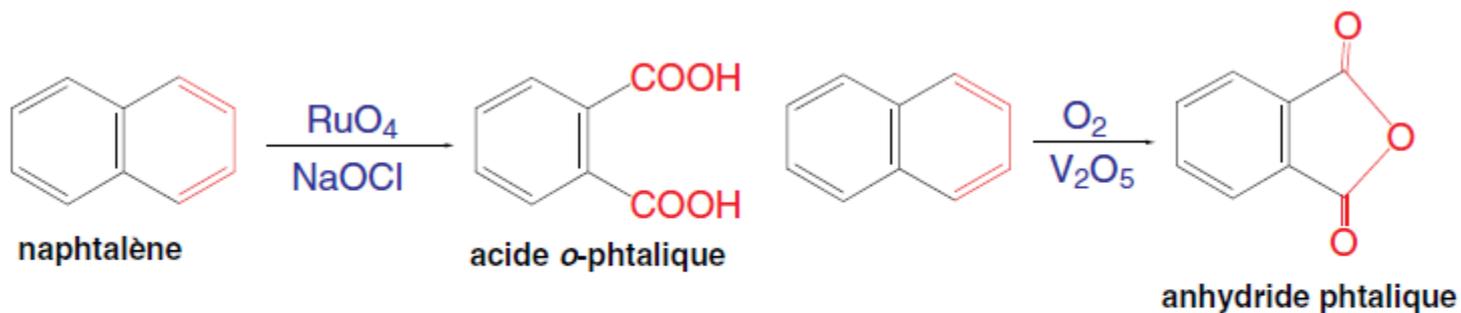
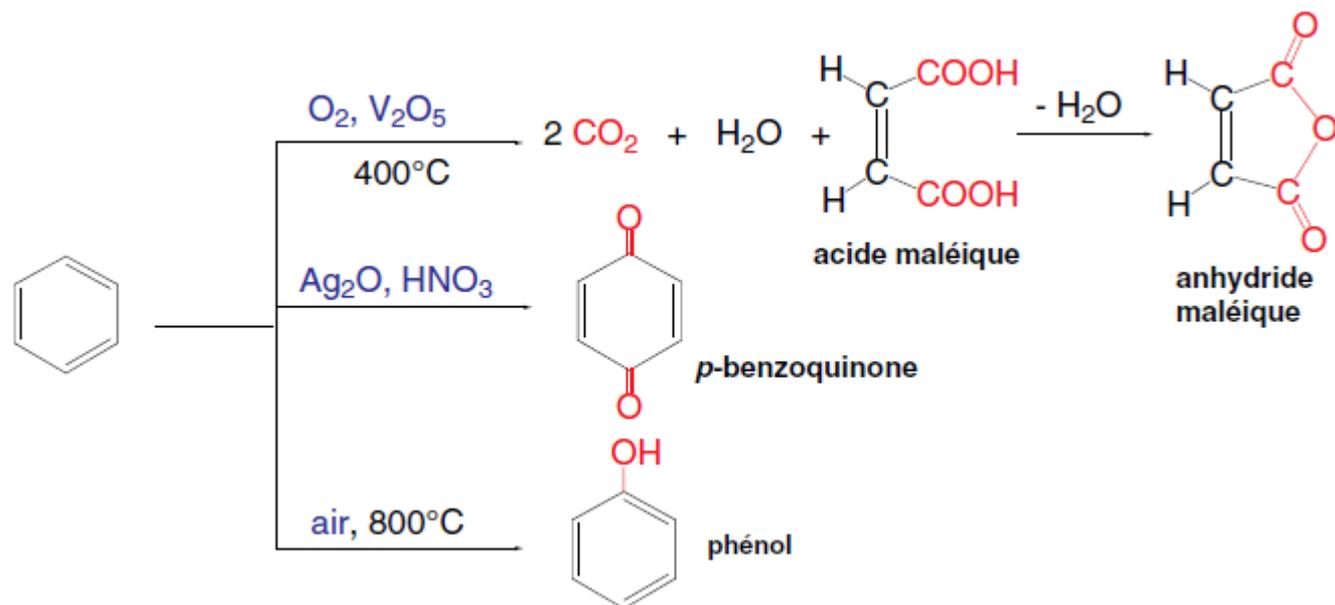
**Addition d'un atome d'O**



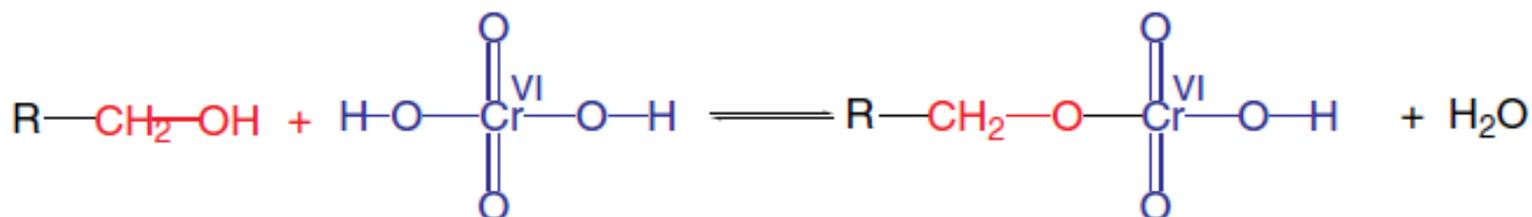
**Rupture d'une triple liaison**



## IV.6. Réaction d'oxydation des composés aromatiques

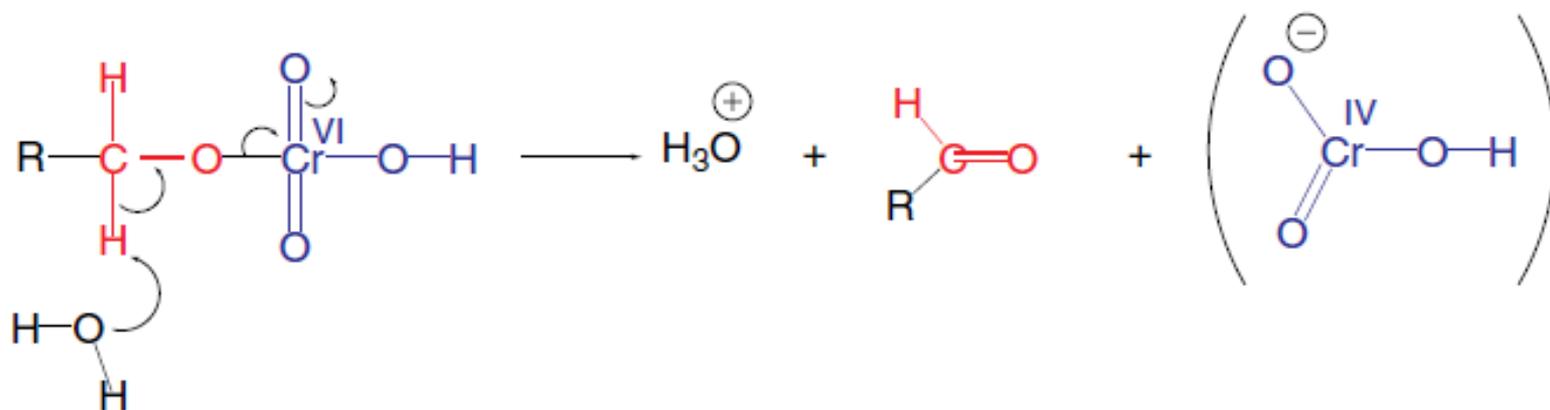
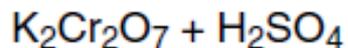


## IV.7. Réaction d'oxydation des alcools



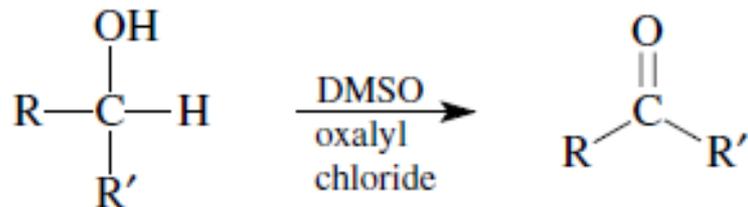
acide chromique

ester chromique

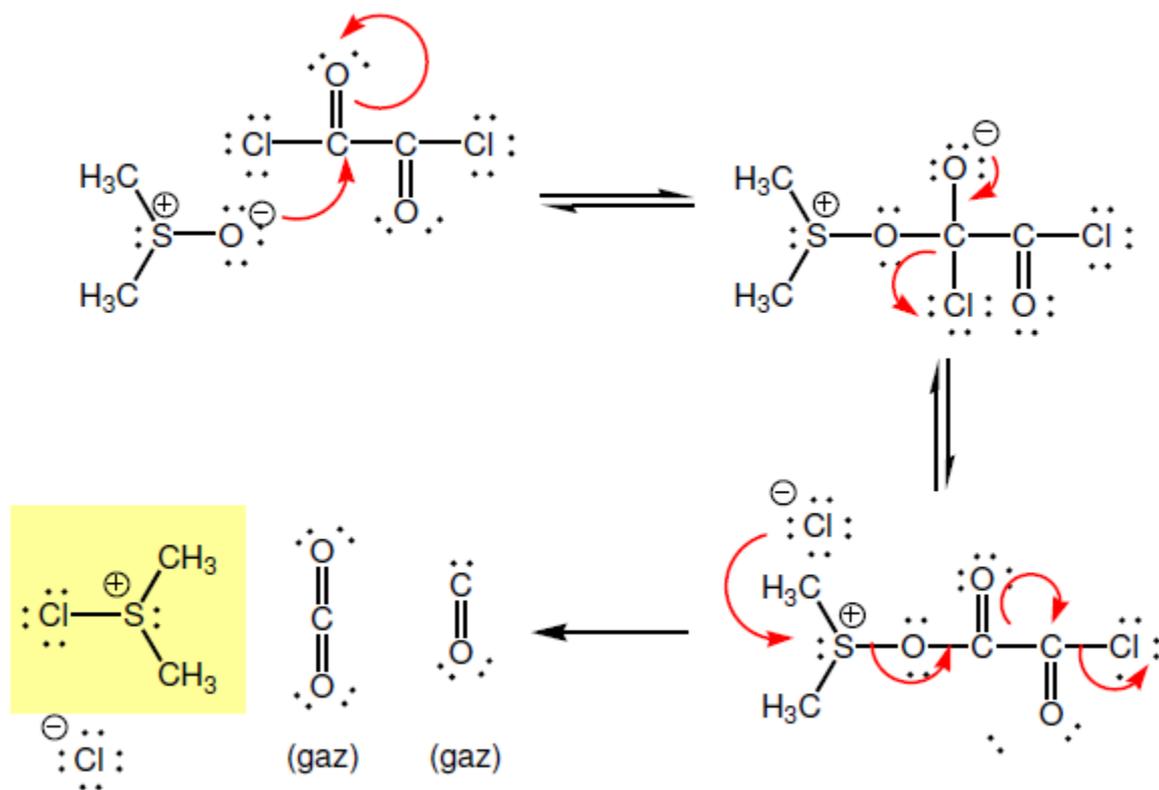


Les alcools primaires aliphatiques sont oxydés en aldéhydes et les alcools secondaires en cétones par un nombre important d'oxydants. Les plus classiques sont le bichromate de potassium en milieu acide sulfurique dilué. Les alcools tertiaires sont inoxydables.

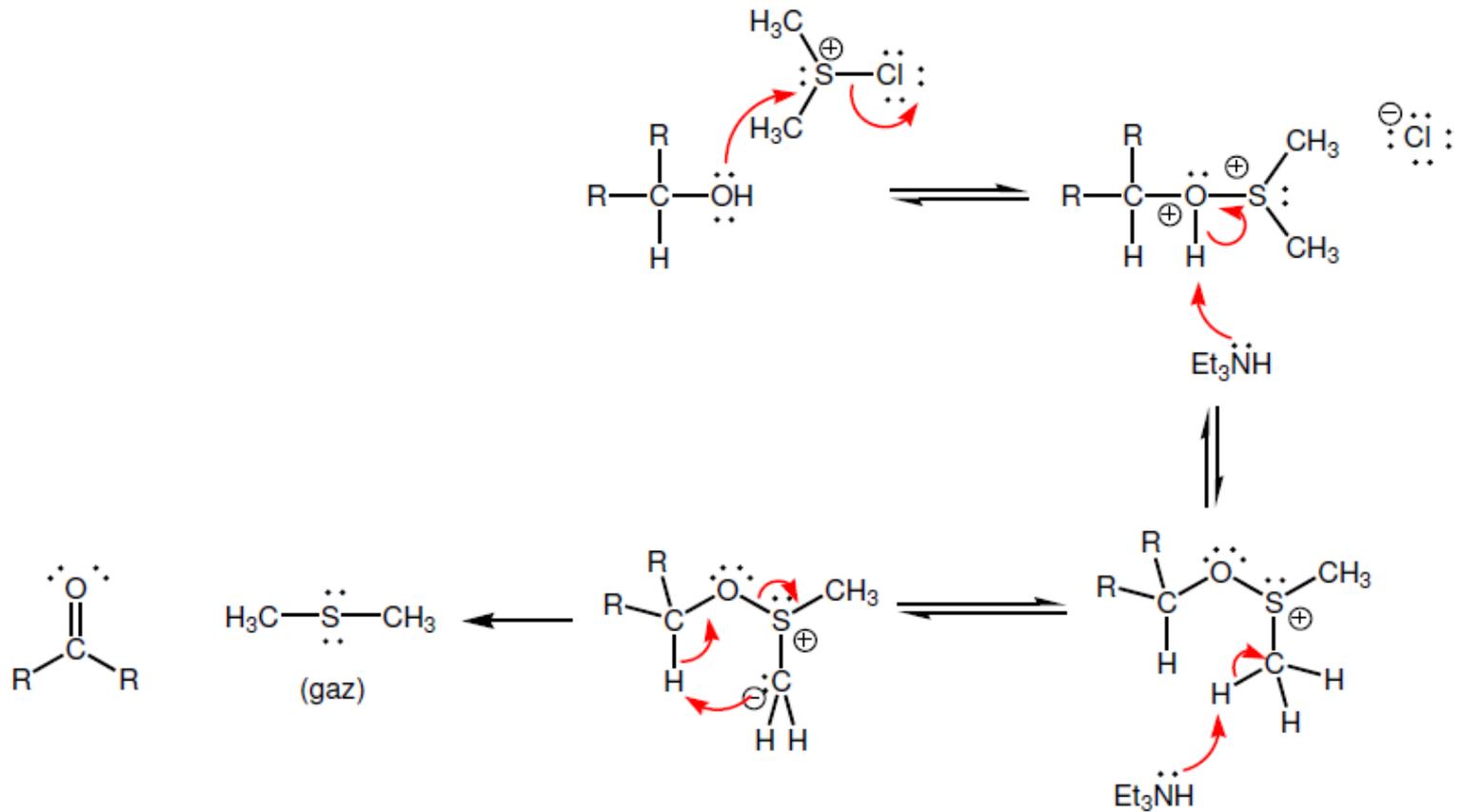
## IV.8. Oxydation de Swern



- **Oxydation de Swern: Première partie du mécanisme:**



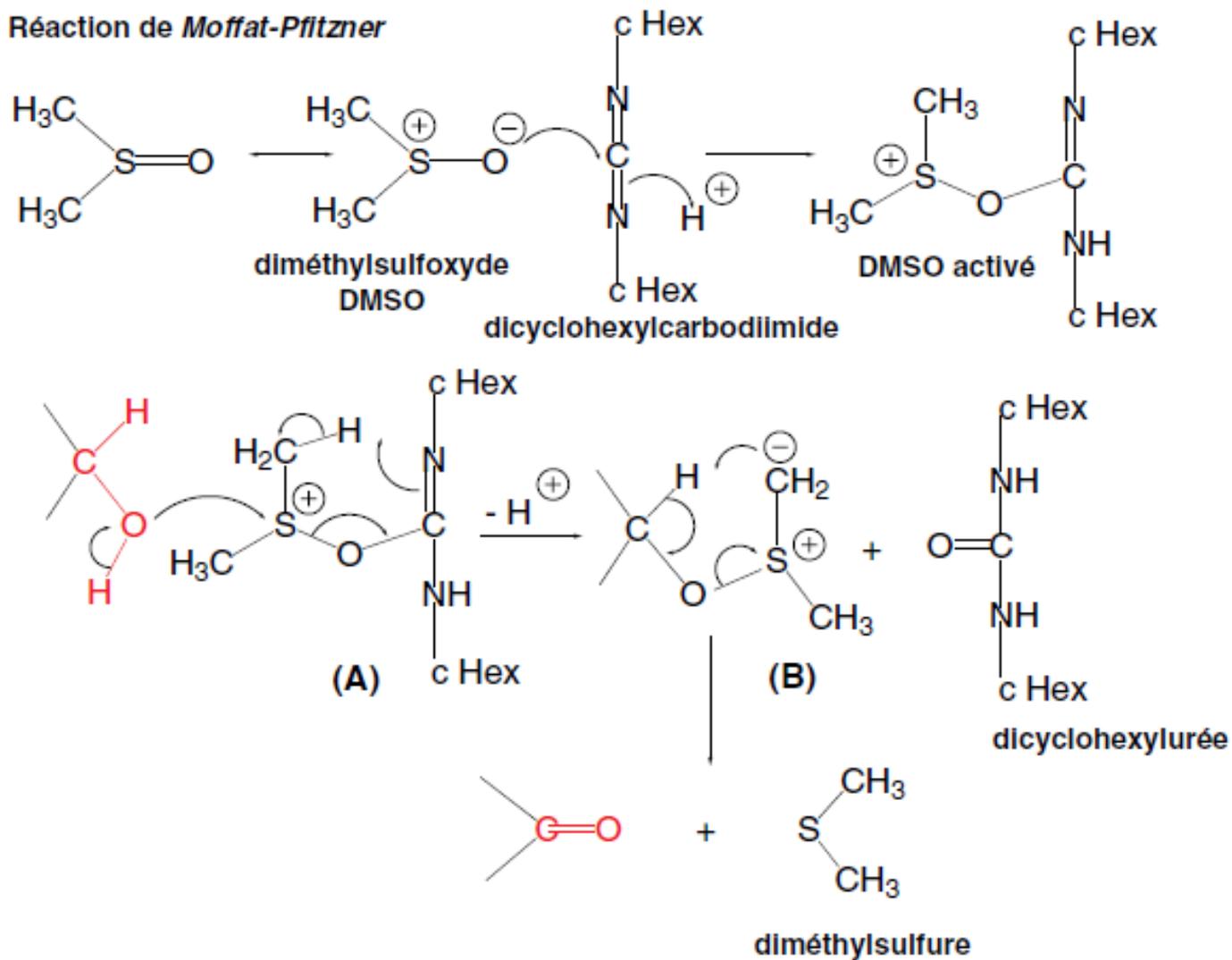
• **Oxydation de Swern:** Deuxième partie du mécanisme:



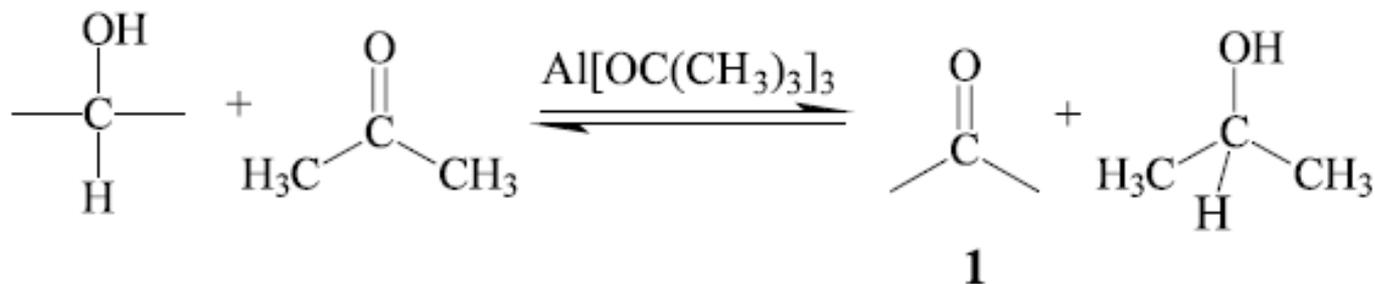
## IV.9. Oxydation de réaction de *Moffatt-Pfitzner*



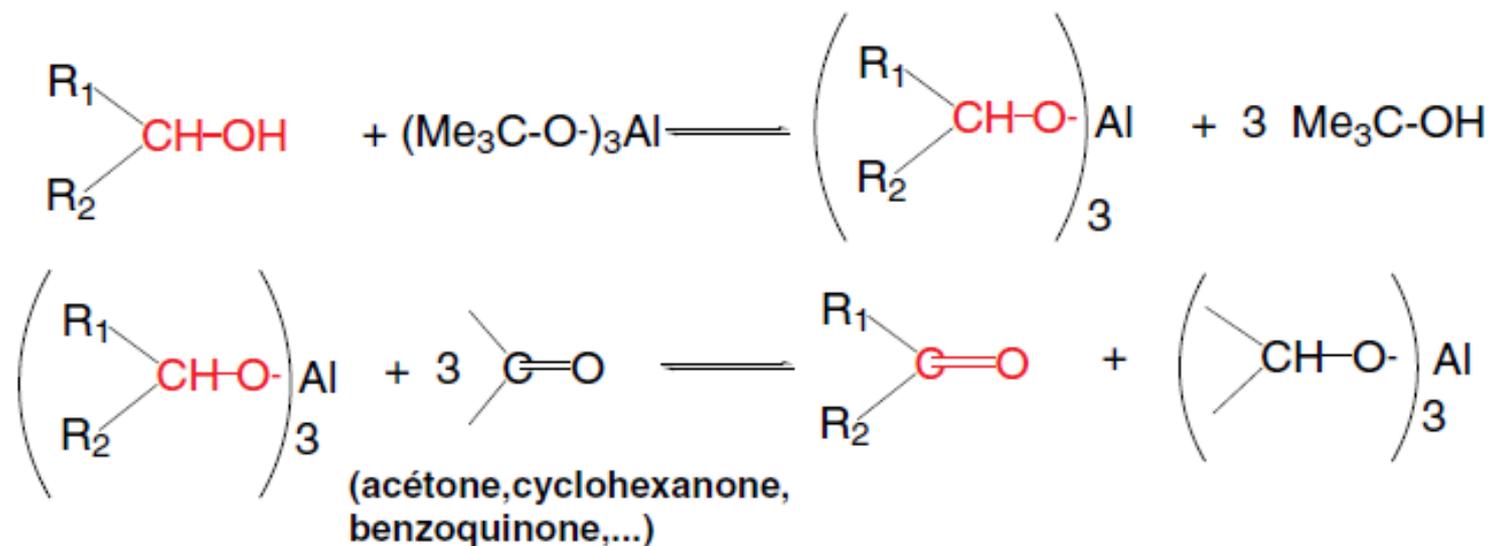
Réaction de *Moffat-Pfitzner*



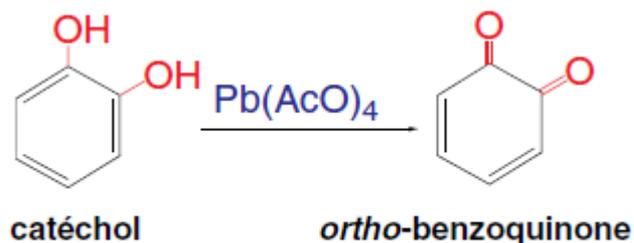
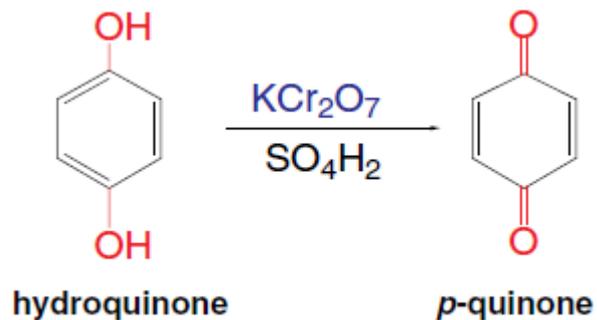
## IV.10. Réaction d'oxydation d'Oppenauer



Le mécanisme est exactement l'inverse de celui de la réaction de *Meerwein-Ponndorf-Verley*

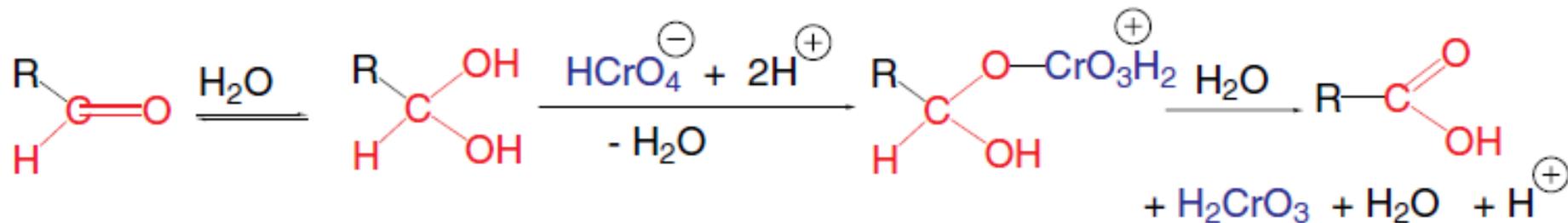


## IV.11. Réaction d'oxydation de diphénoles



Les *ortho* et *para*-hydroquinones sont oxydées très facilement en quinones correspondantes par le bichromate de potassium en présence d'acide sulfurique, mais aussi par l'acide periodique ou le tétracétate de plomb. Pour l'oxydation des phénols regardez les réactions radicalaires.

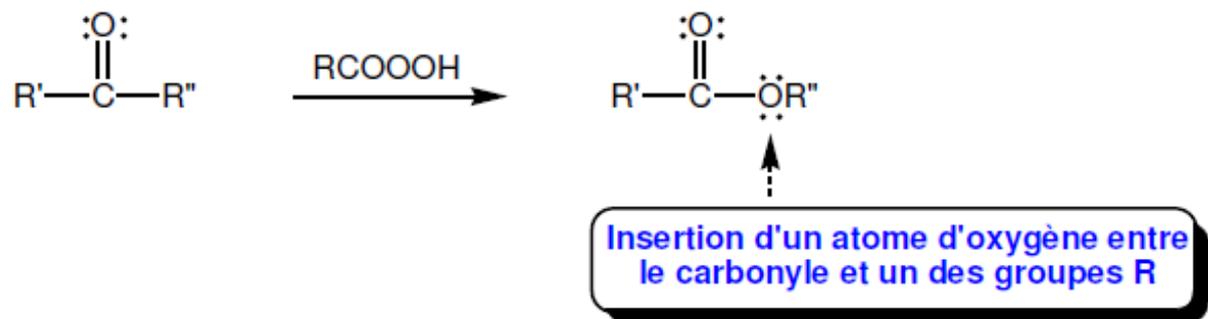
## IV.12. Réaction d'oxydation des aldéhydes et cétones



Les aldéhydes sont très facilement oxydés par l'acide nitrique (méthode industrielle), le permanganate, ou le bichomate de potassium, en acides correspondants.

## IV.13. Réaction de Baeyer-Villiger

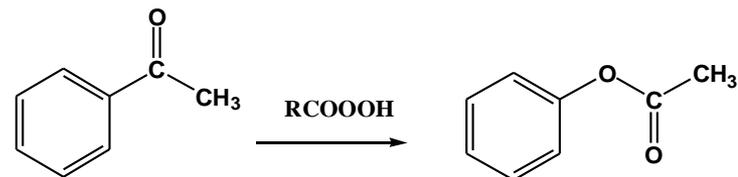
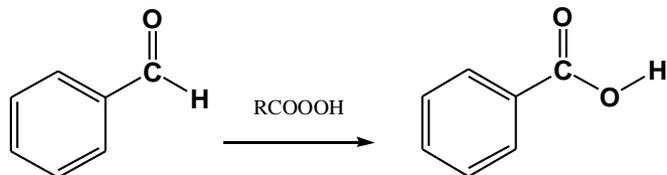
- Les composés carbonyles sont oxydés par les peracides. Cette réaction est illustrée ci-dessous.



- Dans le cas où  $\text{R}' \neq \text{R}''$ , l'aptitude migratoire des différents groupes est la suivante:

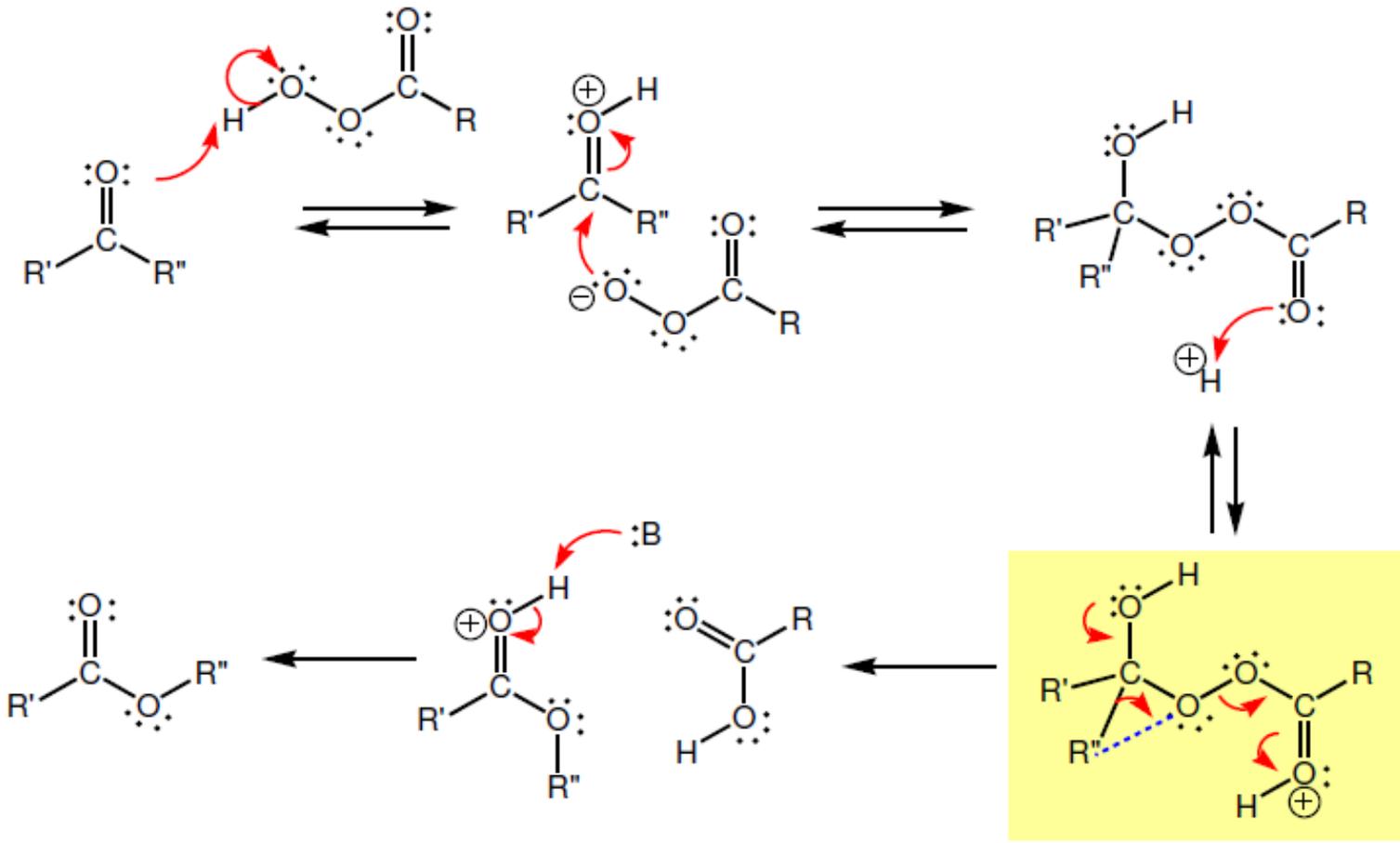
$\text{H} > \text{phényle} > \text{alkyle tertiaire} > \text{alkyle secondaire} > \text{alkyle primaire} > \text{méthyle}$

Ex.



# IV.13. Réaction de Baeyer-Villiger (c'est un réarrangement d'un C vers un O)

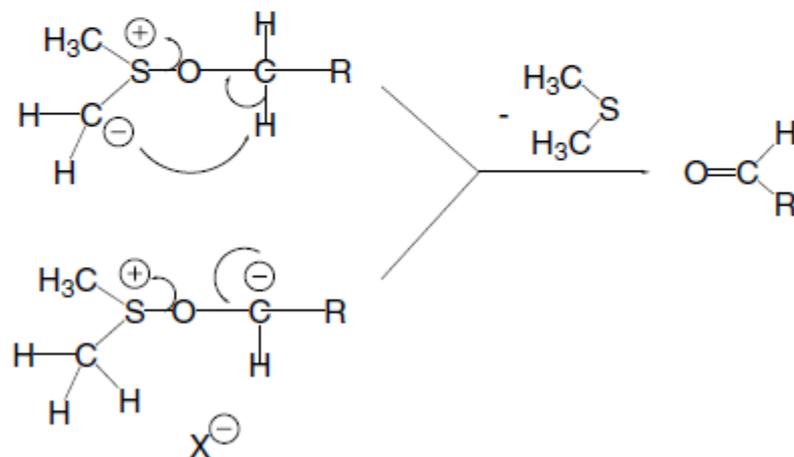
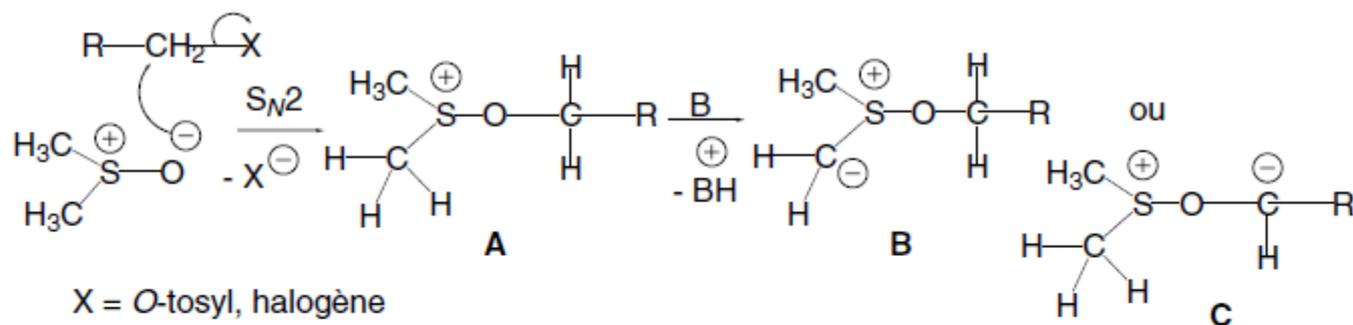
- Mécanisme:



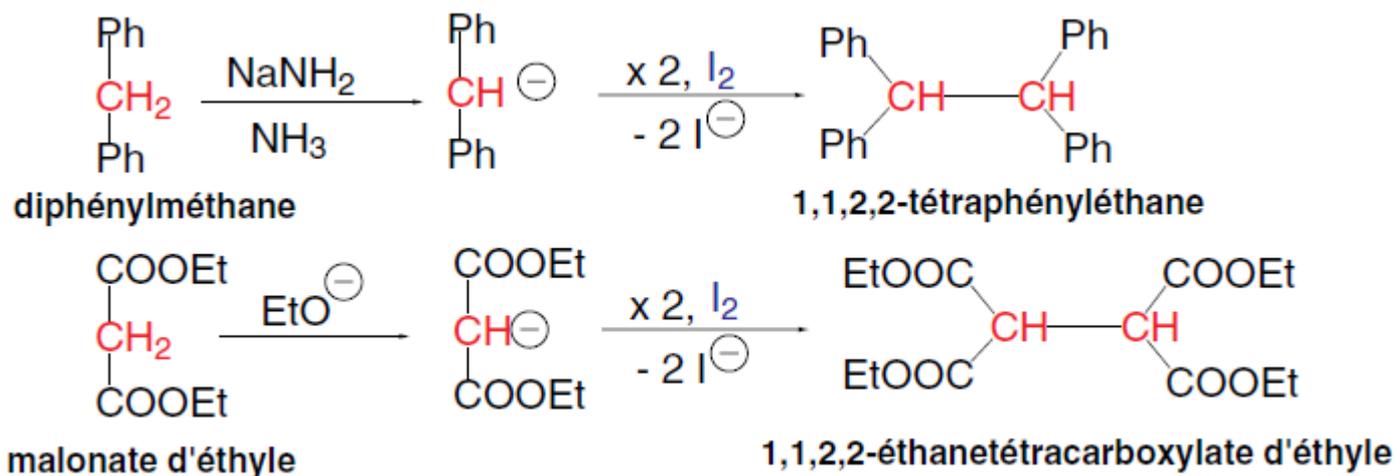
## IV.14. Réaction d'oxydation des Halogénures



Les halogénures d'alkyles primaires, sauf les fluorures, sont oxydés en aldéhydes correspondants par le diméthylsulfoxyde par chauffage.



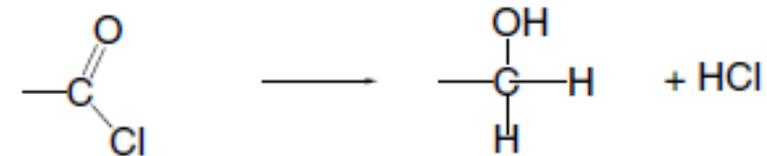
## IV.15. Réaction de couplage oxydatif des molécules Z-CH<sub>2</sub>-Z



Le couplage oxydatif de molécules de type Z-CH<sub>2</sub>-Z, où Z représente un groupe électroattracteur *-I* ou *-M* s'effectue, soit par oxydation directe par les oxydes de plomb, PbO<sub>2</sub>, ou d'argent, Ag<sub>2</sub>O, parmi d'autres, soit, après formation de leurs sels, par action de l'iode.

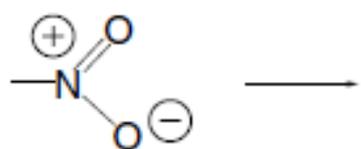


## IV.17. Hydrogénation catalytiques

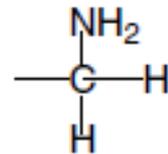


**chlorure d'acide**

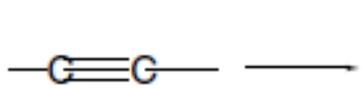
**alcool primaire**



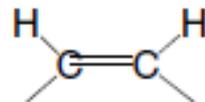
**dérivés nitrés**



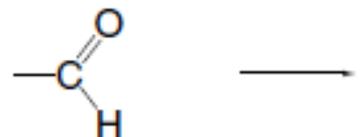
**amine primaire**



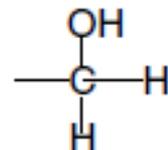
**alcyne**



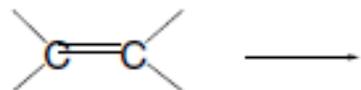
**alcène**



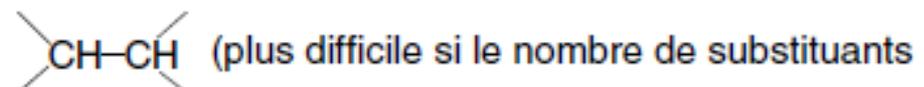
**aldéhyde**



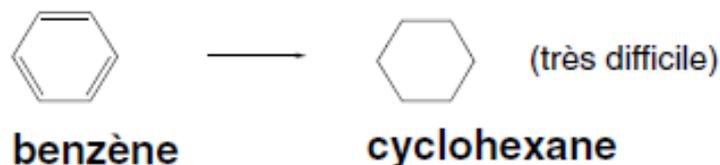
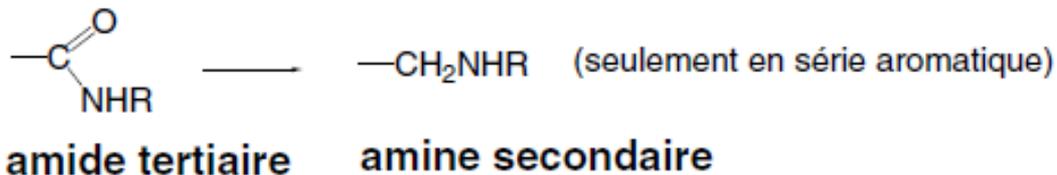
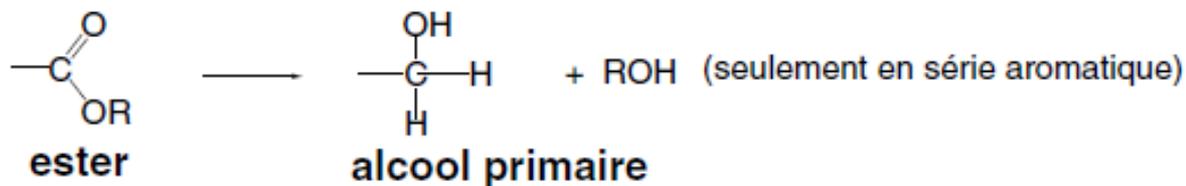
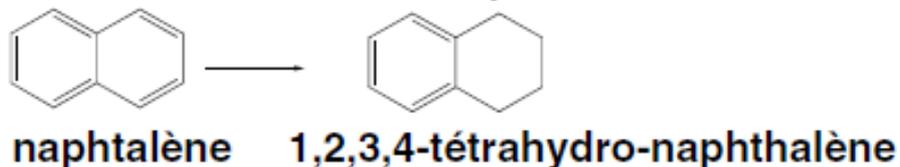
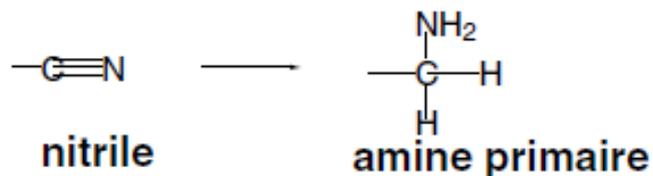
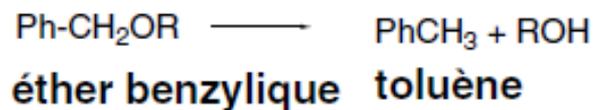
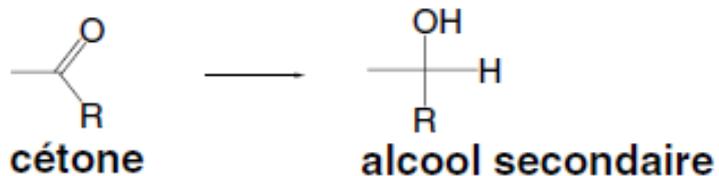
**alcool primaire**



**alcène**

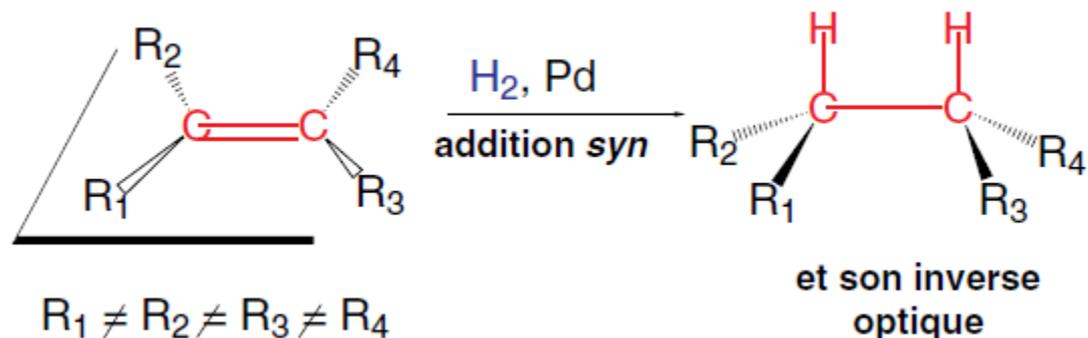


**alcane**



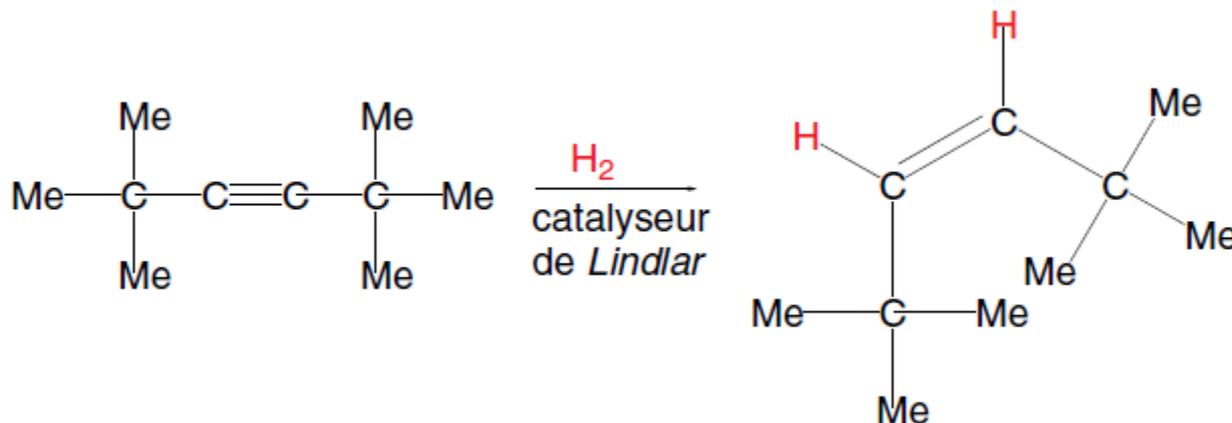
**Le mécanisme de l'hydrogénation catalytique (Ni, Pd, Pt, Ru, Rh) s'effectue par un transfert de deux radicaux H•**

## IV.18. Réduction des alcènes

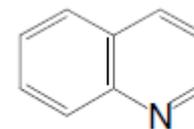


L'activité des catalyseurs métalliques pour ces réductions décroît dans l'ordre suivant : **Pd > Rh > Pt > Ni > Ru**. Le plus souvent, pour des alcènes pas ou peu encombrés, la réaction se fait à 25 °C ou avec un faible chauffage. Si l'alcène est encombré, la température est plus élevée et peut atteindre 200 °C, la pression peut dépasser 100 bars. Plus un alcène est encombré, plus son hydrogénation est lente et difficile.

## IV.19. Hydrogénation catalytique et réduction chimique des alcynes

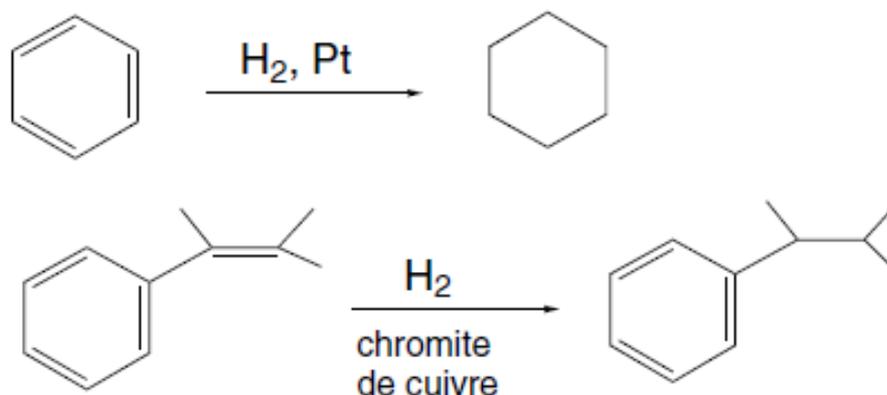


Les alcynes sont généralement plus facilement réduits que les alcènes. Dans le cas d'alcynes peu encombrés, le passage à un alcène *cis* résulte d'une hydrogénation en présence d'un catalyseur de Lindlar (**1 à 2 % Pd déposé sur du carbonate de calcium ou du sulfate de baryum, partiellement inhibé par de la quinoléine ou de l'acétate de plomb(II)**), ou par le DIBAL (hydrure de diisobutylaluminium).



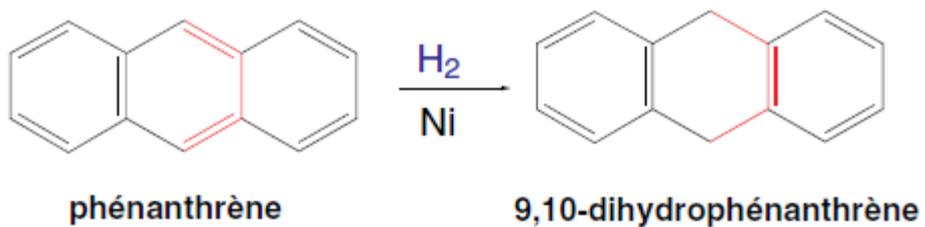
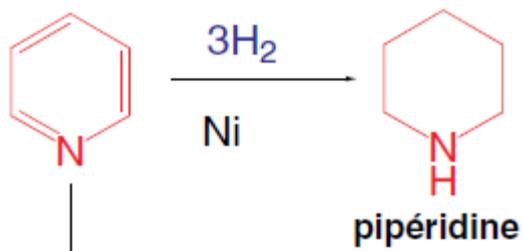
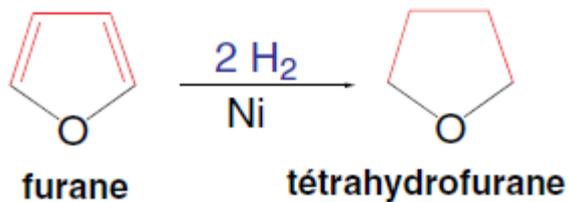
quinoléine

## IV.20. Réduction du Benzène et composés aromatiques

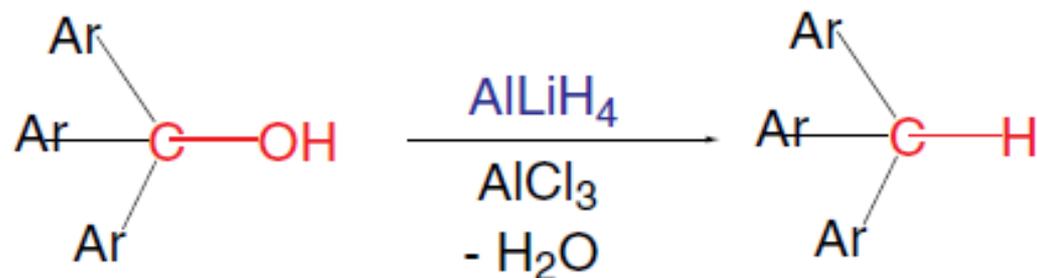


L'hydrogénation peut être effectuée avec le palladium déposé sur du carbone (**Pd/C**), le **nickel de Raney**, le **platine**, le **rhodium sur alumine**. L'hydrogène est sous pression de 90 à 200 bars selon le catalyseur, et la température de 25°C (Ni) à 150 °C (Pd/C). Le **chromite de cuivre**, **Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>**, est un catalyseur spécifique d'hydrogénation des chaînes latérales insaturées du benzène, sans réduction du cycle.

## IV.20. Réduction du Benzène et composés aromatiques



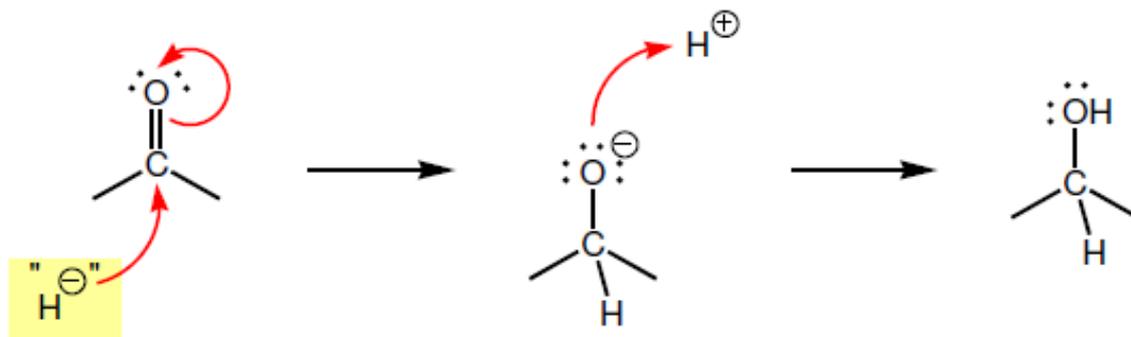
## IV.21. Réduction des alcools



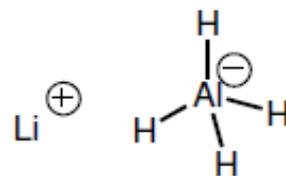
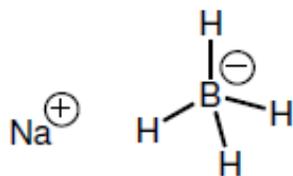
Les alcools sont, pour leur majorité, peu sensibles à l'hydrogénation catalytique ce qui en fait des solvants de choix (méthanol, éthanol, propanol) pour la réduction d'autres fonctions par ce procédé. Les exceptions sont liées à la présence de cycles aromatiques comme les alcools benzyliques, diaryl et triarylcabinols qui sont aisément réduits par le  $\text{NaBH}_4$  en présence d'acide trifluoroacétique, ou par  $\text{AlLiH}_4$  en présence de chlorure d'aluminium.

## IV.22. RÉACTIONS DE RÉDUCTION DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES

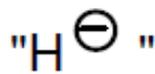
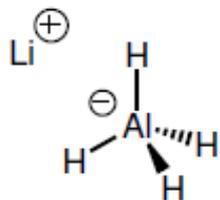
- L'atome de carbone d'un groupement carbonyle est électrophile et réagira donc avec une espèce nucléophile, tel un hydrure. Après protonation de l'atome d'oxygène, on obtient l'alcool, le produit de réduction d'un carbonyle.



- Les sources d'hydrure communément utilisées pour réduire les cétones et les aldéhydes sont le borohydride de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et l'hydrure de lithium et d'aluminium ( $\text{LiAlH}_4$ ).



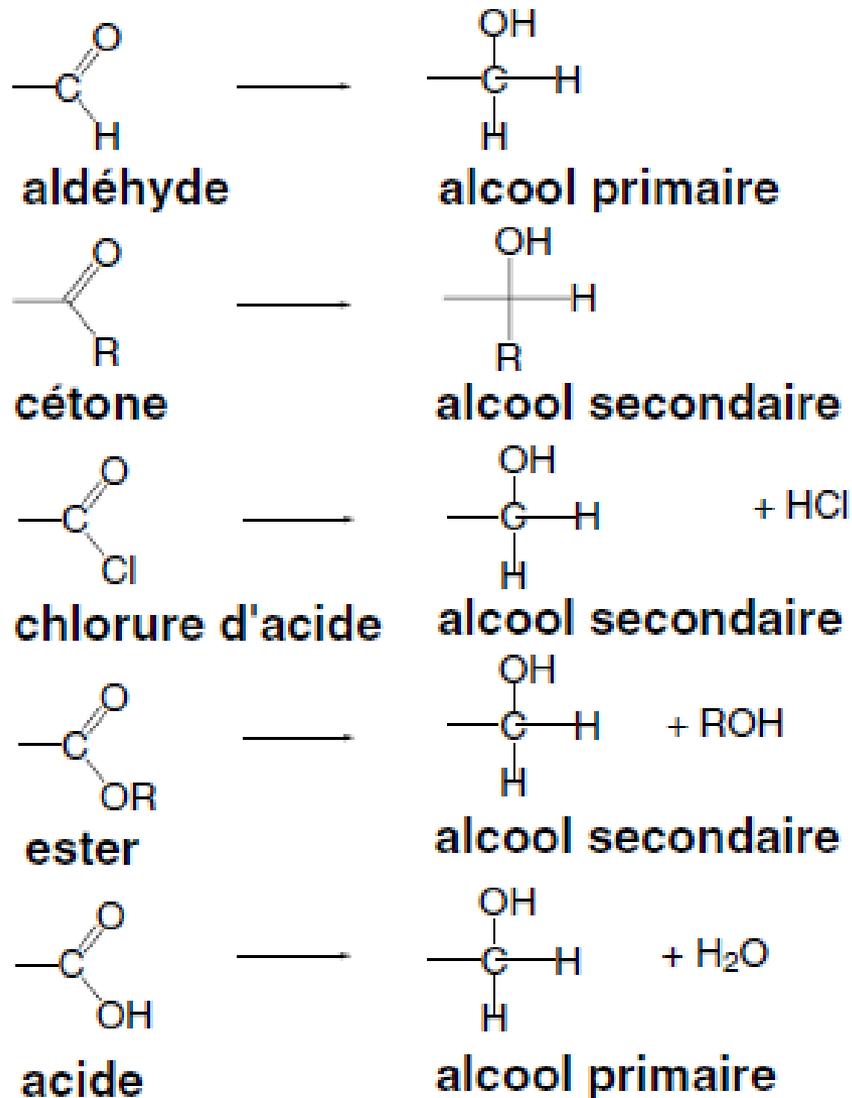
- $\text{LiAlH}_4$  réagit violemment avec l'eau ou les alcools. Il est donc plus difficile à manipuler que  $\text{NaBH}_4$  qui lui ne réagit que très lentement.



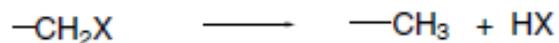
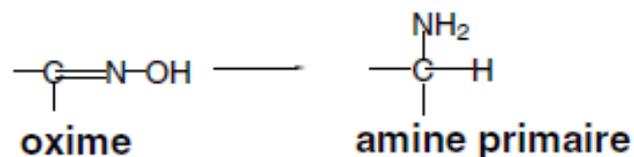
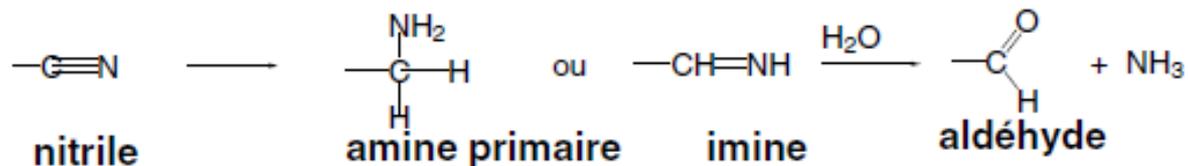
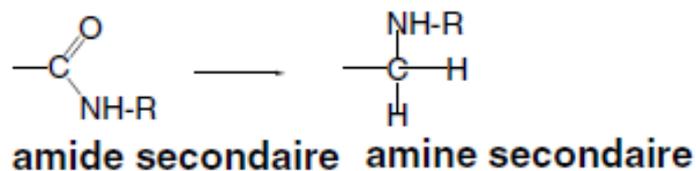
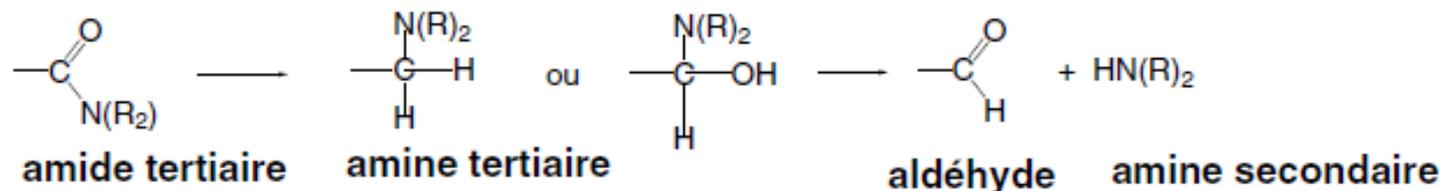
- C'est possible d'utiliser chacun des hydrures présents sur la molécule.



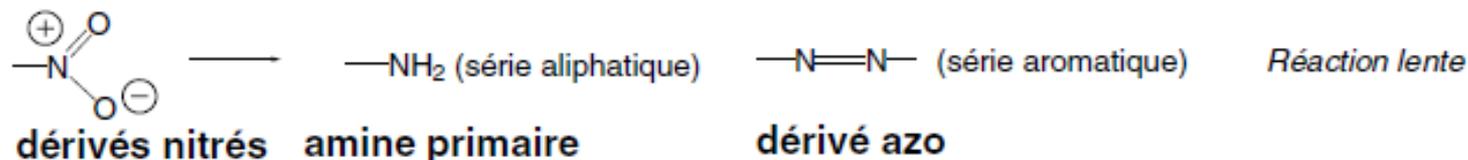
## IV.23. Réactivité des $\text{LiAlH}_4$ et $\text{NaBH}_4$



## IV.23. Réactivité des $\text{LiAlH}_4$ et $\text{NaBH}_4$

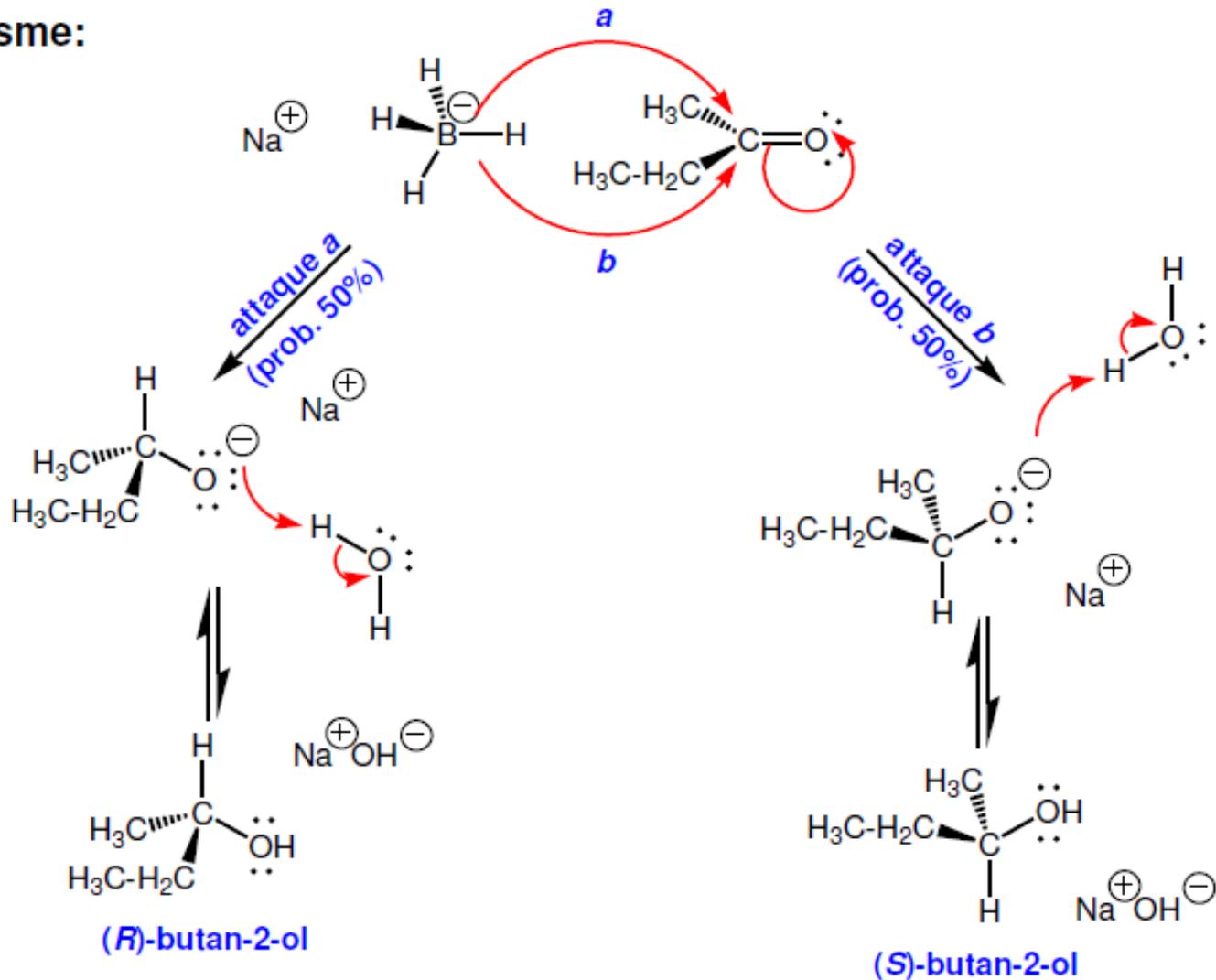


halogéno alcane      alcane

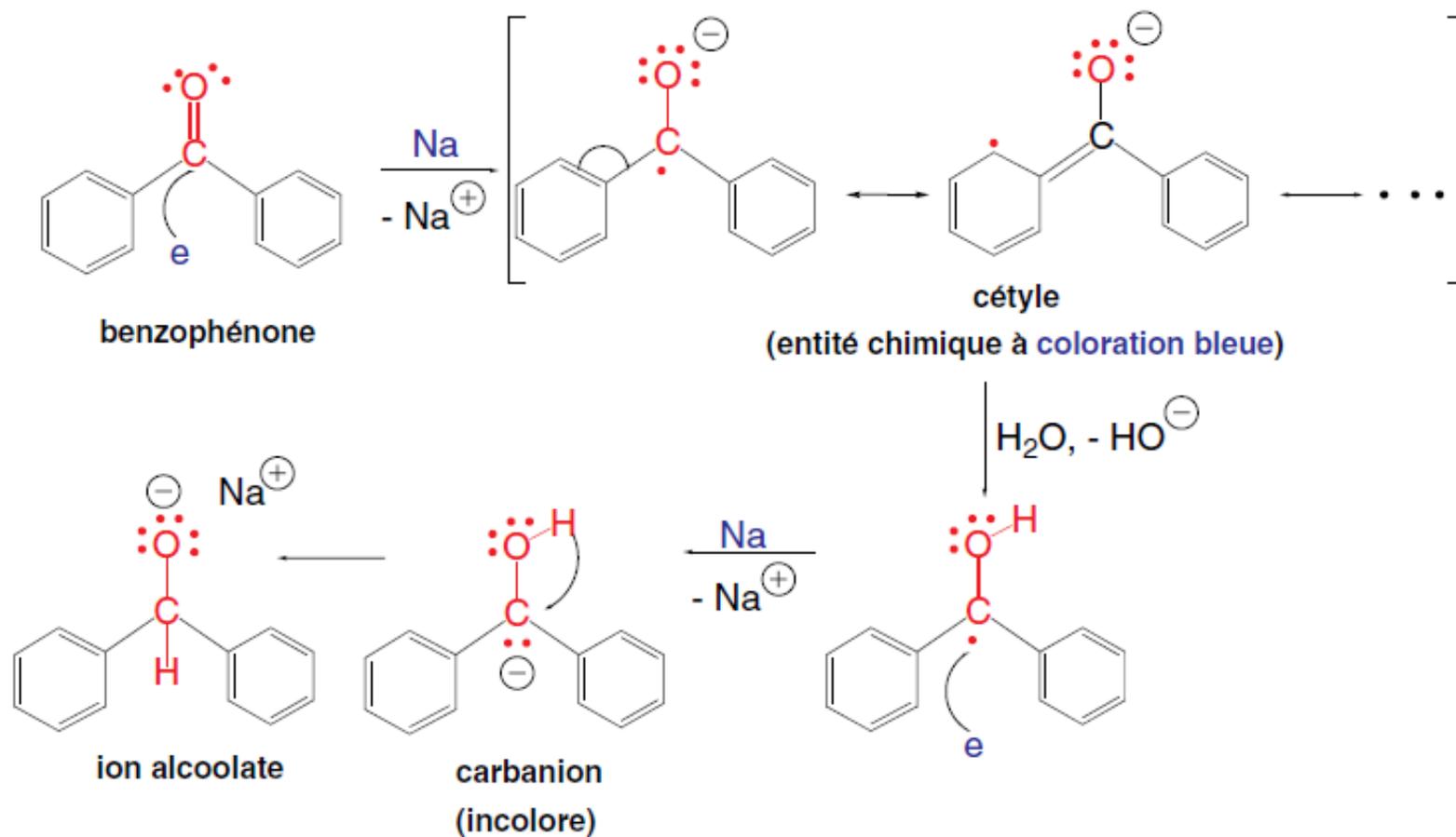


## IV.24. RÉACTIONS DE RÉDUCTION DES ALDÉHYDES ET DES CÉTONES

- Mécanisme:

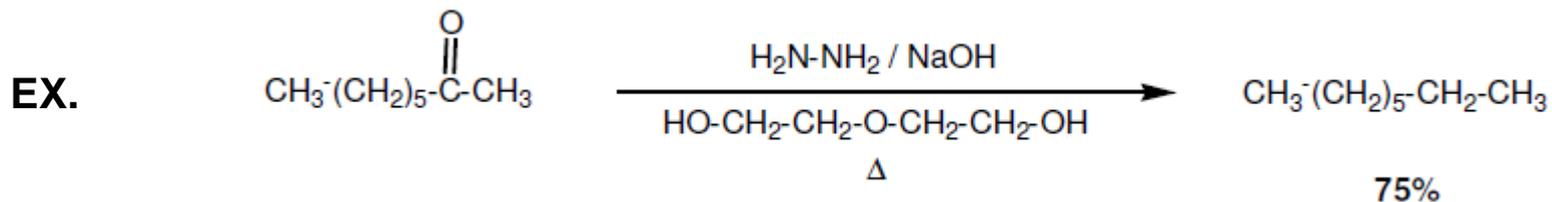


## IV.25. Transfert direct d'un électron d'un métal

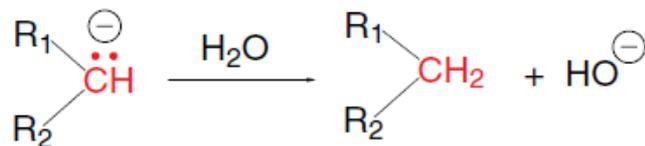
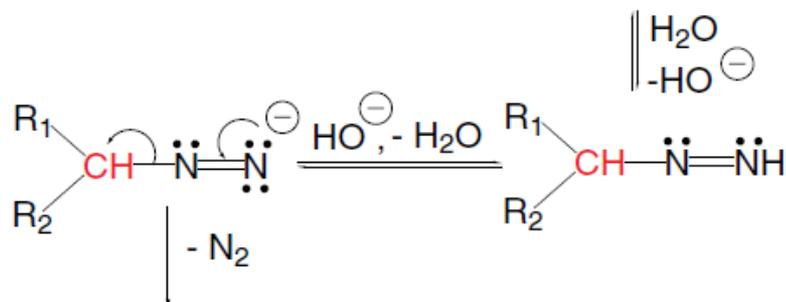
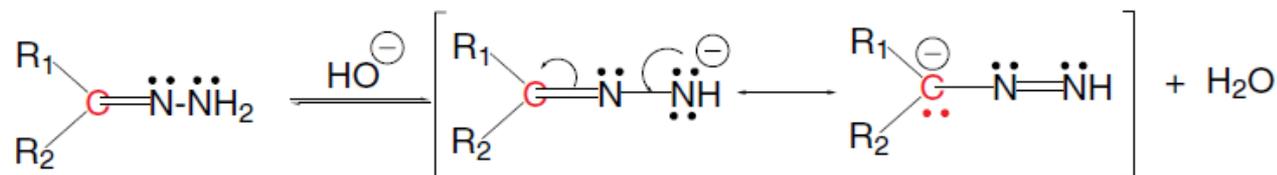
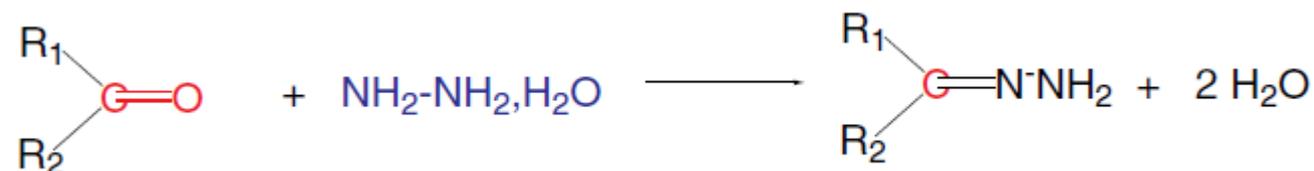


## IV.26. • Réduction de Wolff-Kishner:

La première de ces méthodes est la réduction de Wolff-Kishner, basée sur la décomposition des hydrazones en milieu basique protique.

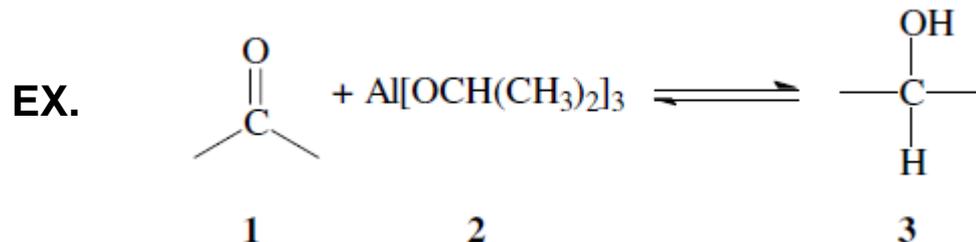


Mécanisme:

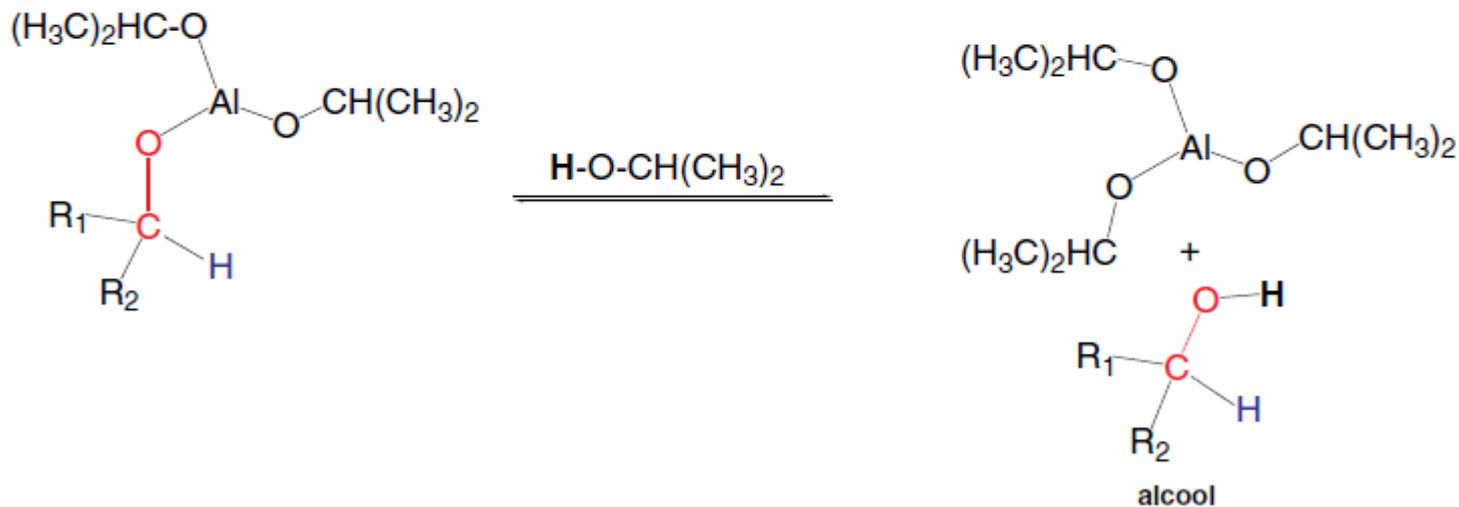
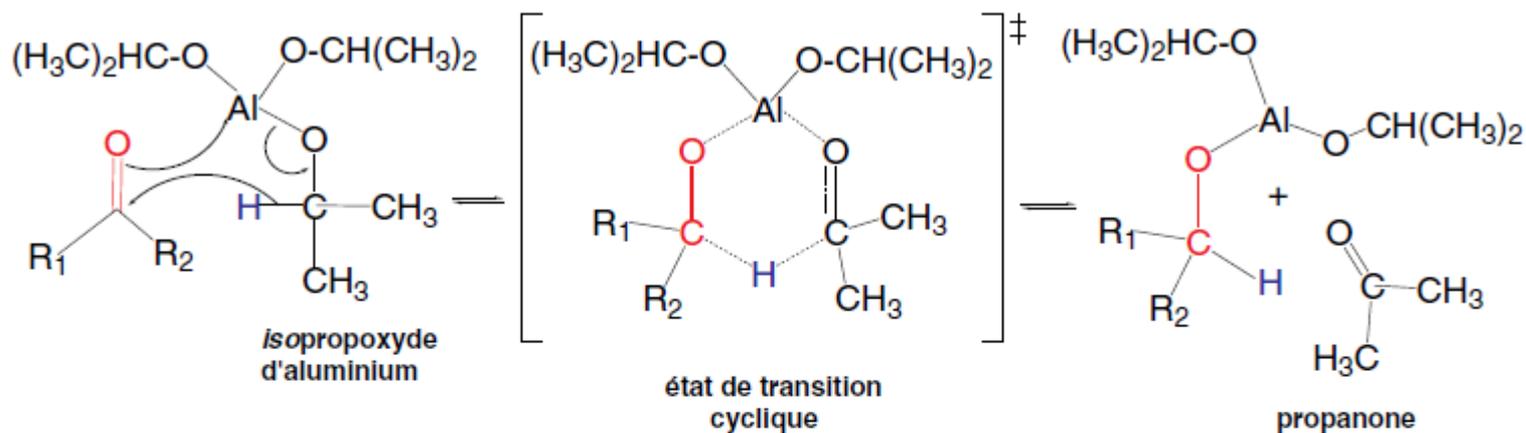


## IV.27. Méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley :

### l'isopropoxyde d'aluminium dans l'alcool isopropyliques en excès

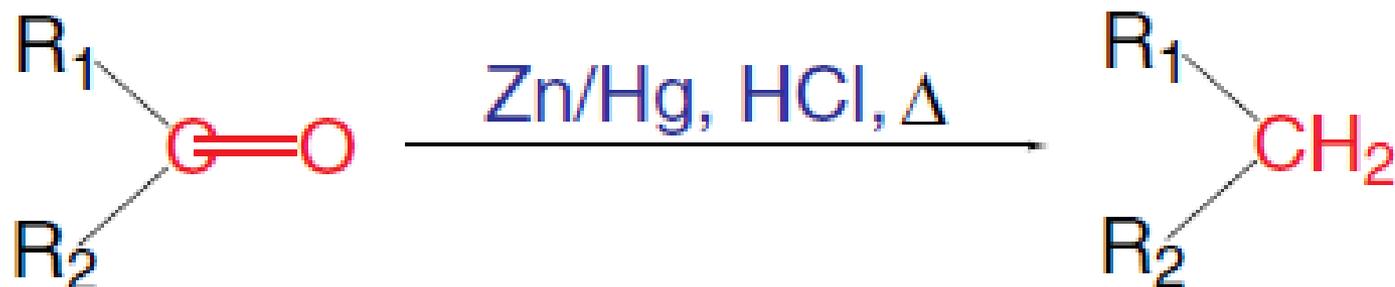


**Mécanisme:**



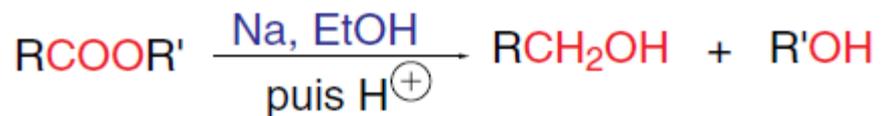
## IV.28. Réaction de Clemmensen

### Réduction des cétones et des aldéhydes

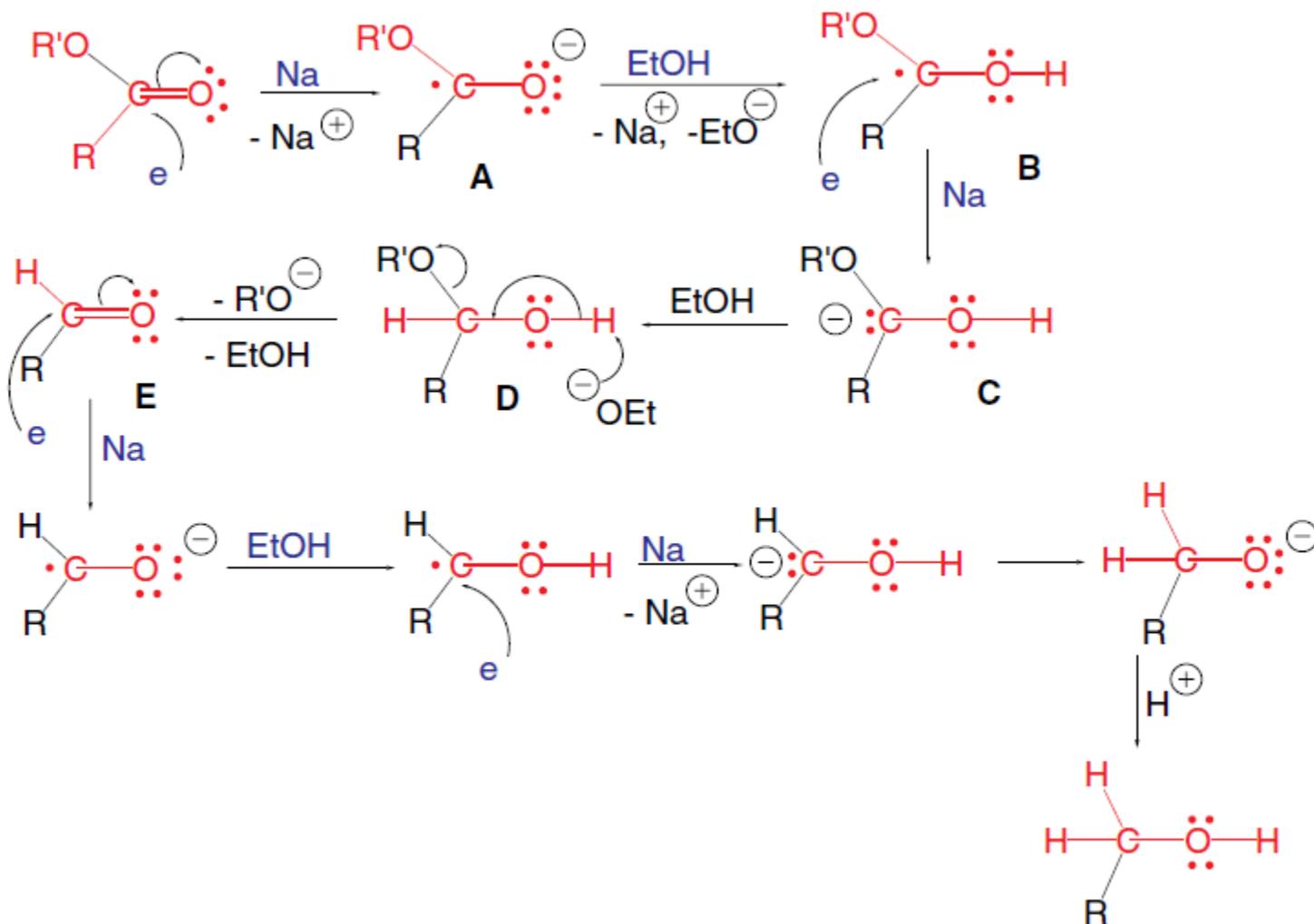


La réaction de *Clemmensen* (1913) permet la réduction du groupe carbonyle des cétones, et plus rarement des aldéhydes, par action de zinc amalgamé (Zn / Hg) et de l'acide chlorhydrique, par chauffage. L'utilisation de zinc amalgamé est préférée à celle du zinc pur car elle diminue les réactions secondaires liées à la formation d'hydrogène à partir de zinc et d'acide dilué.

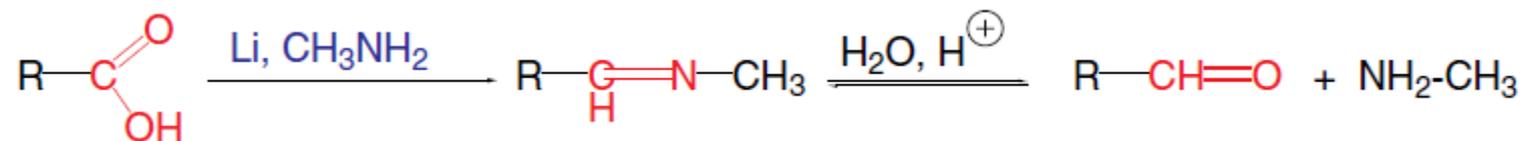
## IV. 29. Réduction des Esters



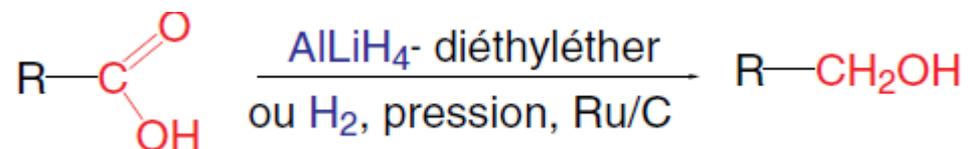
Mécanisme:



## IV.30. Réduction des Acides



L'action du lithium dans la méthylamine fournit avec les acides carboxyliques de faibles masses, une imine, qui, par hydrolyse, libère l'aldéhyde.

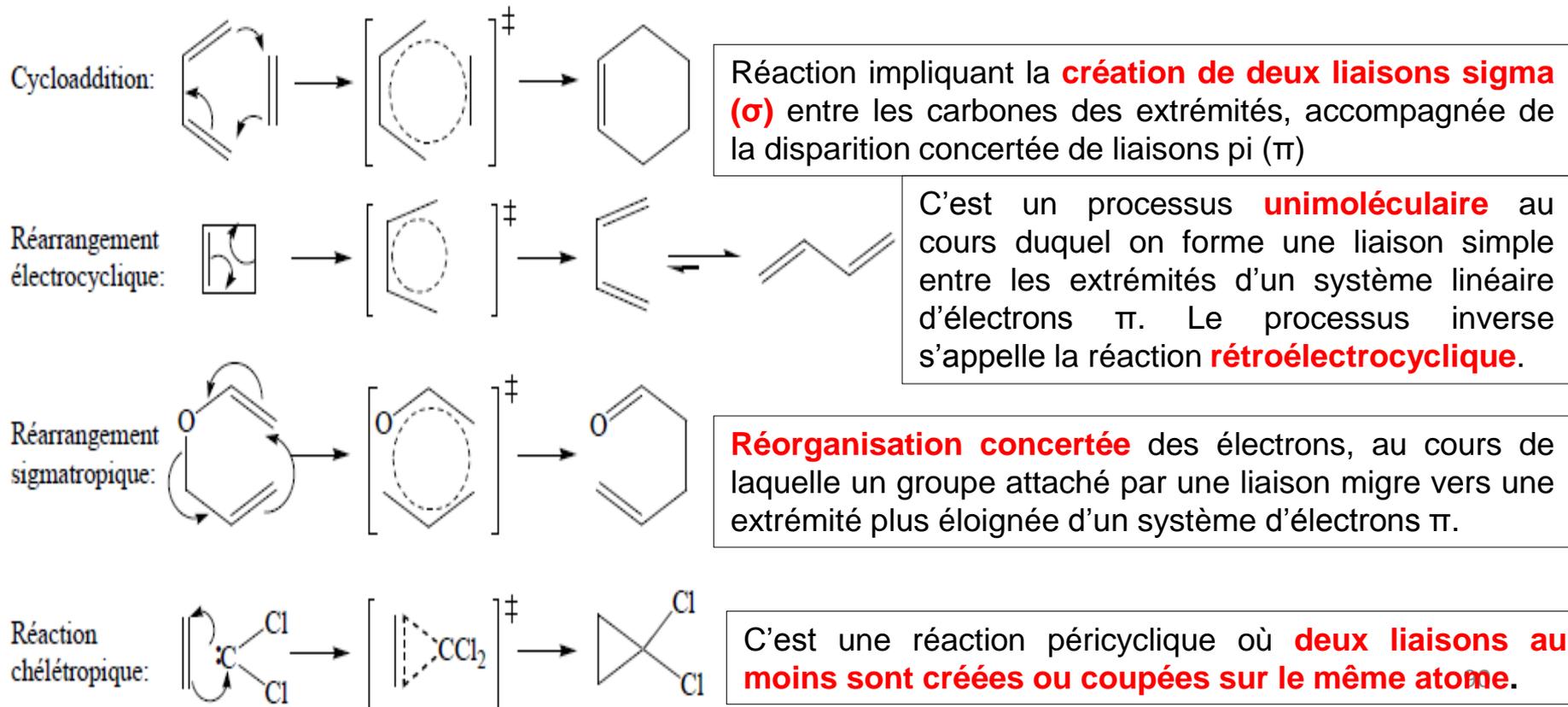


Les acides sont réduits en alcools à 25 °C par  $\text{AlLiH}_4$  dans le diéthyléther, et parfois dans le THF, ou par l'hydrogénation catalytique en présence de ruthénium / carbone.

# V. Réactions péricycliques

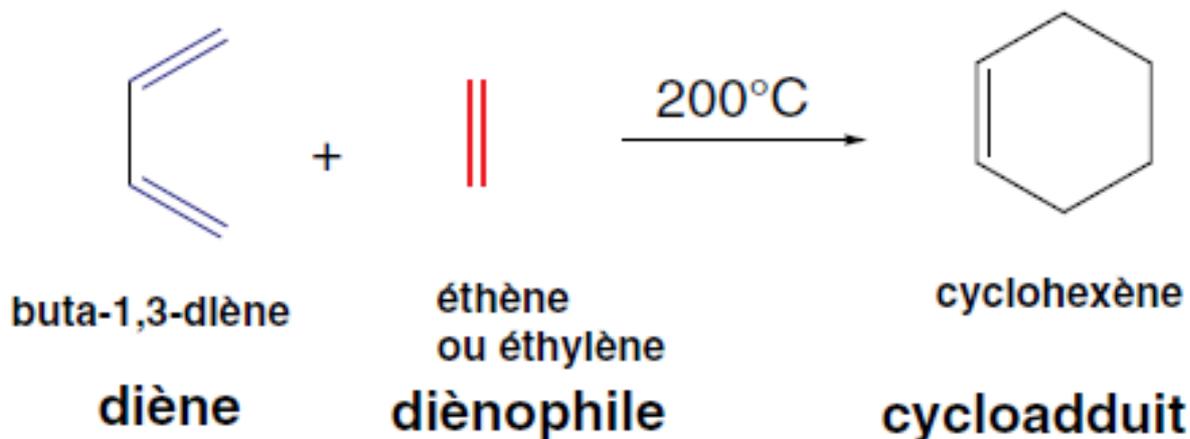
## V.1. Définition:

Une réaction **péricyclique** est une réaction dans la quelle une réorganisation concertée des liaisons passe par un ensemble cyclique d'atomes (comprenant souvent six atomes) liés en permanence. C'est une réaction **concertée** où l'état de transition est «**cyclique**» et sans séparation de charges impliquant que **des liaisons se forment et se brisent en même temps** en donnant un «cycle». Étant concertées, ces réactions sont le plus souvent **stéréospécifiques**, d'où leur importance en synthèse.



## V.2. Réaction de *Diels-Alder* (cycloaddition [4 + 2])

Les cycloadditions sont habituellement caractérisées par le nombre d'électrons impliqués pour chacun des réactifs, indiqués entre crochets [p+q]. **La réaction de *Diels-Alder*** est une réaction de cyclo-addition [4+2]



La réaction de *Diels-Alder* (1928) est une cycloaddition [4 + 2] qui conduit à la formation d'un composé cyclique appelé cycloadduit. Elle s'effectue, sans catalyseur, par chauffage, à sec ou dans un solvant non polaire comme le benzène, entre un composé diénique (qui intervient par 4 électrons  $\pi$ ) qui peut être un simple diène conjugué (1,3), un composé polyénique conjugué, un ényne (C=C-C $\equiv$ C) ou un diyne (C $\equiv$ C-C $\equiv$ C), et un composé éthylénique ou acétylénique appelé diénophile (qui intervient par 2 électrons  $\pi$ )

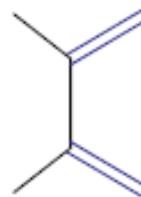
## Diènes classiques



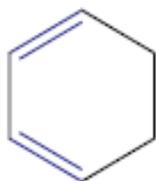
buta-1,3-diène



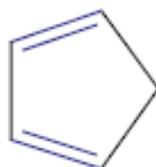
*trans,trans*-hexa-2,4-diène



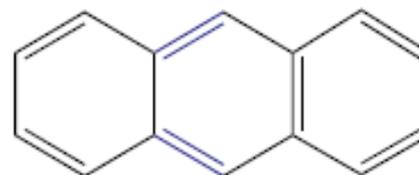
2,3-diméthylbuta-1,3-diène



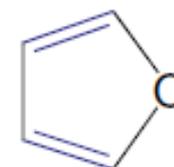
cyclohexa-1,3-diène



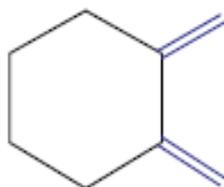
cyclopenta-1,3-diène



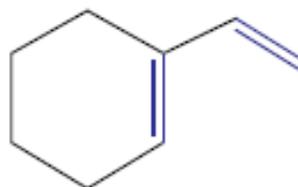
anthracène



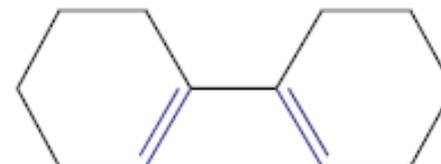
furane



1,2-diméthylèncyclohexane

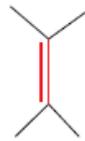


1-vinyl-cyclohexène



bicyclohexyl-1,1'-diène

## Quelques diénophiles classiques



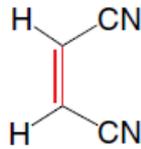
éthylène

peu actif remplacé par

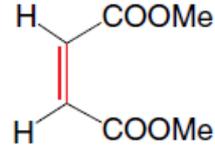


phényl vinyl sulfone

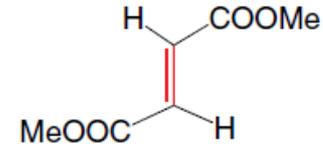
(PhSO est retiré sous forme de PhSOH par action de Na/Hg après formation de l'adduit)



*cis*-1,2-dicyanoéthylène



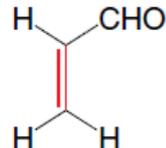
*cis*-but-2-èneedioate de méthyle  
ou maléate de méthyle



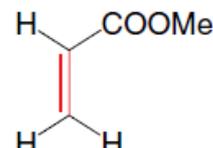
*trans*-but-2-èneedioate de méthyle  
ou fumarate de méthyle



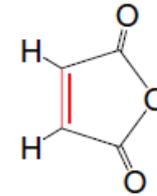
tétracyanoéthylène



propenal  
ou acroléine



propénoate de méthyle  
ou acrylate de méthyle



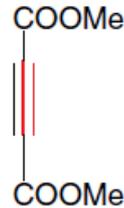
anhydride maléique



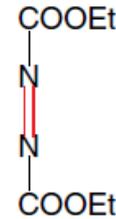
acétylène  
(faible diénophile)



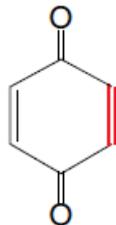
propiolate  
de méthyle



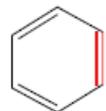
butynedioate de méthyle  
ou acétylènedicarboxylate  
de méthyle



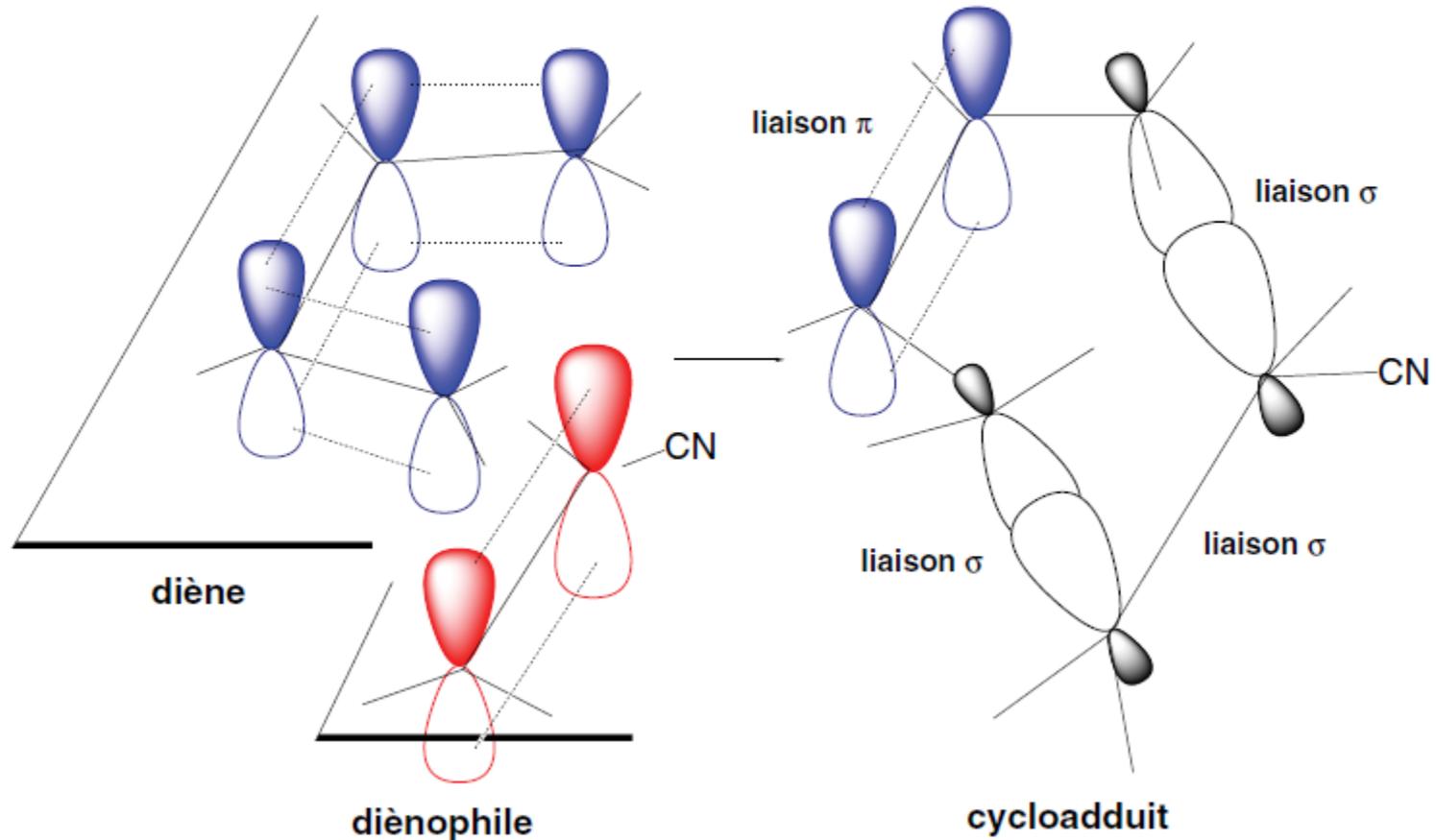
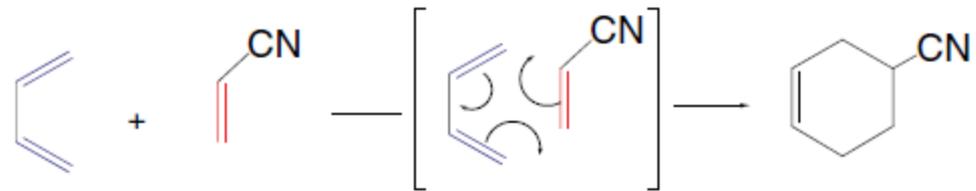
azodicarboxylate  
d'éthyle



quinone

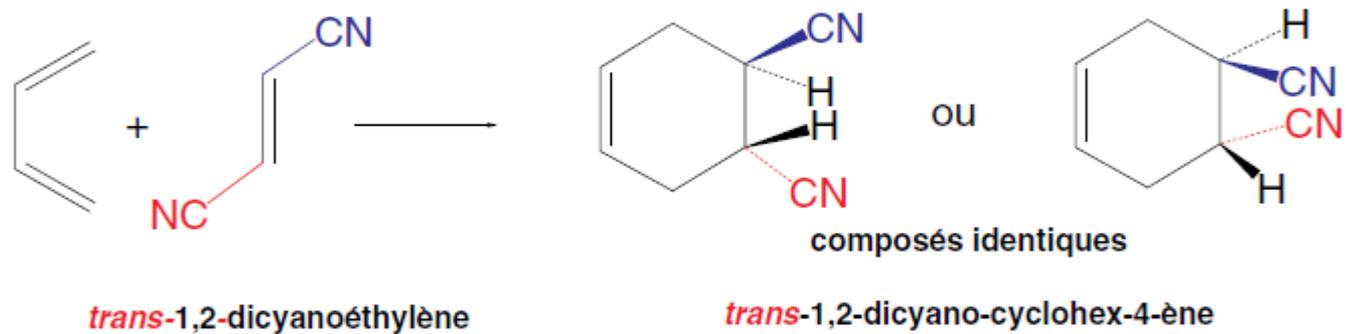
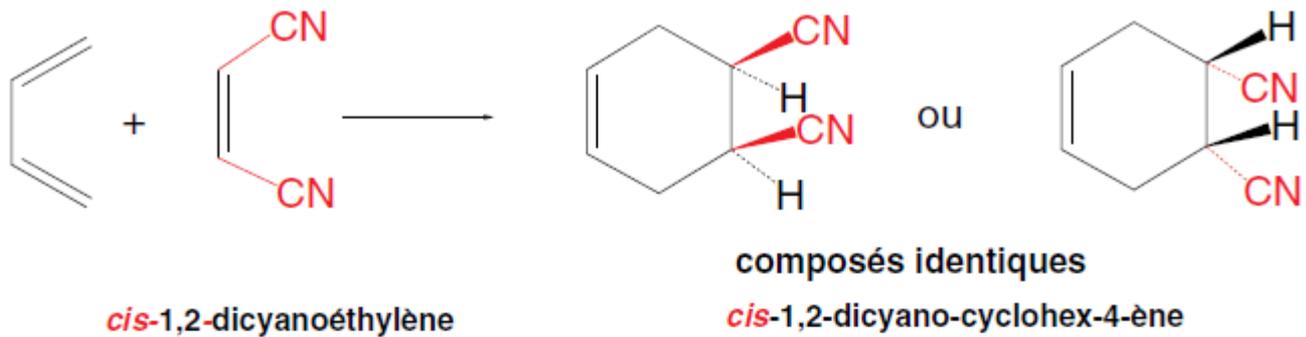


benzyne  
préparé *in situ*

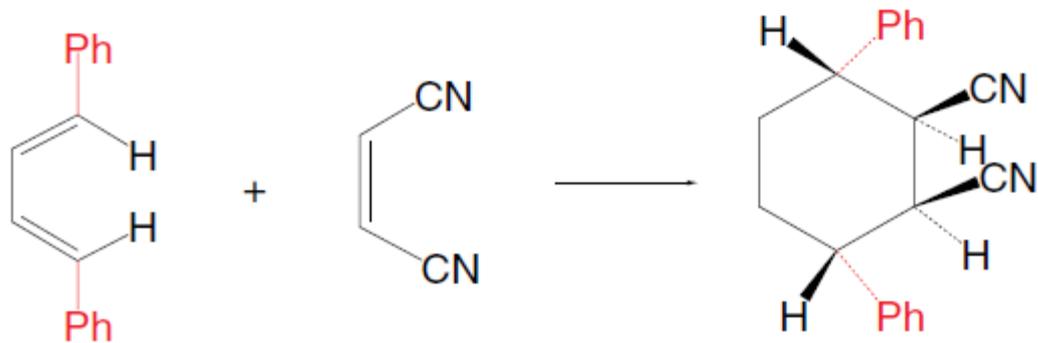


La réaction de *Diels-Alder* est une réaction concertée. La formation de nouvelles liaisons avec création d'un cycle se fait en une seule étape. L'état de transition peut être représenté par des flèches montrant le mouvement électronique impliqué.

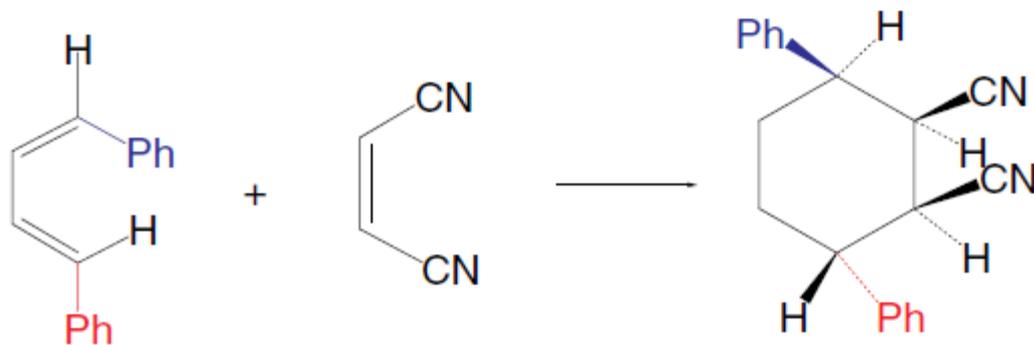
### V.3. La stéréochimie du diènophile est conservée dans DA



## V.5. La stéréochimie du diène est conservée dans le cycloadduit (DA).

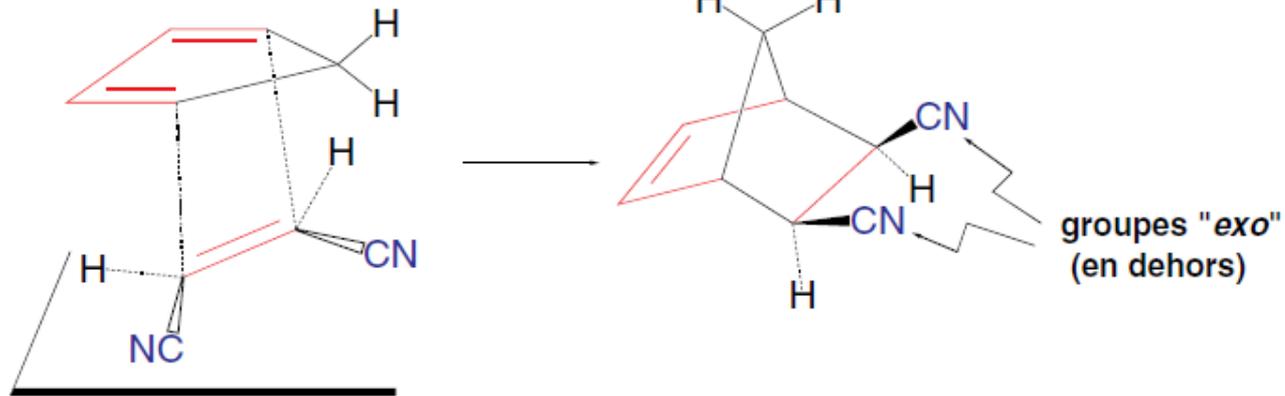


*cis-cis*-1,2-dicyano-3,6-diphényl-cyclohexane

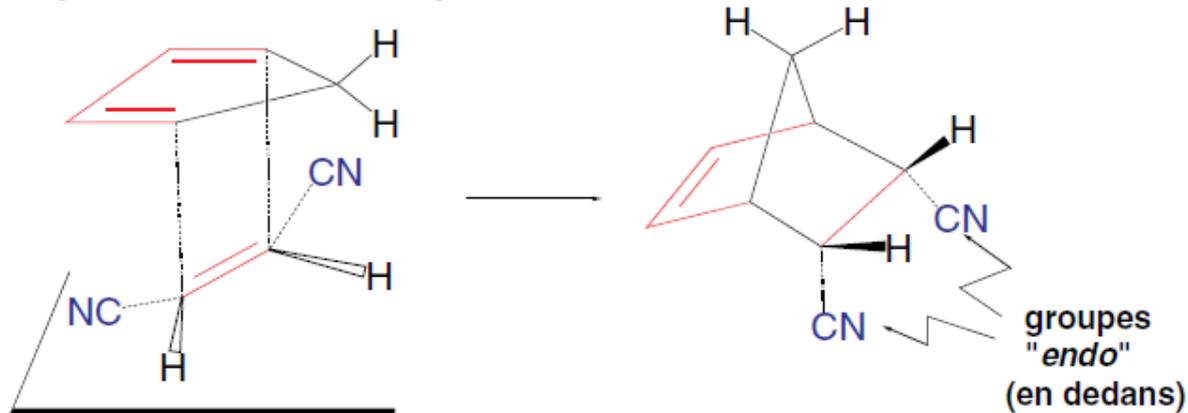


*cis-trans*-1,2-dicyano-3,6-diphényl-cyclohexane

### cycloaddition "exo"



### cycloaddition "endo" prédominante

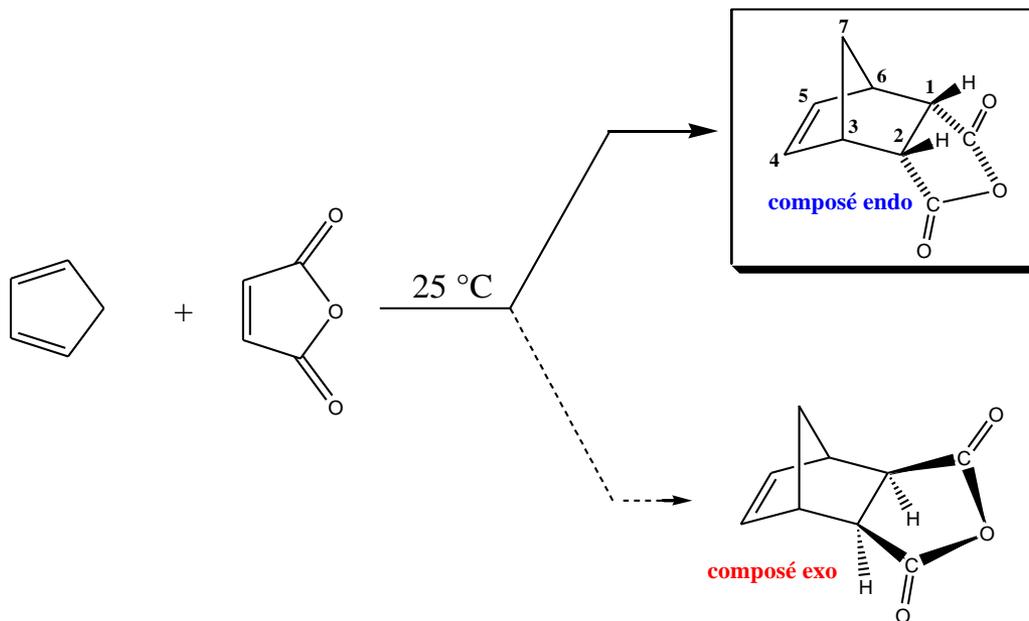


Lorsque le diène est un composé cyclique, comme le cyclopentadiène, et que l'éthylénique est dissymétrique, deux types de composés peuvent être formés : si le groupe le plus volumineux du diénophile se trouve sous le diène, l'addition est « *endo* », dans le cas contraire, l'addition est « *exo* ». Dans la majorité des cas c'est le composé « *endo* » (du grec, en dedans) qui est obtenu, mais il est possible dans certains cas que le composé « *exo* » (du grec, en dehors) soit aussi présent.

## **Stéréosélectivité : « règle de l'endo »**

### **Résultats expérimentaux.**

La réaction de Diels-Alder entre l'anhydride maléique et le cyclopentadiène peut à priori conduire à deux composés d'addition diastéréoisomères, dénommés **endo** et **exo** selon les positions relatives des deux ponts les plus grands, respectivement dans le même demi-espace ou non par rapport au plus petit pont, matérialisé ici par l'atome de carbone 7.



L'expérience montre que, sous contrôle cinétique, l'un des composés est souvent très majoritairement obtenu : le produit endo, à savoir celui pour lequel les nouveaux substituants sont du côté opposé au plus petit pont. C'est une observation pratiquement systématique dite « règle de l'endo ».

**N.B.** : Dans des conditions de contrôle thermodynamique, où la stabilité du produit obtenu est le critère décisif, c'est le produit exo qui est majoritaire car il est plus stable que le composé endo.

## Interprétation orbitalaire.

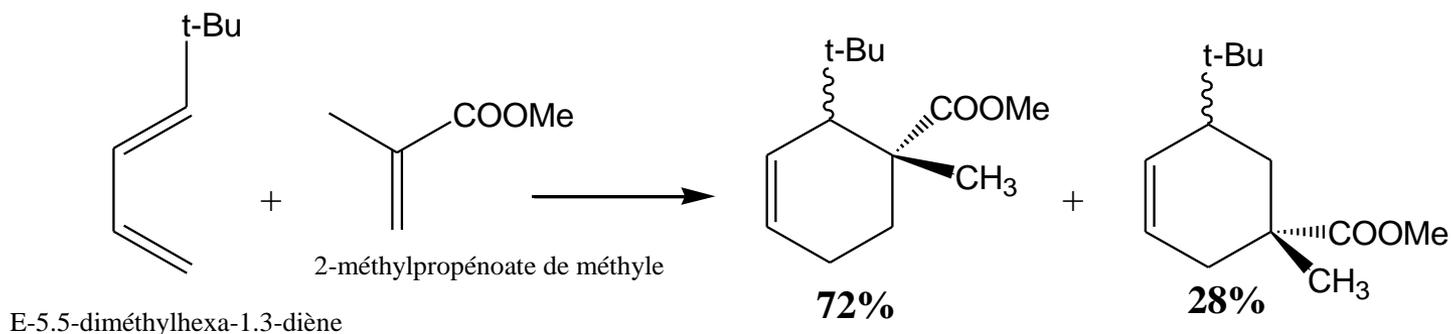
La seule méthode qui permette d'expliquer simplement que le produit le plus vite formé soit le moins stable est ici la méthode des orbitales frontières.

## Régiosélectivité :

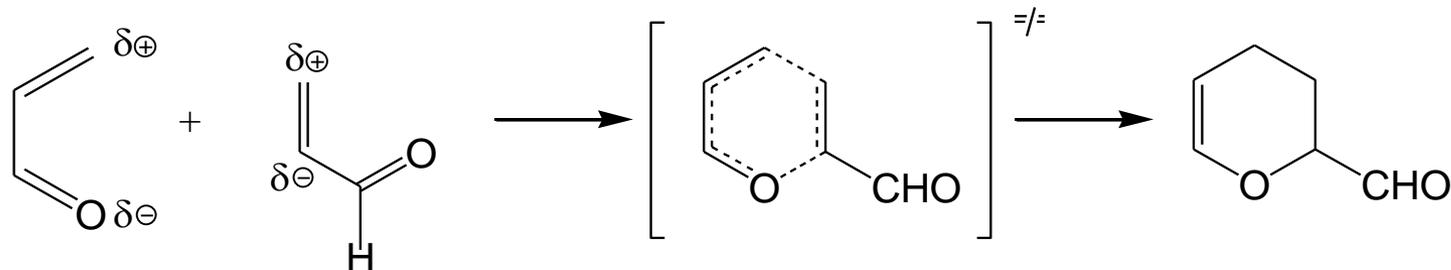
Le problème se pose lorsqu'un diène substitué réagit avec un diénophile non symétrique.

## Résultats expérimentaux.

- Les résultats montrent qu'un contrôle stérique est inopérant, puisque la réaction menée avec un diène substitué en position 1 conduit en général au cyclohexène-3,4-disubstitué, où la gêne stérique est la plus importante dans l'état de transition (orientation de type ortho).



- De même, un contrôle de charge ne peut expliquer que la dimérisation du propéanal conduise au composé où les atomes de même charge se sont raccordées.

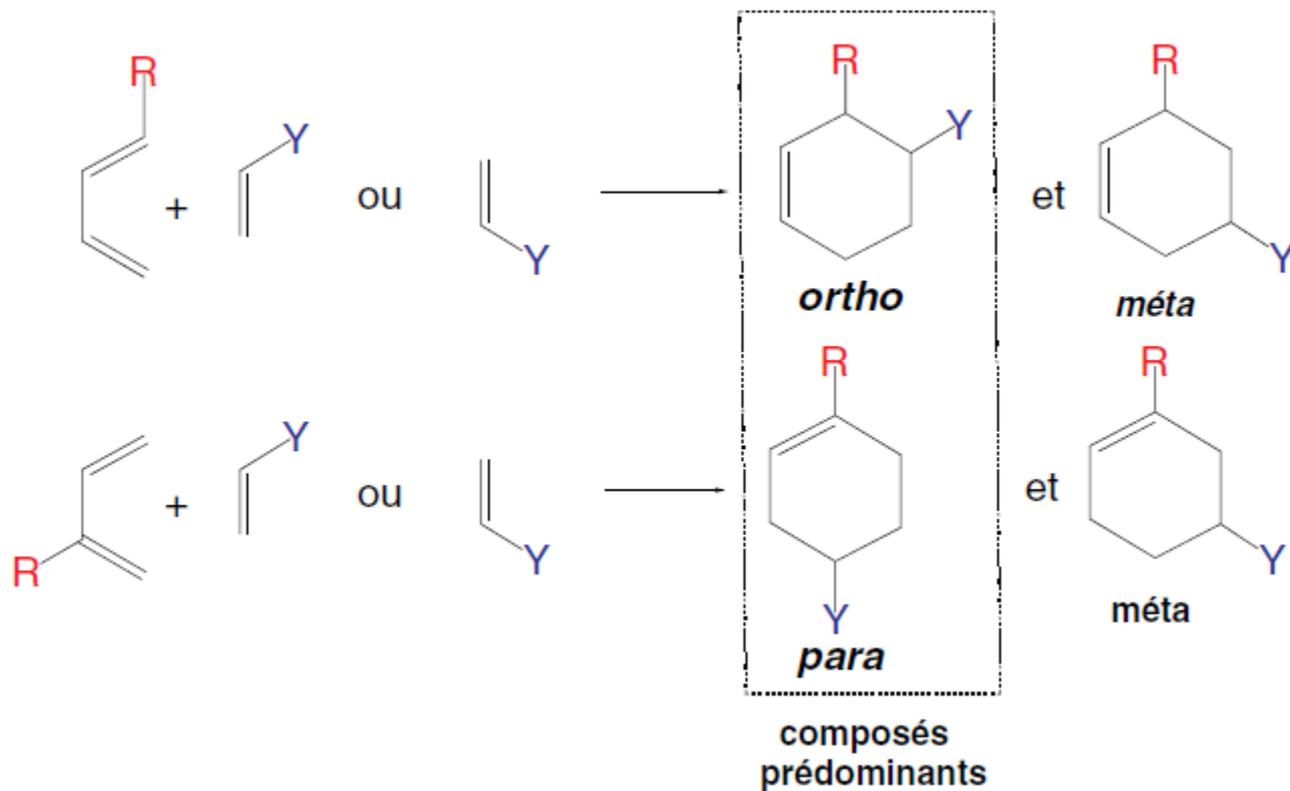


### Dimérisation du propéanal

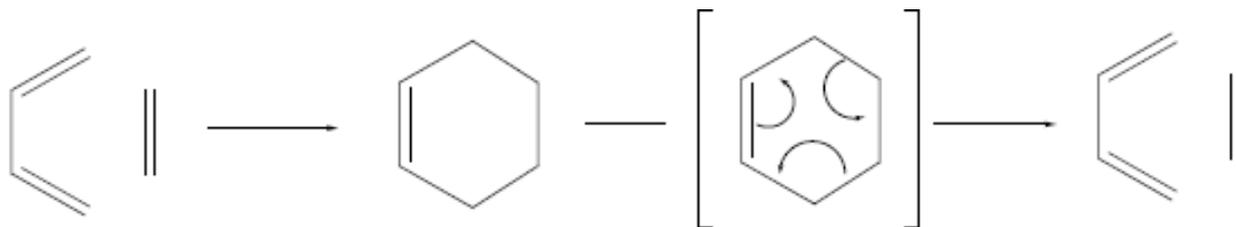
- Enfin, quel que soit le diène substitué en position 2, riche ou pauvre en électrons, le produit majoritaire est toujours le cyclohexène-1,4-disubstitué.

### Interprétation orbitale simplifiée :

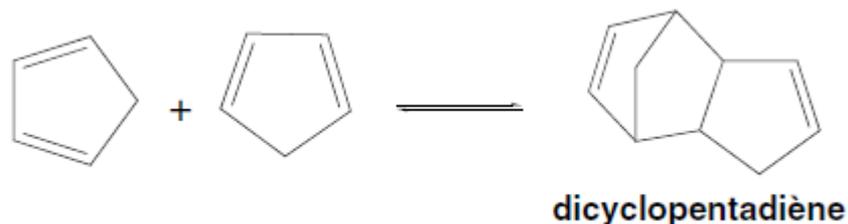
Pour expliquer qualitativement cette régiosélectivité particulière, nous pouvons imaginer que la formation des liaisons n'est peut être pas tout à fait synchrone et que, si l'une des liaisons est déjà bien développée dans l'état de transition, la structure du produit est déterminée. En 1<sup>ère</sup> approximation, la liaison la plus vite formée va être celle qui correspond au meilleur recouvrement, obtenu entre les atomes pour lesquels les coefficients des orbitales frontières mises en jeu seront les plus élevés.



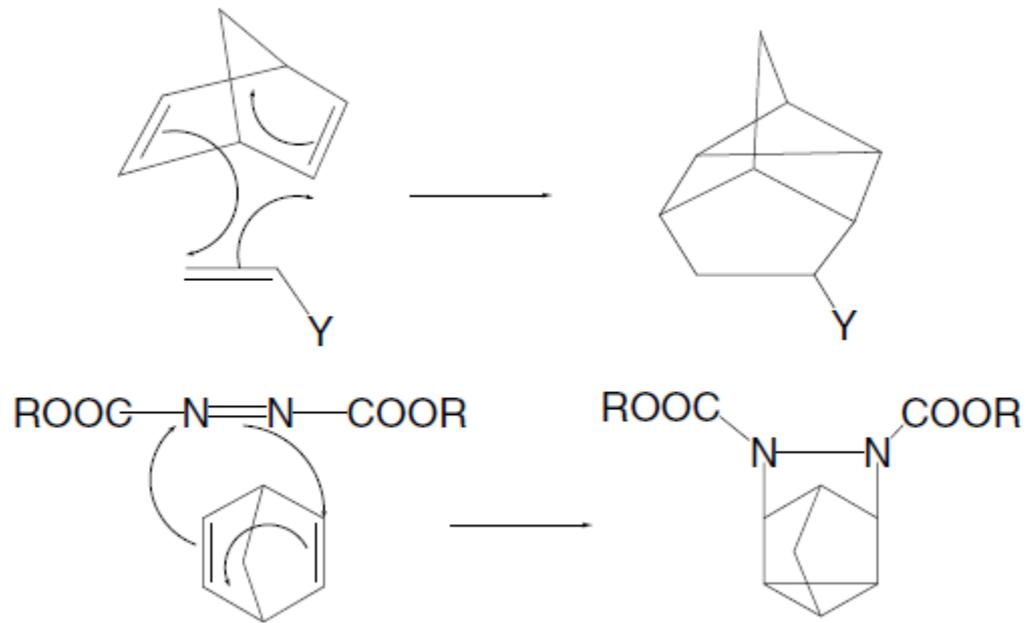
Pour des raisons d'interactions d'orbitales entre doubles liaisons et groupes substituants, on remarque une régiosélectivité. Les composés *ortho* et *para* sont prédominants par rapport aux composés *mé*ta. Avec le nitroéthylène ( $Y = NO_2$ ), il n'y a pas de composé *mé*ta. Le retrait du groupe nitro dans le cycloadduit est utilisé pour obtenir des réactions de cycloadditions de ce type, régiosélectives.



La plupart des réactions de cycloadditions sont réversibles. C'est aussi le cas de la réaction de *Diels-Alder*. La réaction inverse est appelée simplement réaction de **rétro Diels-Alder** ou *dégradation rétro-diènique*. Elle s'effectue par chauffage de l'adduit mais peut conduire, dans certains cas, à des diènes ou diénophiles différents de ceux à l'origine de l'adduit.



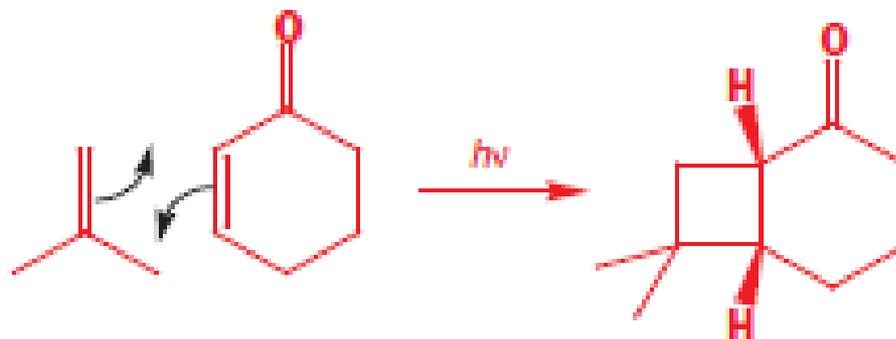
On appelle réactions **auto Diels-Alder** les réactions de cycloaddition [2 + 4] qui s'effectuent entre composés diéniques de même nature. Le cyclopentadiène réagit sur lui-même pour former le dicyclopentadiène, un composé tricyclique stable à température ordinaire (c'est ainsi qu'il est stocké) et qui, par chauffage, libère le cyclopentadiène.



On appelle réactions **homo Diels-Alder**, des réactions très spécifiques qui font intervenir un diène non conjugué et un dièneophile

## V.6. Réaction de cycloaddition [2+2]

Réaction photochimique

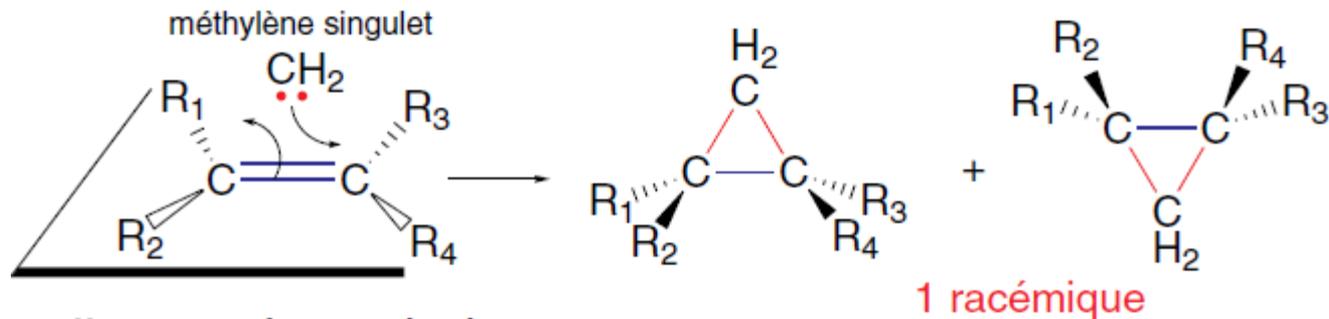


Réaction thermique

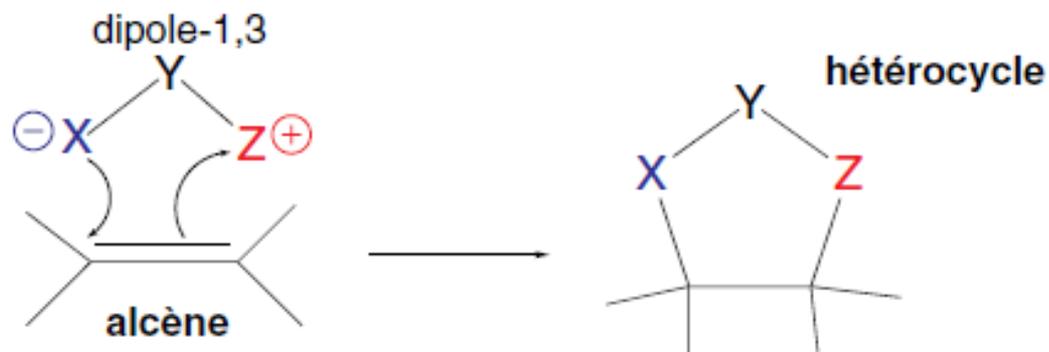


## V.7. Cyclopropanation par les carbènes

**Carbène:** Lorsqu'un carbone est substitué seulement par deux hydrogènes (carbène nommé méthylène), ou par deux groupes, y compris des halogènes, qu'il est neutre, et possède deux électrons non liants.

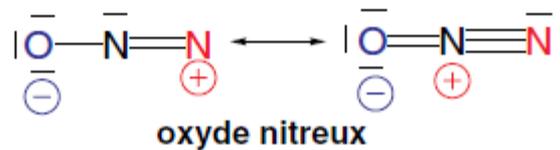
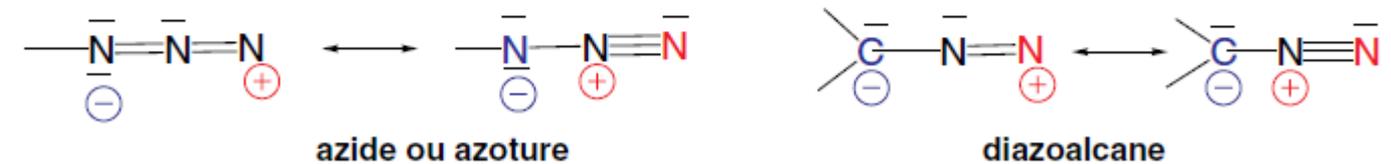
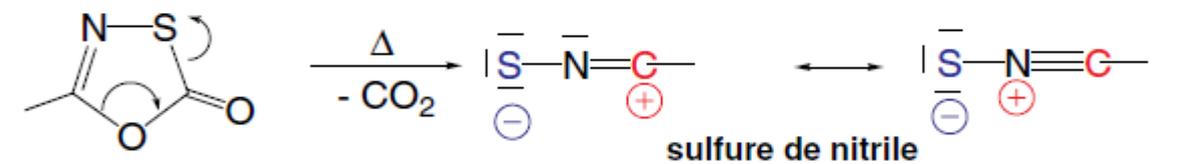
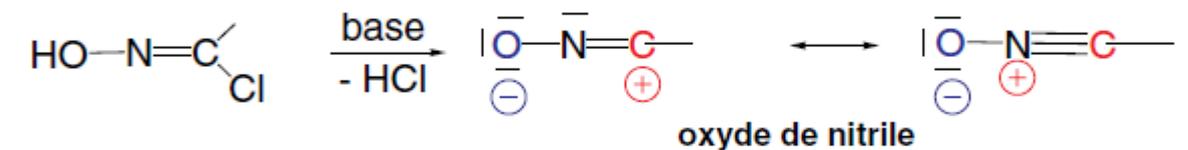
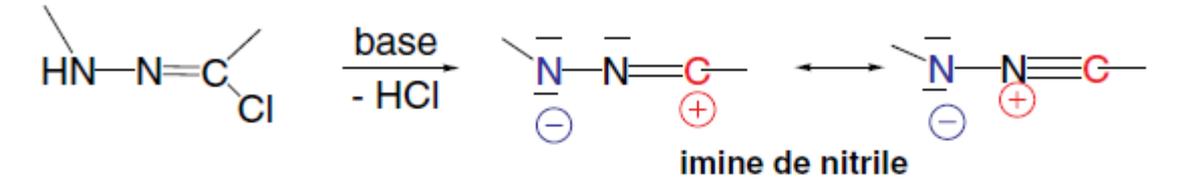
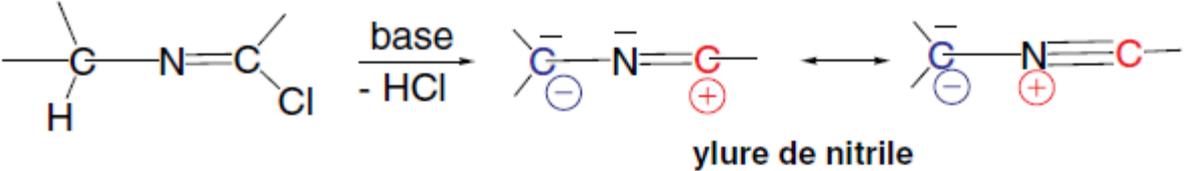
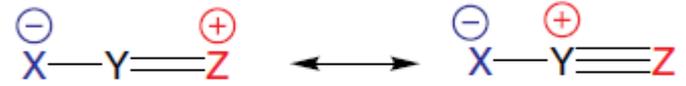


## V.8. Réaction de cycloadditions 1,3 dipolaire

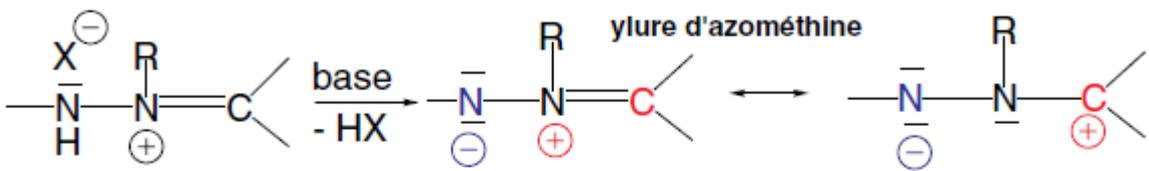
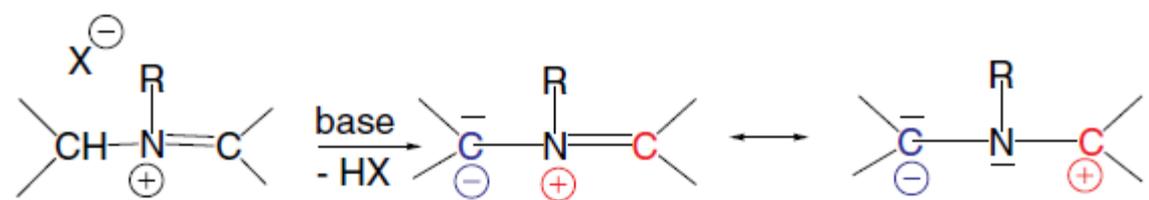
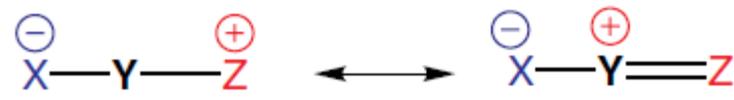


De nombreux hétérocycles pentagonaux, donc constitués d'atomes de carbones et d'autres éléments comme l'oxygène, l'azote, le soufre, sont préparés par des réactions dites de cycloaddition [2 + 3] qui font intervenir d'une part, un alcène (et parfois d'autres doubles liaisons) ou un alcyne (ou un nitrile), appelé dipolarophile, et d'autre part, des composés ou entités chimiques mésomères le plus souvent instables, libérées *in situ* et appelées **dipoles-1,3**.

# Les dipoles-1,3 de type 1 ont les caractéristiques suivantes



# Les dipoles-1,3 de type 2 ont les caractéristiques suivantes



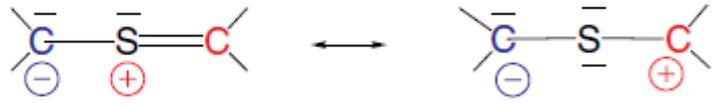
imine d'azométhine

à partir d'hétérocycles



ylure de carbonyle

à partir d'hétérocycles

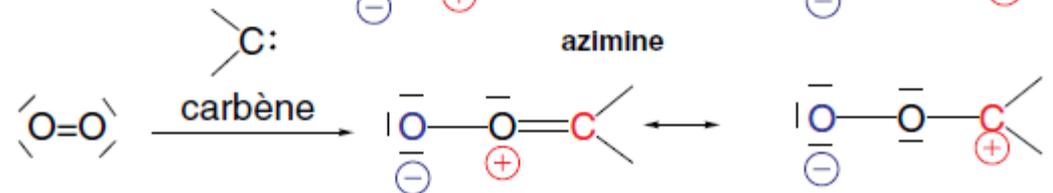


ylure de thiocarbonyle

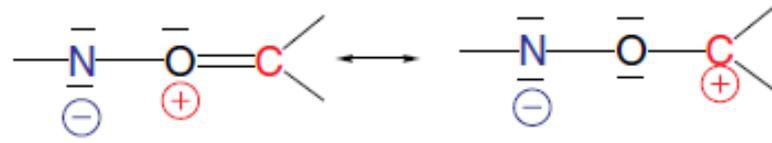
à partir d'hétérocycles



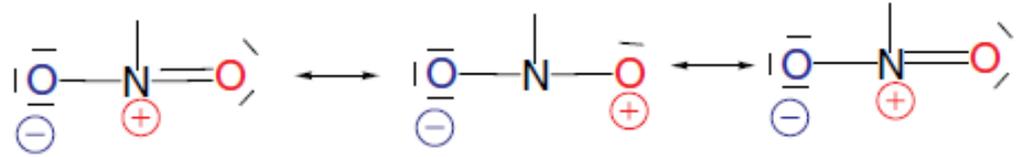
azimine



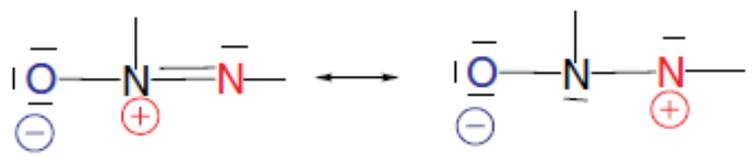
oxyde de carbonyle



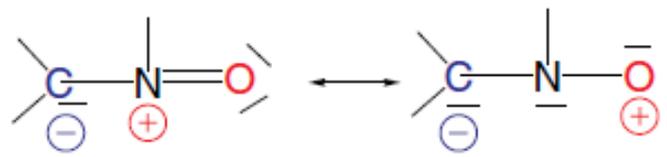
carbonyl imine



groupe nitro



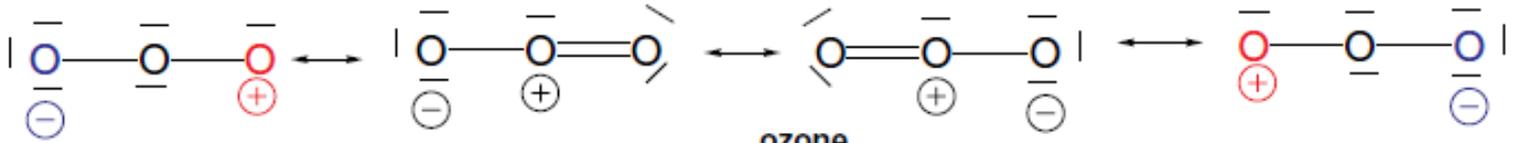
groupe azoxy



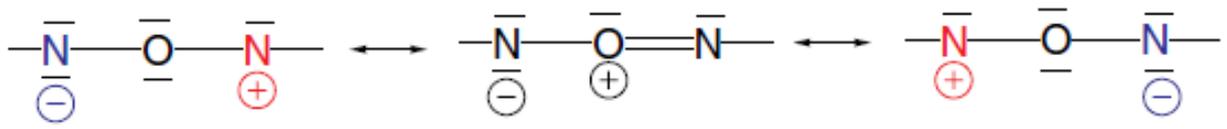
nitrone



nitroso oxyde

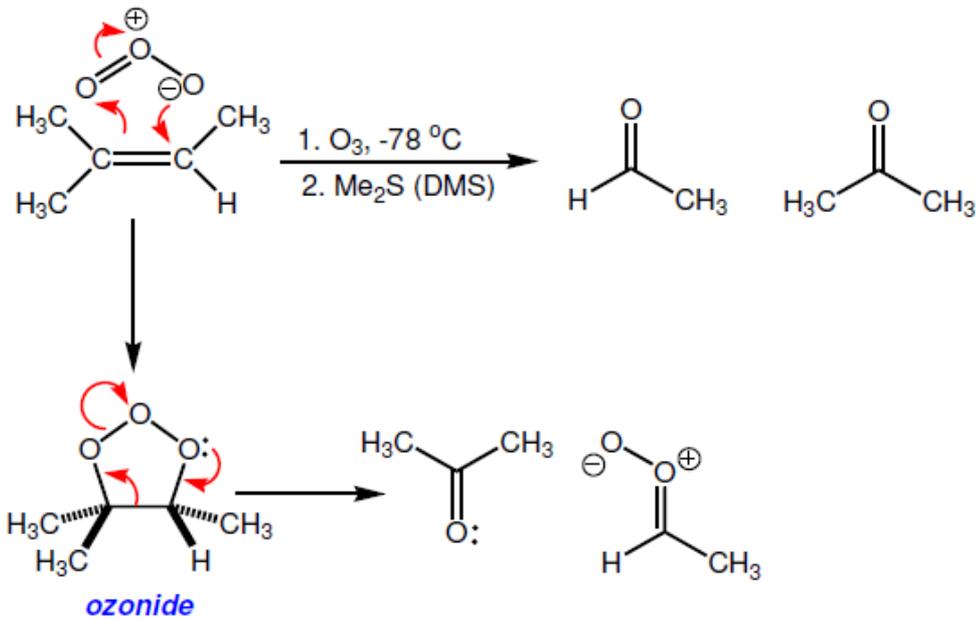


ozone

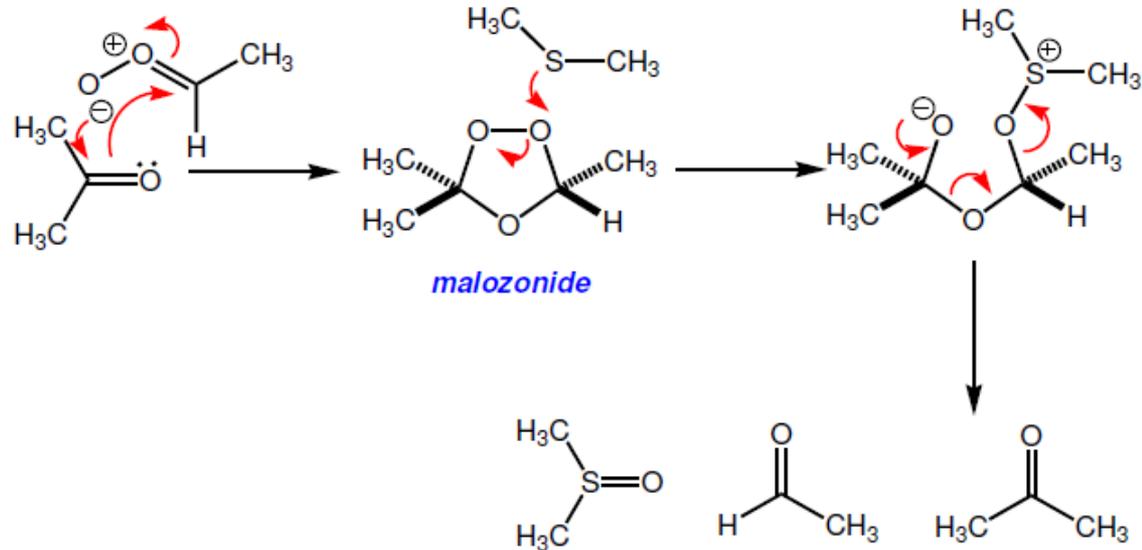


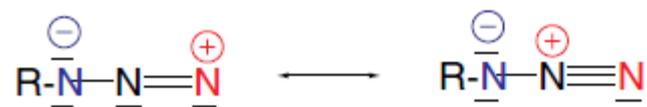
nitroso imine

• Mécanisme d'ozonolyse des alcènes:

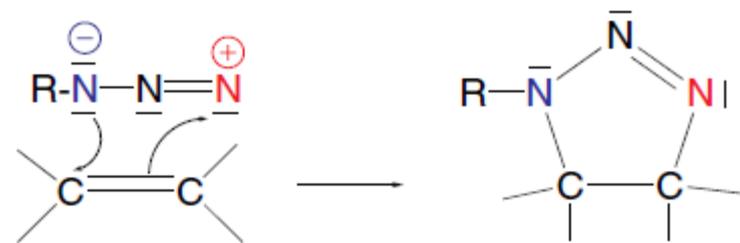


L'addition de l'ozone sur un alcène est une cycloaddition [2 + 3] qui conduit à un molozonide. Ce composé se réarrange pour fournir l'ozonide dans lequel la liaison entre atomes de carbones est rompue. Il peut aussi se former un diperoxyde comme composé secondaire qui provient d'une dimérisation d'un dipôle-1,3 intermédiaire.





azidoalcane



dihydrotriazole



triazole

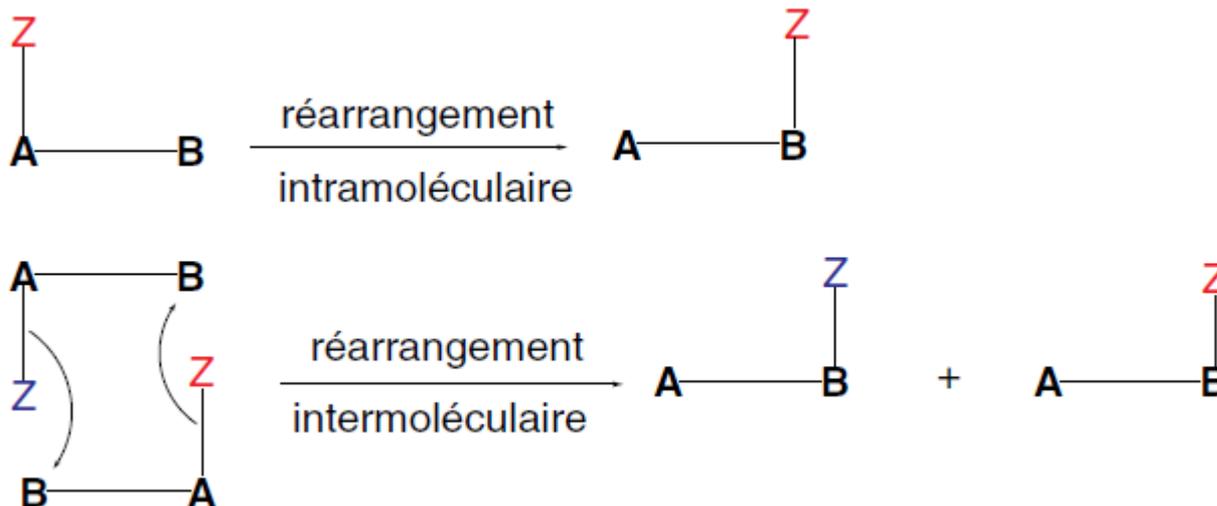


nitrile

tétrazole

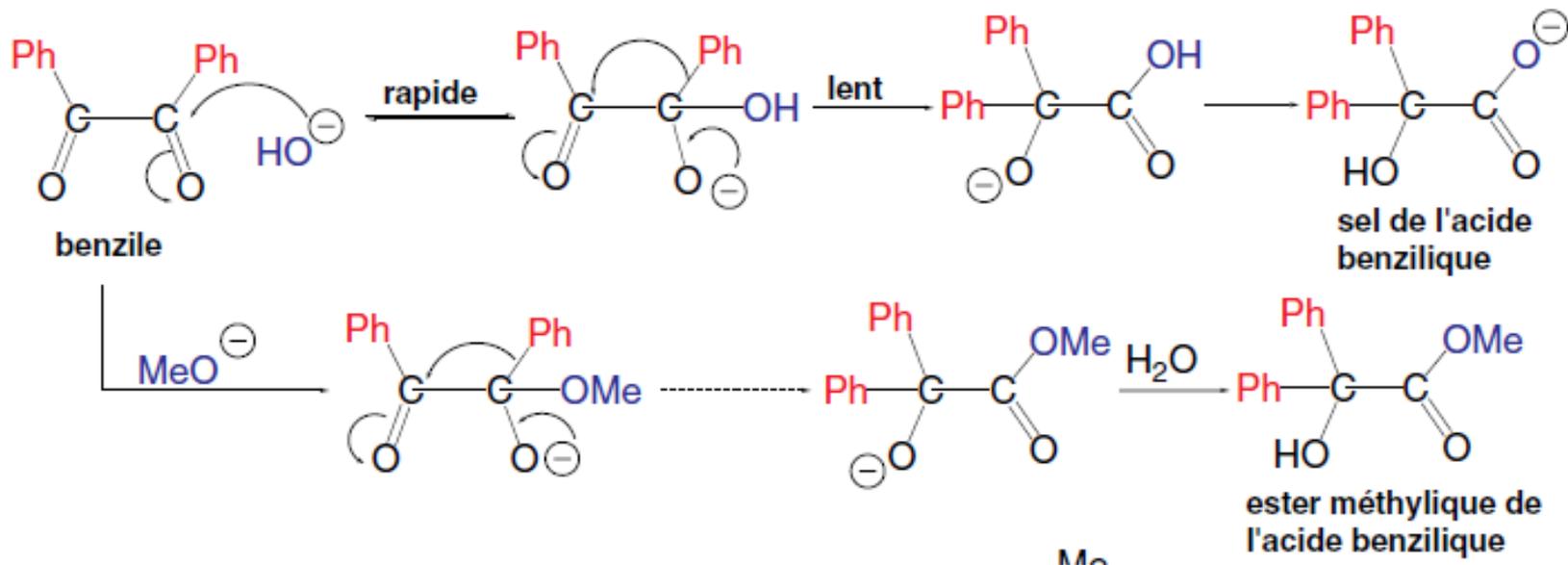
## VI. Réarrangements moléculaires (transpositions)

**VI.1. Généralités:** Un réarrangement (transposition ou déplacement) est une réaction par laquelle un atome ou un groupe d'atomes Z se déplace d'un atome A vers un autre atome B d'une même molécule (Z-A-B devient A-B-Z) ce qui correspond *à priori et dans la plupart des cas* à un mécanisme intramoléculaire. Toutefois, certains réarrangements impliquent un mécanisme intermoléculaire.



## VI.2. Réarrangements d'un carbone à autre carbone

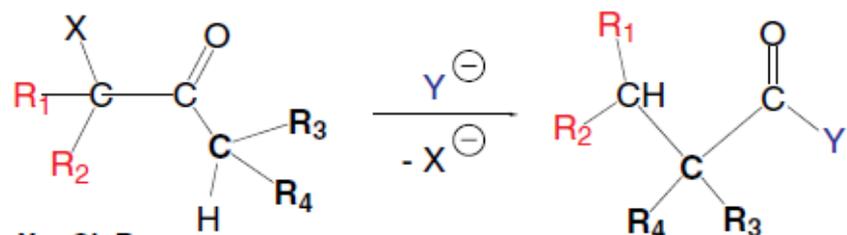
- Exemple: Réarrangement du benzile en acide benzilique



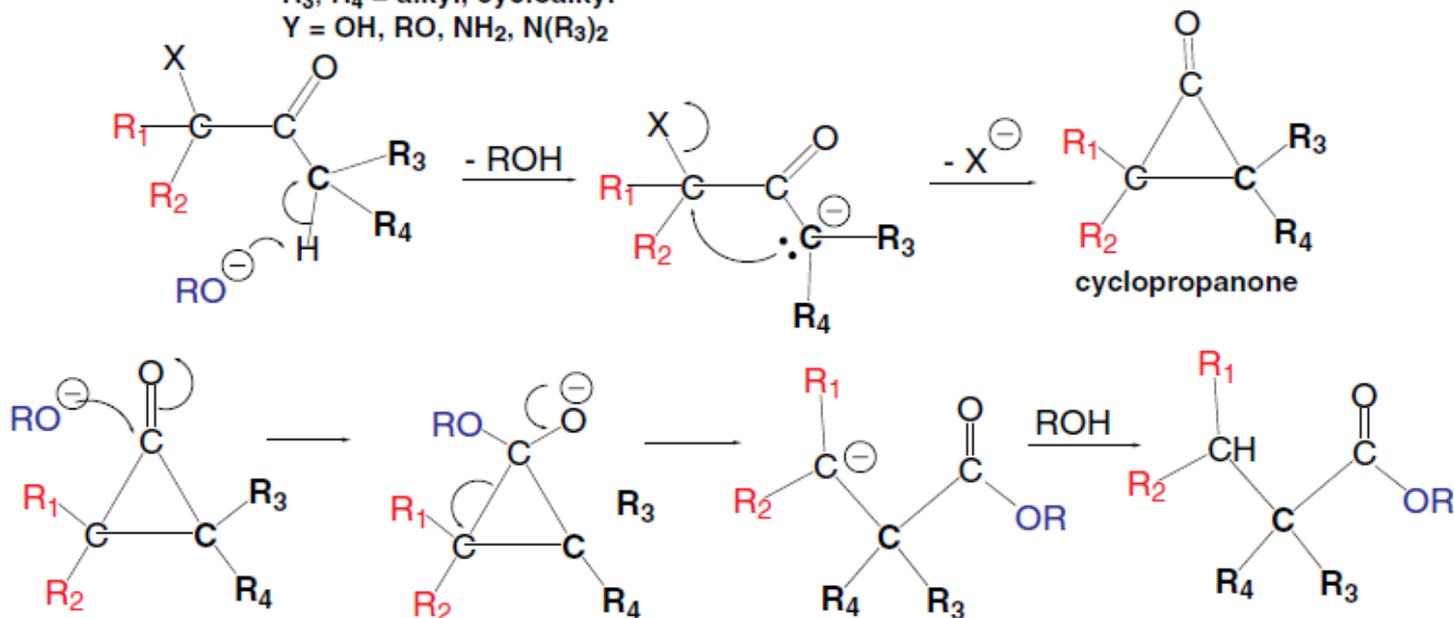
Le benzile (ou 1,2-diphényléthanedione) est une  $\alpha$ -dicétone aromatique,  $\text{Ph-CO-COPh}$ , qui, en présence de soude ou de potasse, est transformée irréversiblement en sel de l'acide benzilique,  $\text{Ph}_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , et en présence d'ions alcoolates ( $\text{MeO}^-$  ou  $t\text{-BuO}^-$ ), en esters correspondants de cet acide

## VI.3. Réarrangement de *Favorskii*

- Le réarrangement de Favorskii consiste principalement en un réarrangement de cyclopropanones et de cétones alpha-halogénées conduisant à des dérivés d'acide carboxyliques. Dans le cas des cétones alpha-halogénées cycliques, le réarrangement de Favorskii entraîne une réduction de la taille du cycle. Ce réarrangement nécessite la présence d'une base.

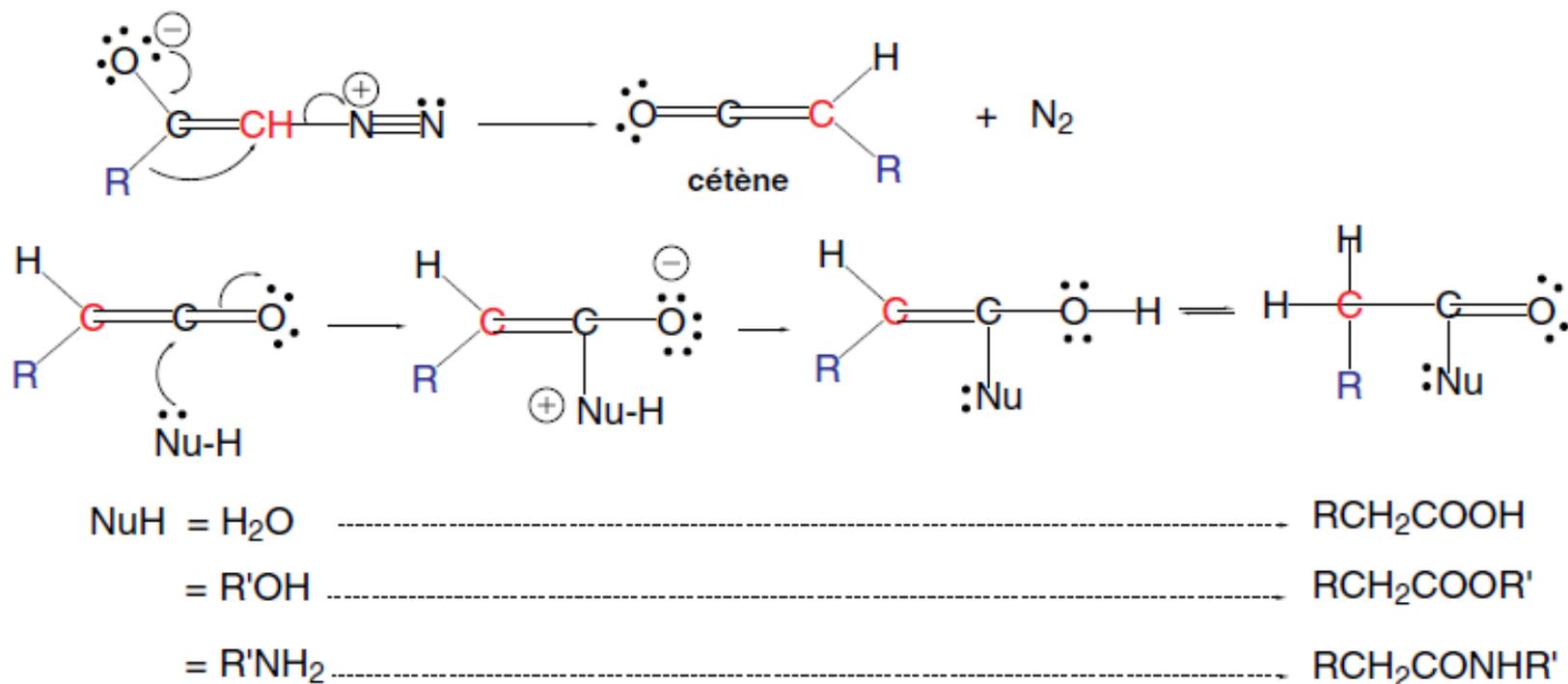


X = Cl, Br  
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> = H, alkyl ou aryl  
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> = alkyl, cycloalkyl  
Y = OH, RO, NH<sub>2</sub>, N(R<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

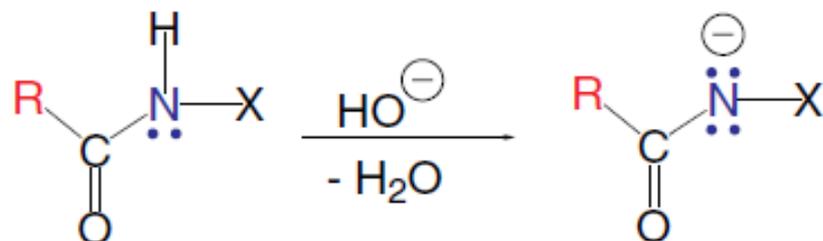


## VI.4. Réarrangement de Wolff

Le réarrangement de Wolff est une réaction de réarrangement d'une  **$\alpha$ -diazocétone** en **cétène** :



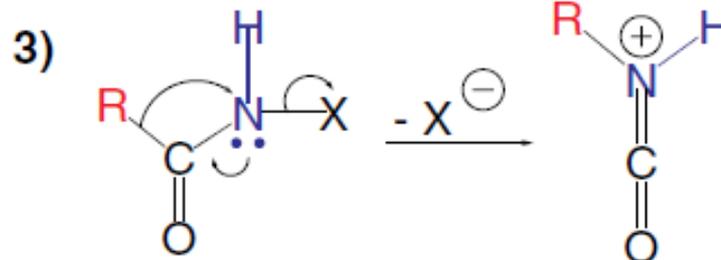
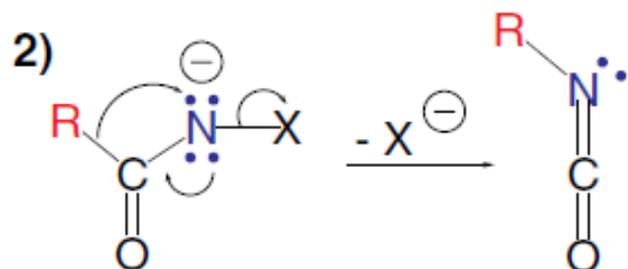
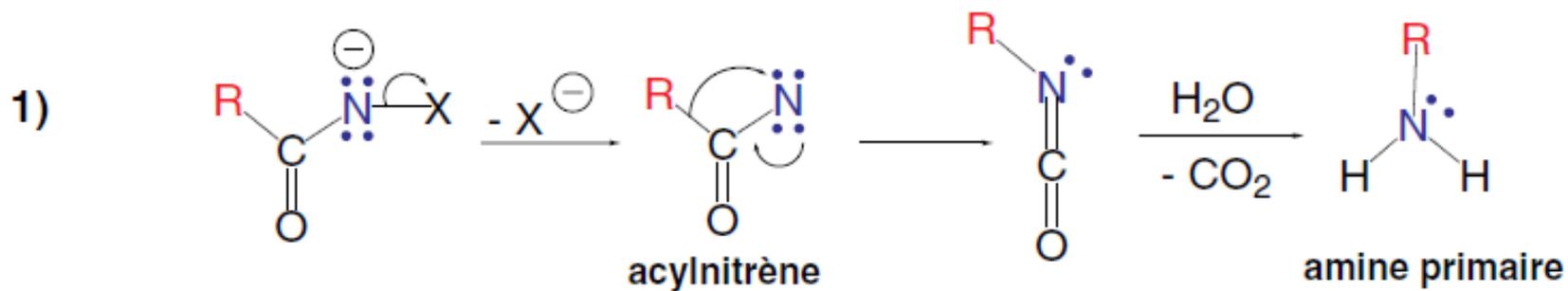
## VI.5. Réarrangements de carbone à azote



X = Br, réarrangement d'*Hofmann*

X = OCOR', réarrangement de *Lossen*

X = N<sub>2</sub>, réarrangement de *Curtius*

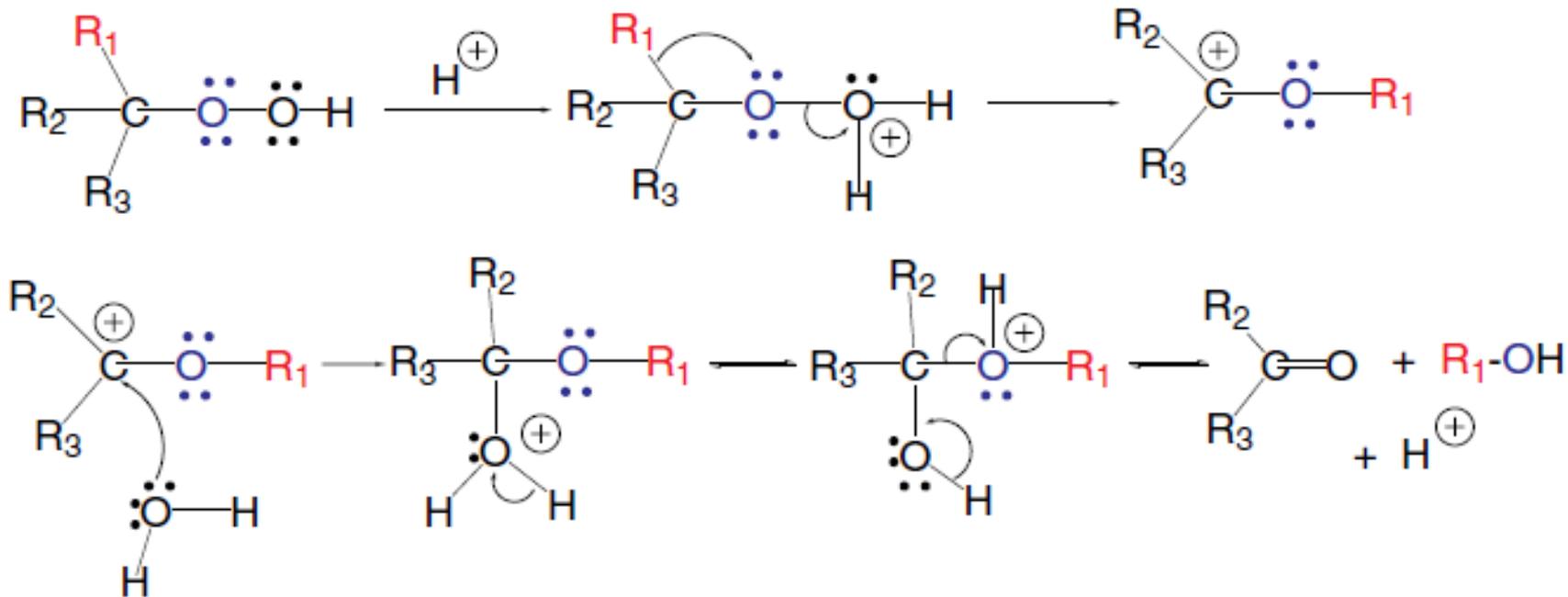




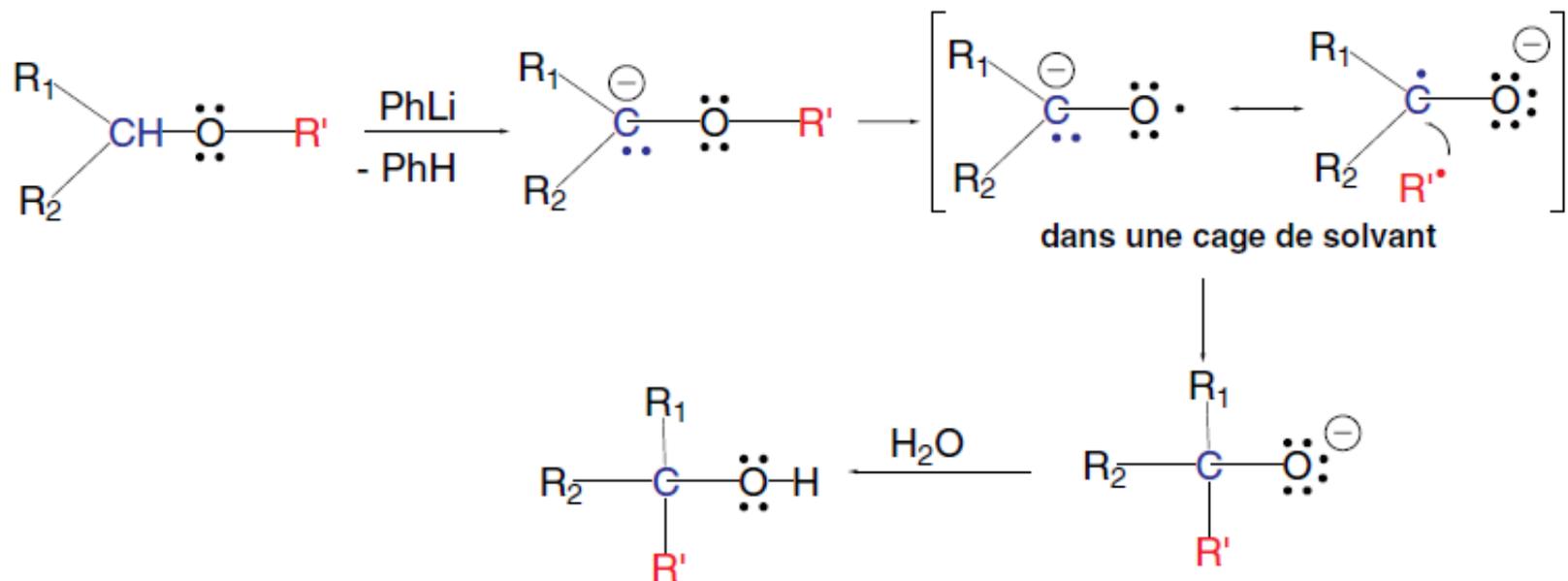
## VI.7. Réarrangements de carbone à oxygène

- Réarrangement ou oxydation de *Baeyer-Villiger* (voir réaction d'oxydation)

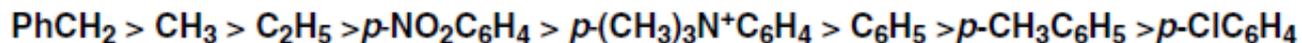
- Réarrangement des hydroperoxydes



## VI.8. Réarrangement [1,2] de Wittig

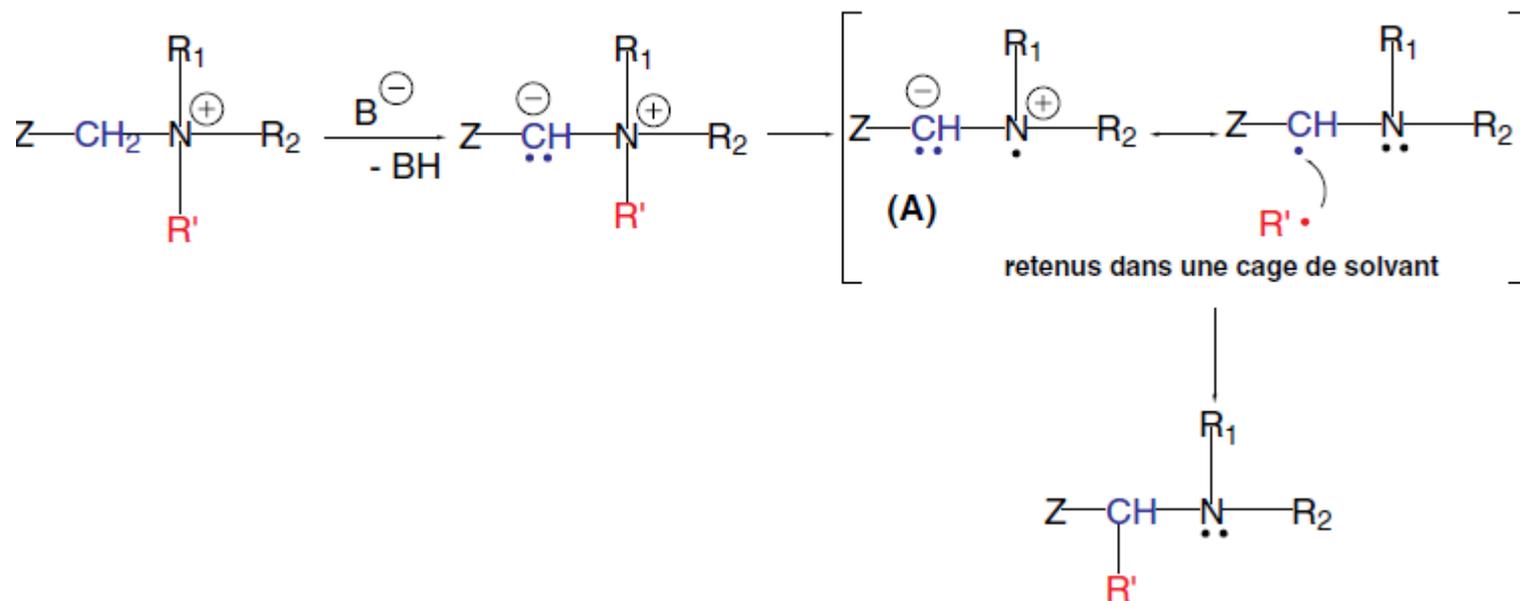


ordre décroissant de facilité de migration des groupes R' :

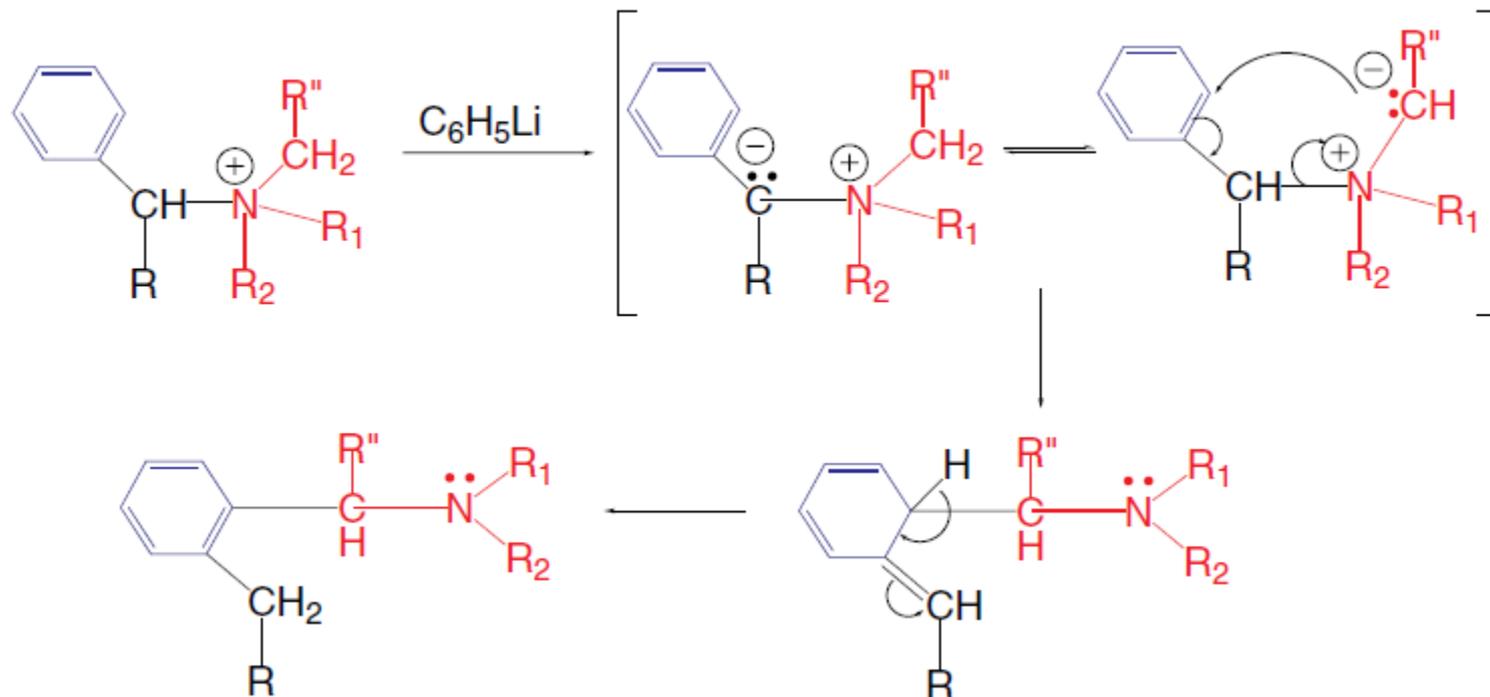


réarrangements [1,2] sigmatropiques

## VI.9. Réarrangement de *Stevens*

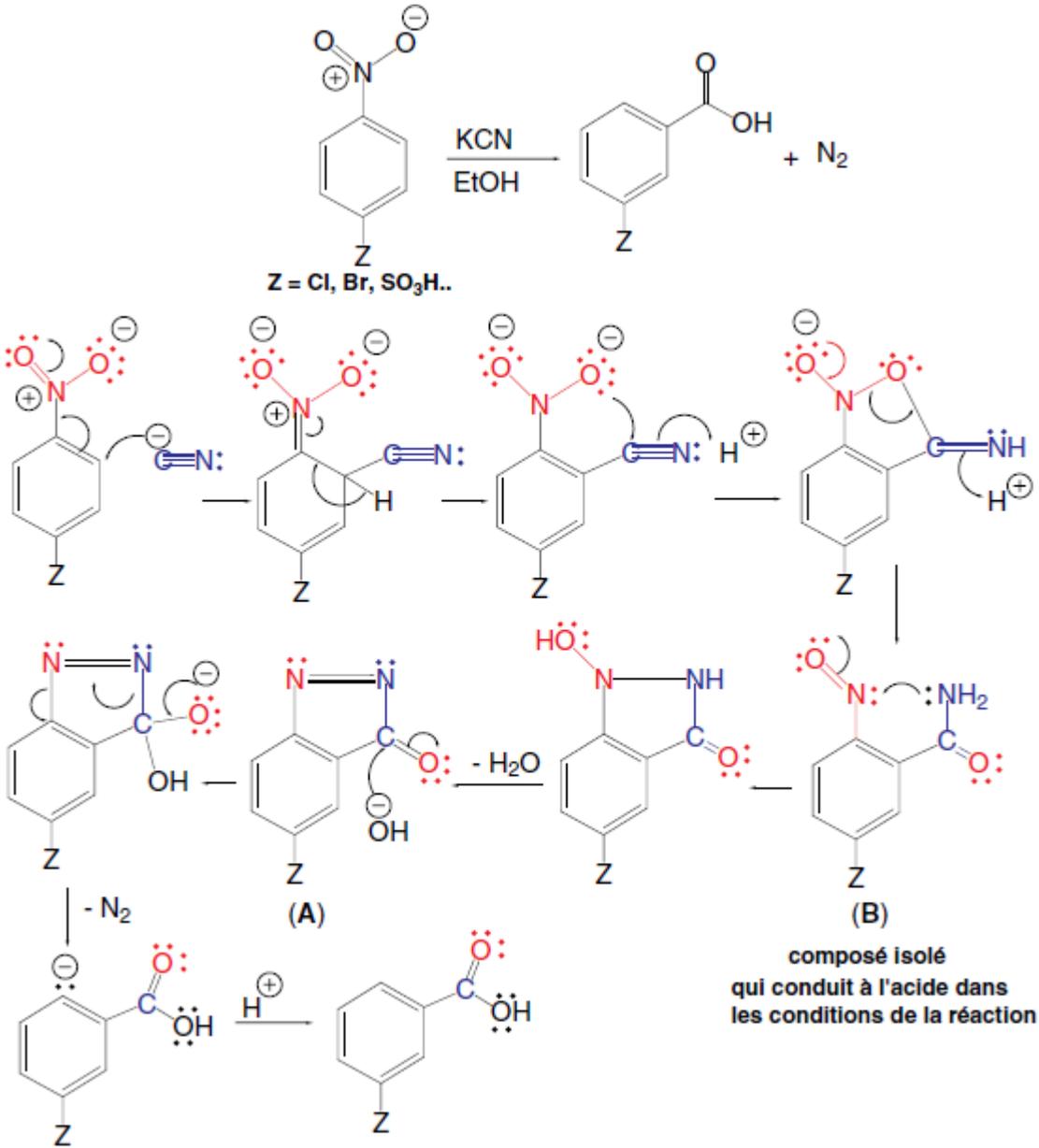


## VI.10. Réarrangement de *Sommelet-Hauser*

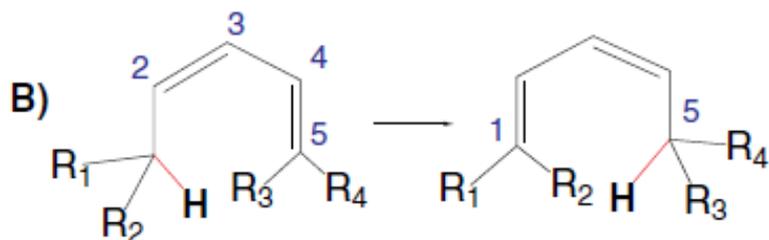
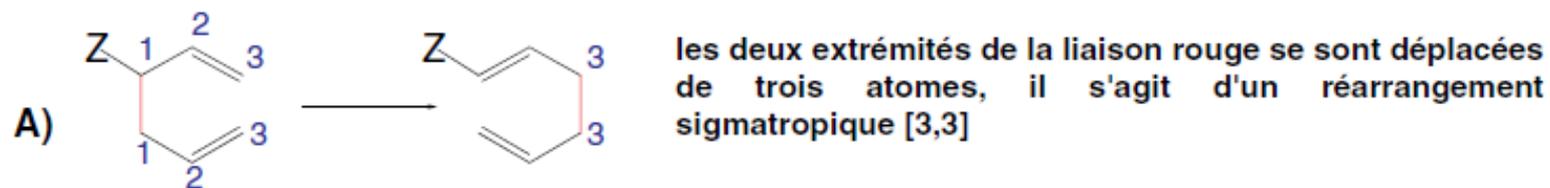


Réarrangements par substitution nucléophile aromatique

# VI.11. Réarrangement de von Richter



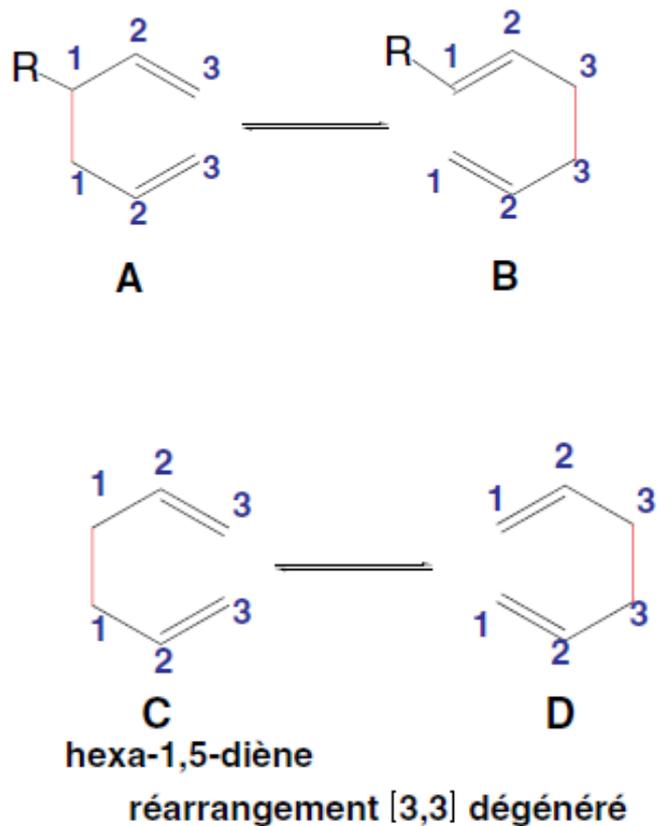
## VI.12. Réarrangements sigmatropiques



Dans cette migration d'hydrogène, les extrémités de la liaison rouge se sont déplacées de 5 atomes de carbone et d'aucun pour l'extrémité liée à l'hydrogène, c'est un réarrangement sigmatropique [1,5].

Un réarrangement sigmatropique affecte une liaison  $\sigma$  adjacente à une ou plusieurs doubles ou triples liaisons. Elle migre à une nouvelle position dans la molécule selon un mécanisme péricyclique, non catalysé, qui réorganise l'ensemble des insaturations. L'ordre de ce réarrangement est exprimé par deux chiffres entre parenthèses qui désignent le nombre d'atomes dont s'est déplacée chaque extrémité de la liaison  $\sigma$  considérée [i, j]. Dans la mesure où seule une extrémité a migré de n atomes, le réarrangement est d'ordre [1, j].

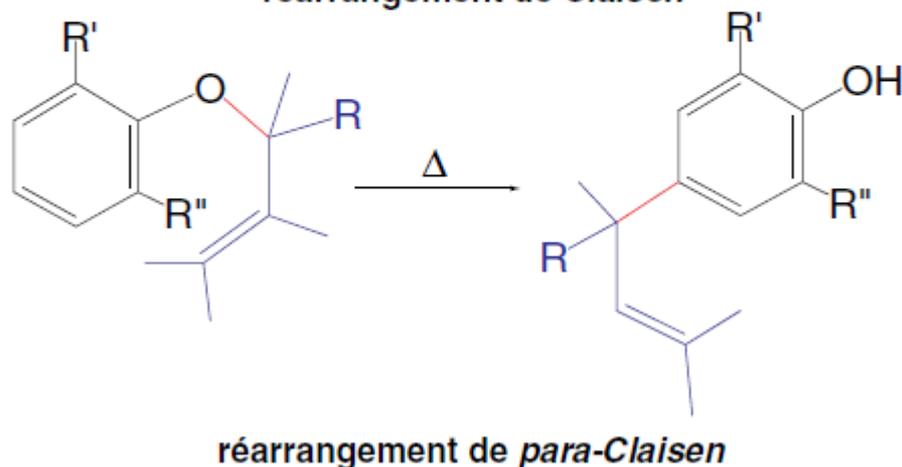
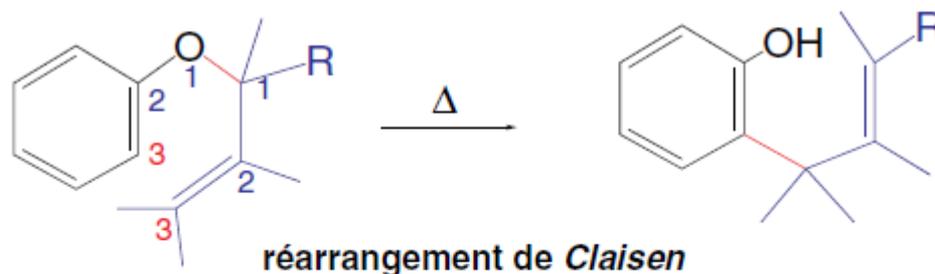
## VI.13. Réarrangement de Cope



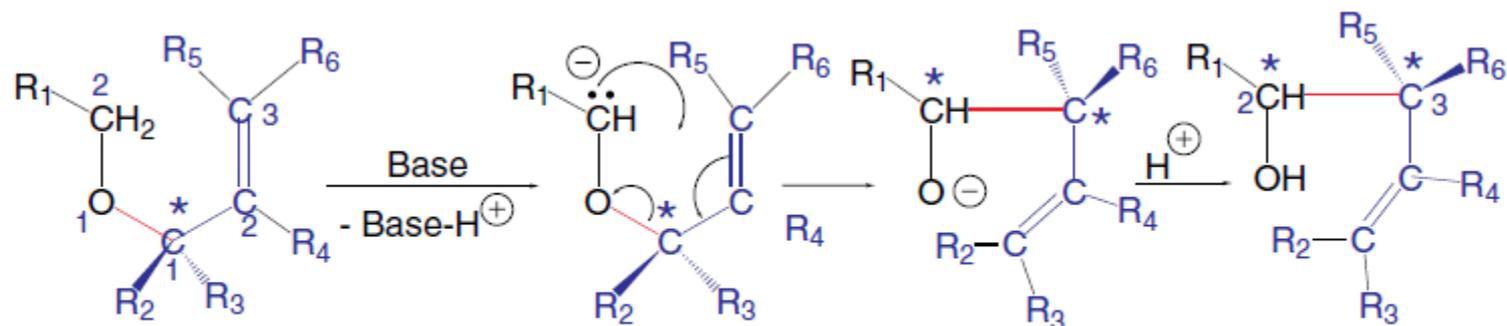
Le réarrangement de Cope (1940) est un réarrangement [3,3] thermique qui affecte les 1,5-diènes en s'isomérisant.

## VI.14. Réarrangement de *Claisen*

Le réarrangement de *Claisen* (1912), à ne pas confondre avec la réaction de *Claisen* (condensation d'ester avec des composés ayant un méthylène activé, il s'applique aux éthers allyliques de phénols (allyl aryl éthers) qui sont réarrangés en dérivés d'*o*-allylphénols.

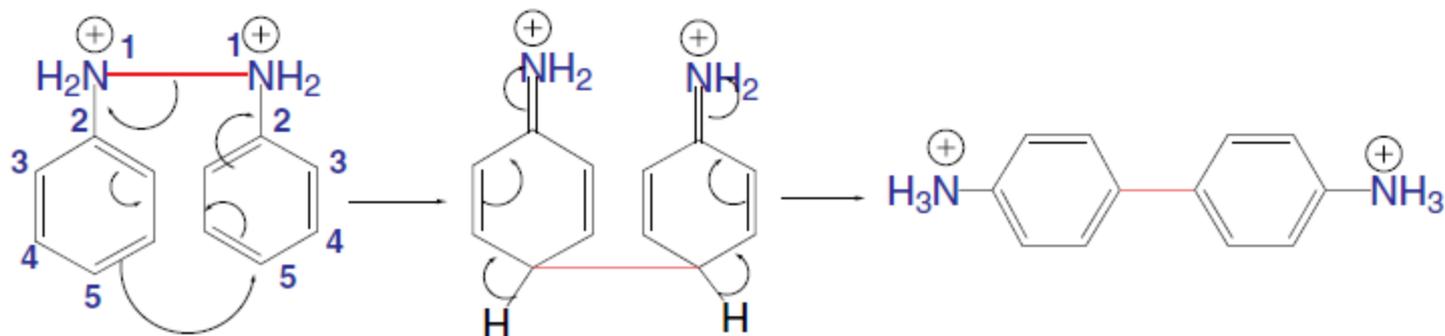


## VI.15. Réarrangement [2,3] de Wittig

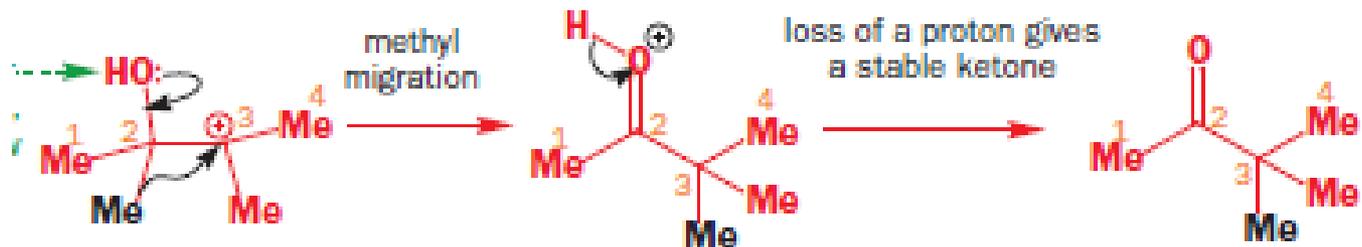
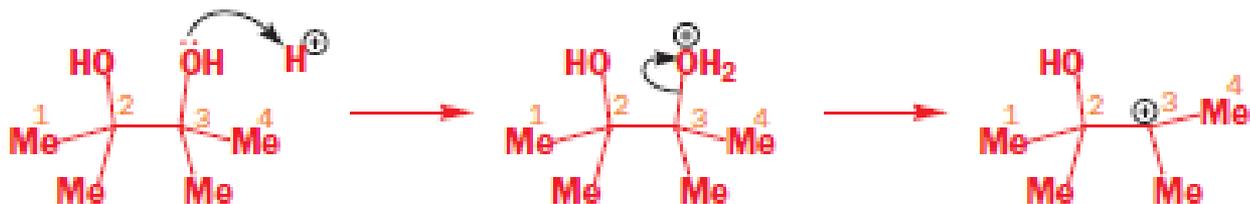


**Attention :** la numérotation donnée aux atomes n'a qu'un rôle descriptif permettant de comprendre l'appellation: réarrangement sigmatropique[2,3].

Le mécanisme du **réarrangement sigmatropique [5,5] de l'hydrazobenzène en benzidine** pourrait être le suivant:



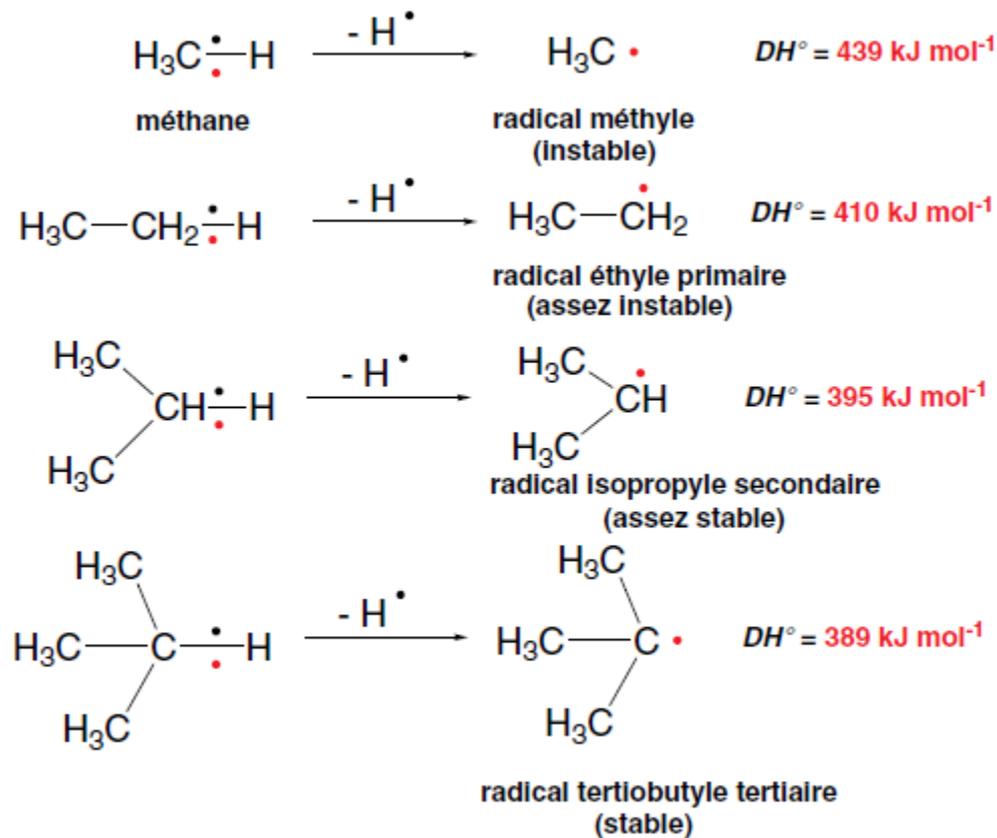
## VI.16. Réarrangement Pinacolique



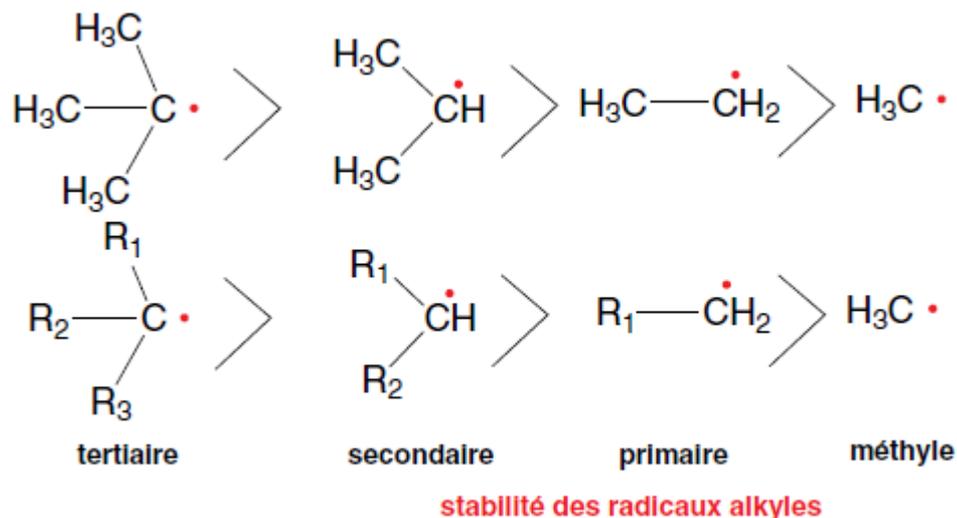
# VII. Réactions Radicalaires

## VII.1. Définitions:

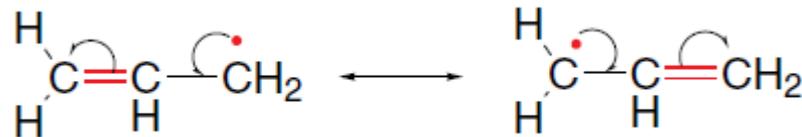
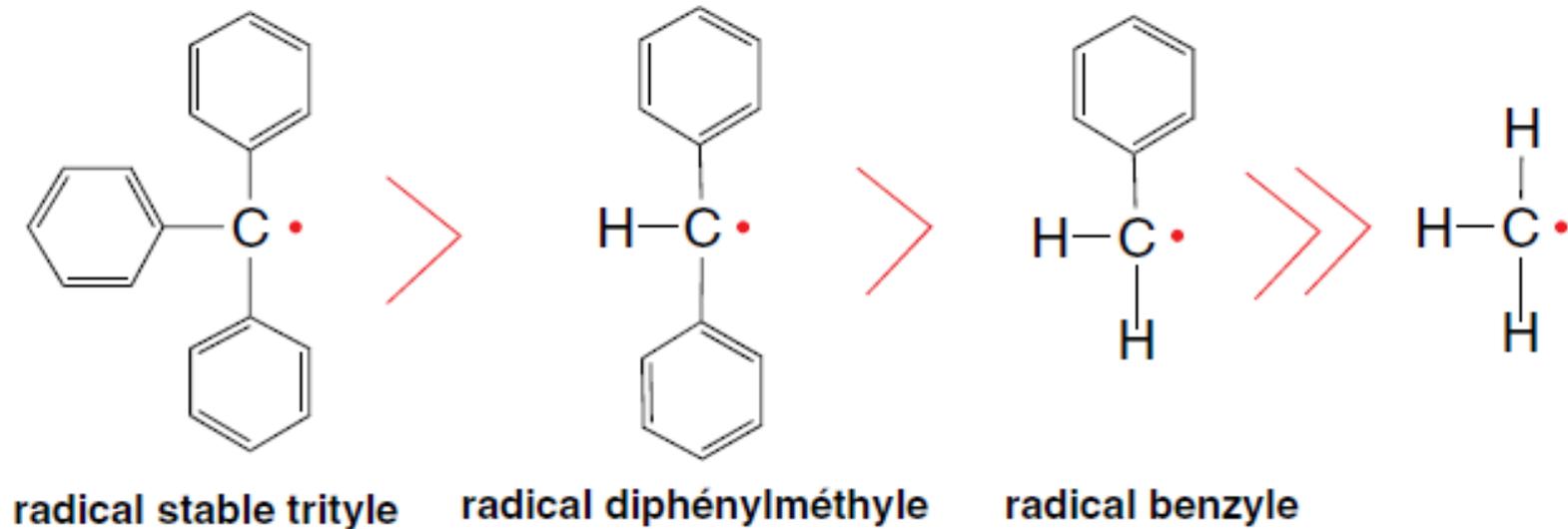
- Réaction radicalaire est *une rupture homolytique ou homolyse ou symétrique d'une liaison* covalente ce qui nécessite un apport d'énergie appelée énergie de dissociation qui donne la formation des radicaux.
- Les radicaux sont des atomes, seuls (comme H•, Br•), ou substitués (comme HO•, H3C•, Cl3C•, (CH3)3C•, ...), qui portent un électron célibataire.



## VII.2. Stabilité des radicaux alkyles



Dans la série des radicaux libres alkyles, *l'ordre de stabilité décroissante est radicaux tertiaires > radicaux secondaires > radicaux primaires > radical méthyle*. Cela se traduit par leurs durées de vie plus ou moins courtes exprimées en temps de demi-vie. Le radical méthyle a un temps de demi-vie très court à température ordinaire, de quelques secondes. À une température de 77 K, on peut le garder dans le méthanol environ 15 minutes. La stabilité d'un radical ou sa persistance à exister est fonction du milieu et de la température.



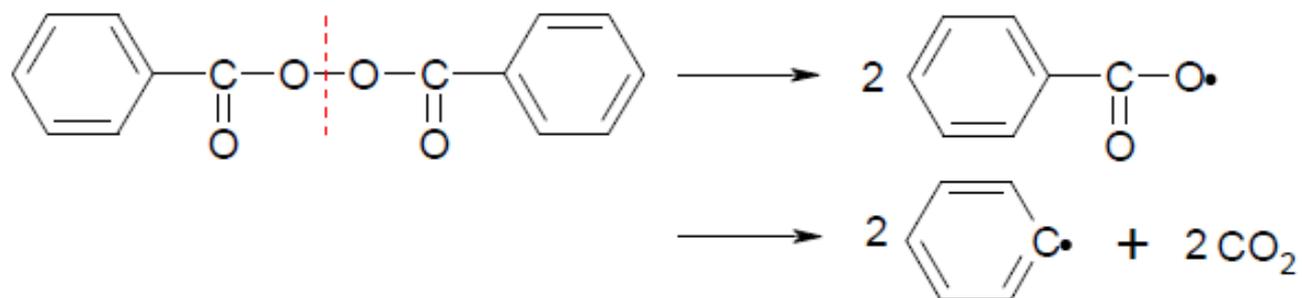
on distingue trois parties dans une réaction radicalaire :

- **l'initiation** qui permet l'apparition des premiers radicaux.
- les réactions **en chaîne** ou **propagation**, la même réaction se reproduit en fournissant le produit de la réaction et un radical.
- la **terminaison** qui permet de faire disparaître les derniers radicaux formés.

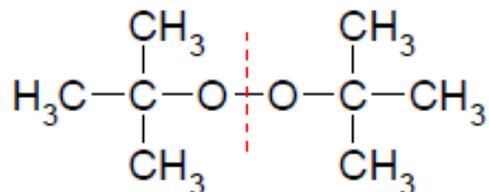
Amorceur (= initiateurs) les plus courants

Radicalaires

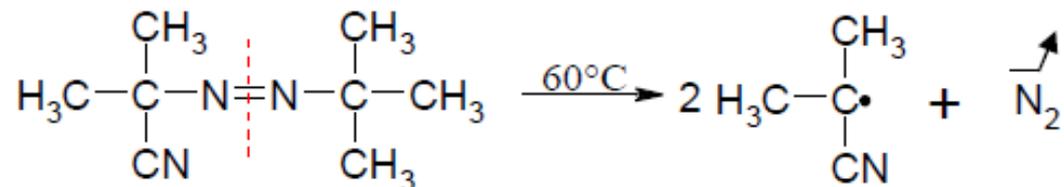
Peroxyde de benzoyle



Peroxyde de tBu



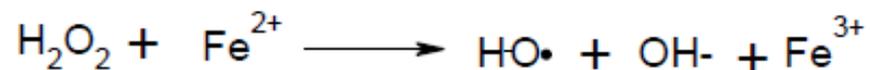
AIBN



Persulfate



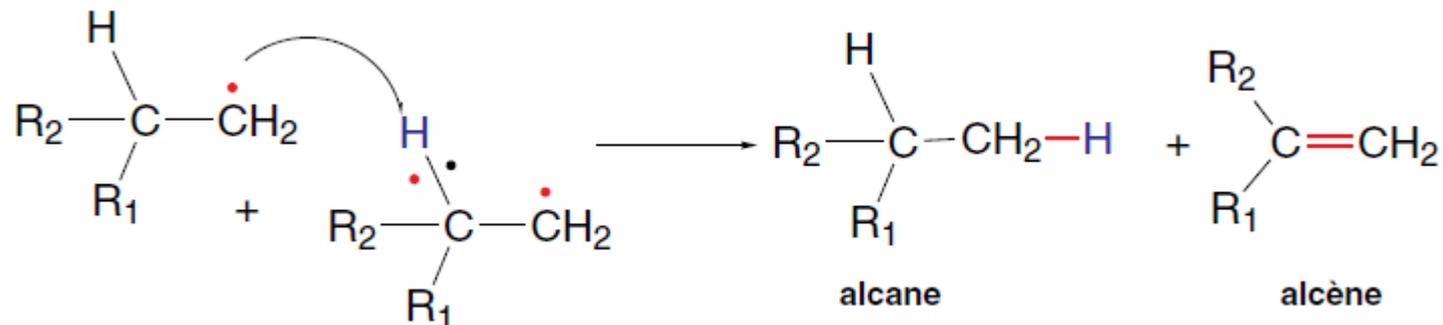
Redox



Rayonnement  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $h\nu$



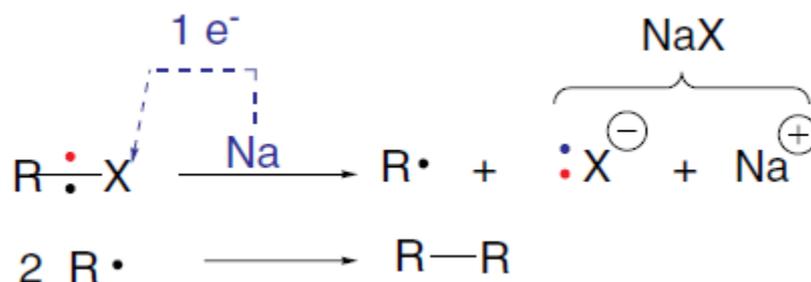
## VII.3 Réaction de Dismutation (ou disproportionation)



Deux radicaux alkyles primaires portant un hydrogène en position  $\alpha$  **du carbone** radicalaire (C $\alpha$ H) peuvent réagir l'un sur l'autre pour donner une molécule d'alcane et une molécule d'alcène selon le mécanisme suivant qui fait intervenir le déplacement d'un radical hydrogène. Le radical est donc d'une part, oxydé (alcène) et d'autre part, réduit (alcane).

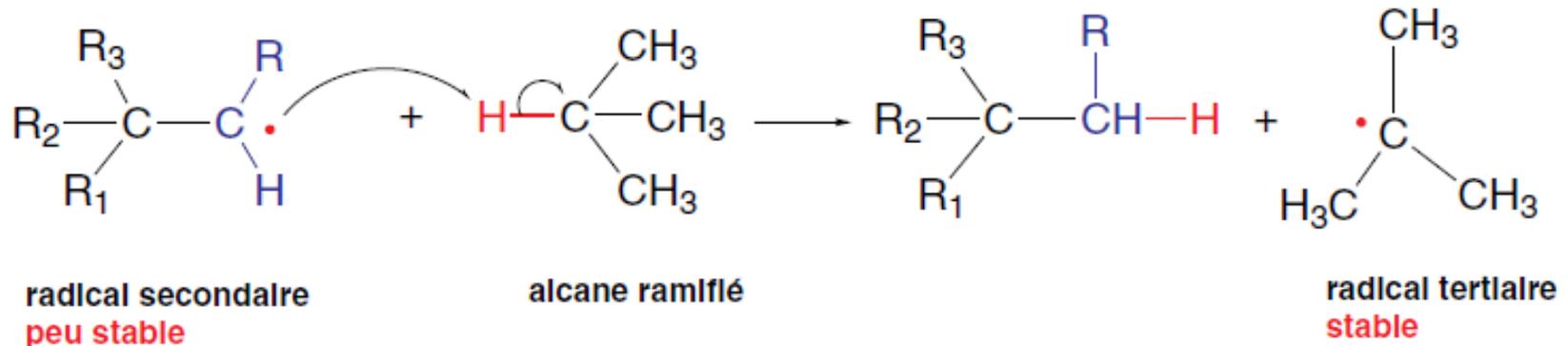
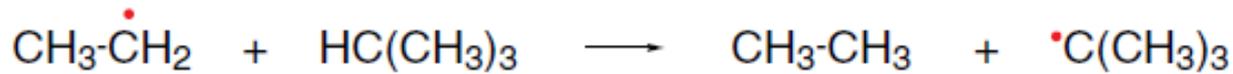
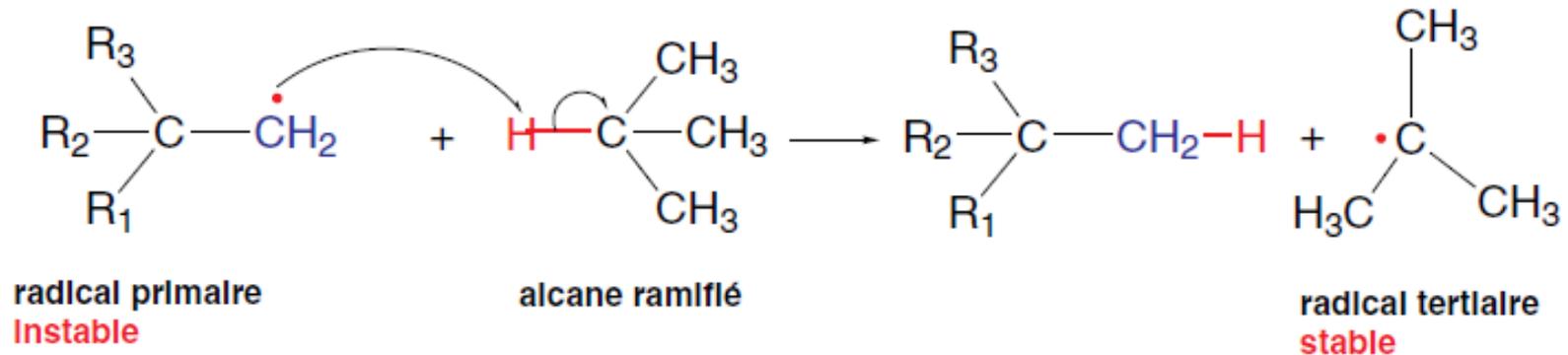
## VII.4. Réaction de Couplage

C'est la formation d'une liaison entre deux radicaux identiques ou différents.  
C'est la réaction inverse de l'homolyse d'une liaison.



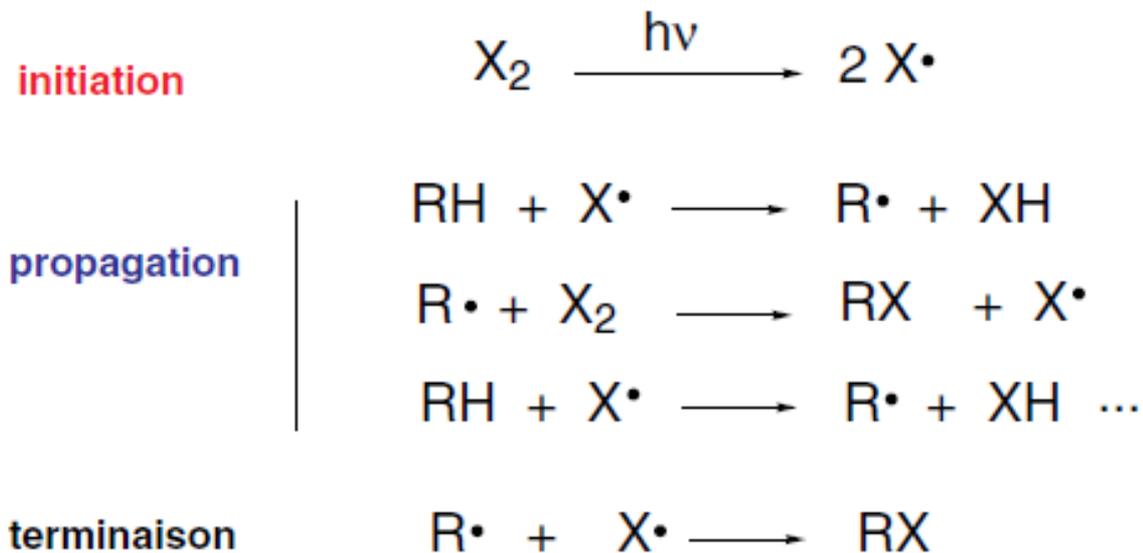
C'est aussi l'un des mécanismes proposés dans la **réaction de Wurtz** (1855) qui consiste à chauffer ensemble deux molécules de bromure d'alkyle en présence de sodium afin d'obtenir un alcane symétrique.

## VII.5. Stabilisation de radicaux par échange de radical H• entre radical instable et alcane ramifié



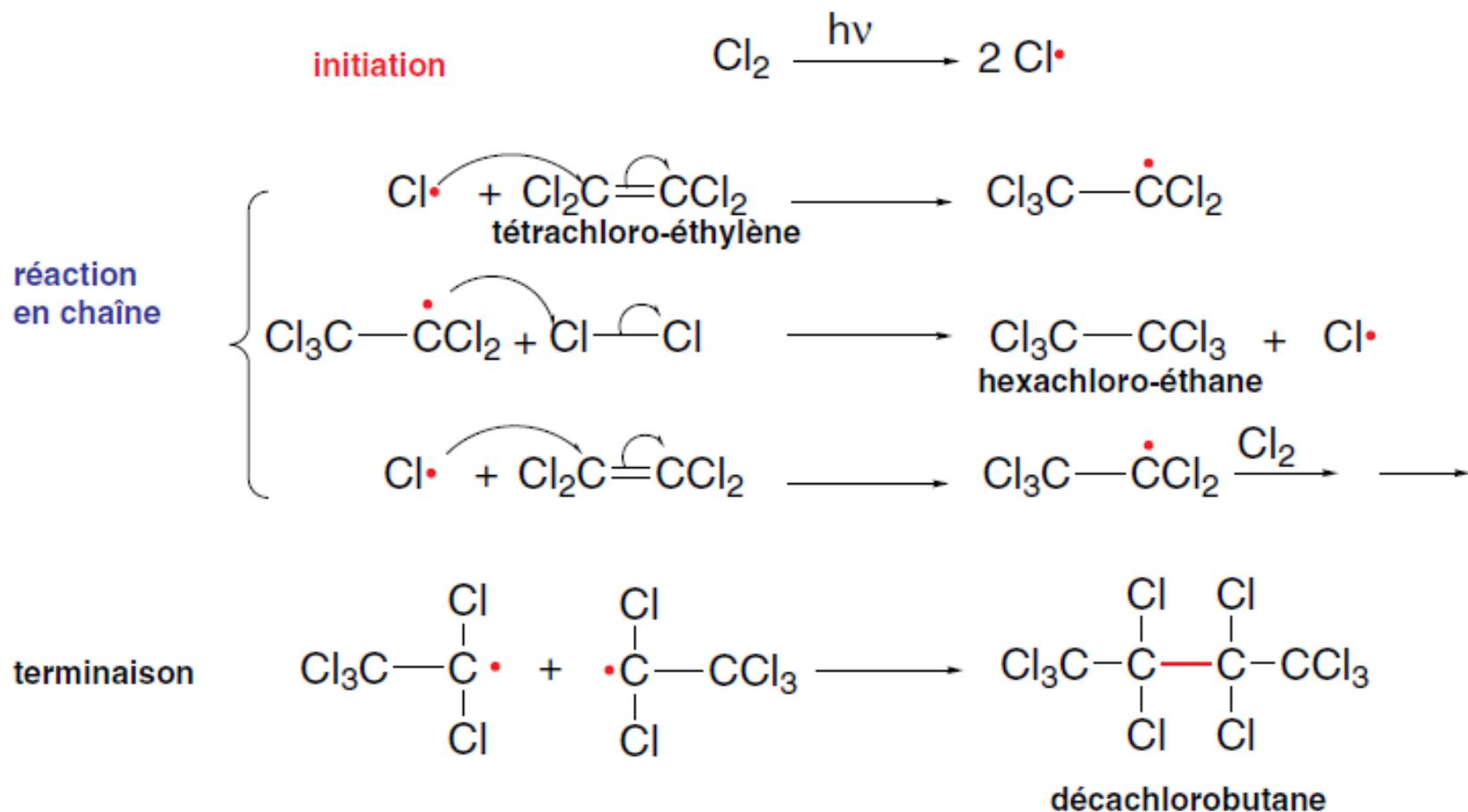
R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = groupes alkyles

## VII.6.Réactions de substitution (Halogénéation des alcanes)

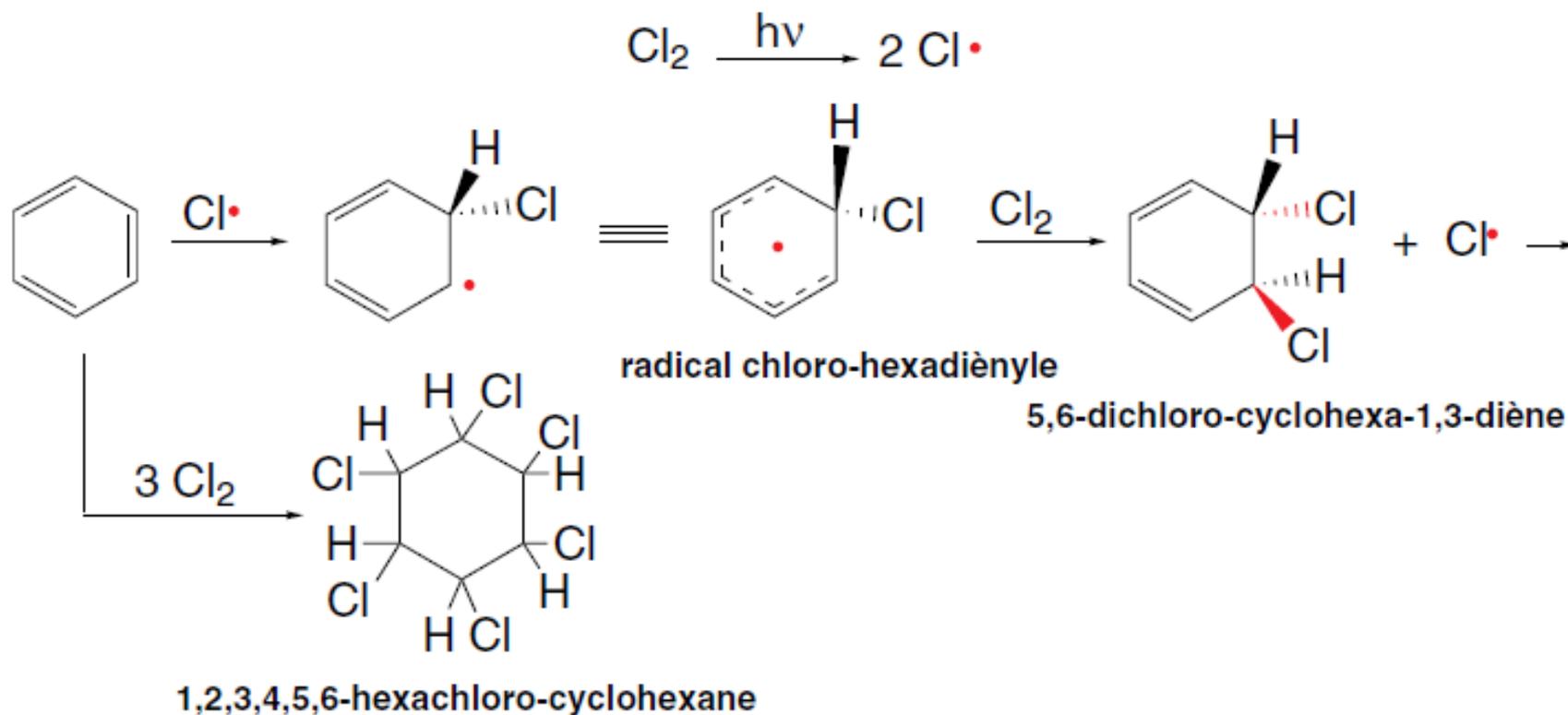


La réaction d'halogénéation des alcanes sous rayonnement **UV** est un exemple classique de substitution radicalaire.

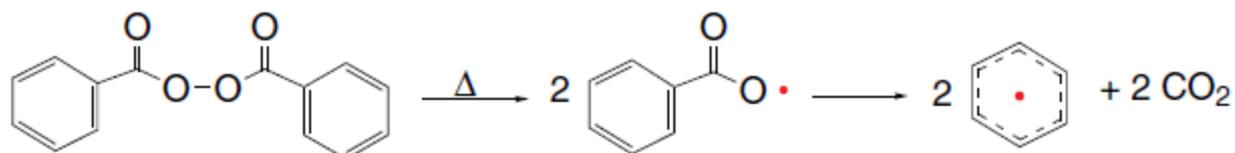
## VII.7. Additions de radicaux sur les doubles liaisons (halogénéation des alcènes)



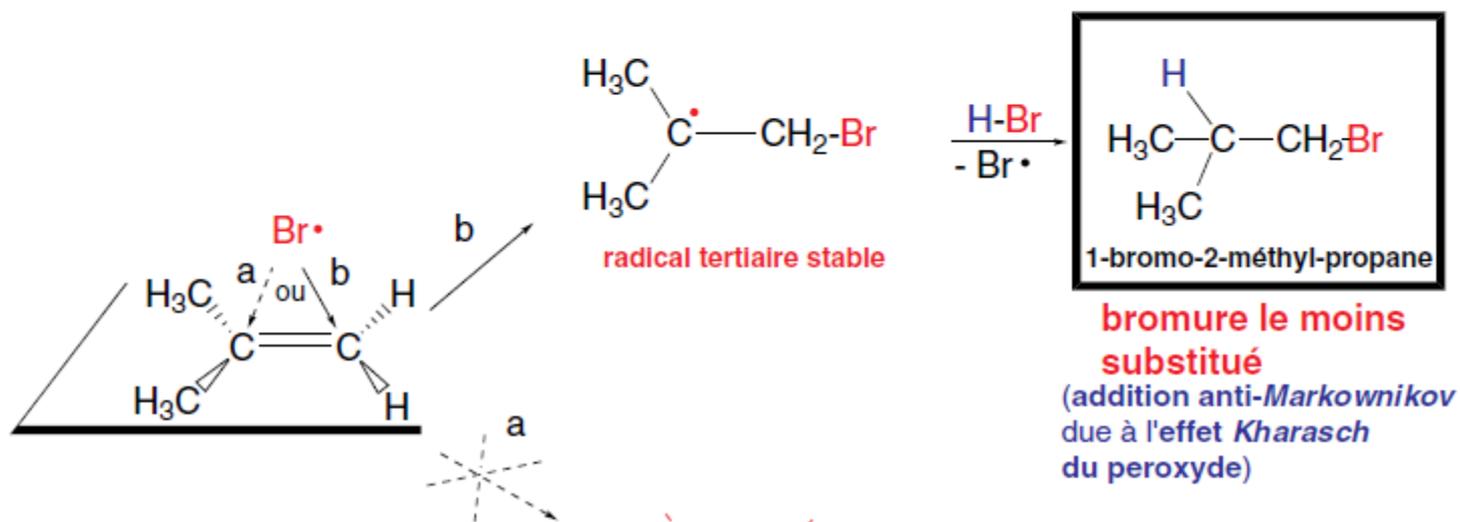
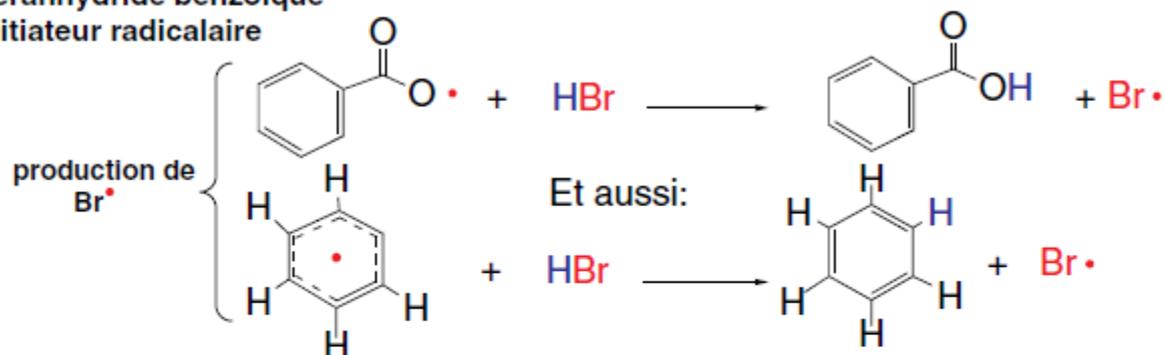
## VII.8. Chloration ou bromation radicalaire du benzène et des alkylbenzènes



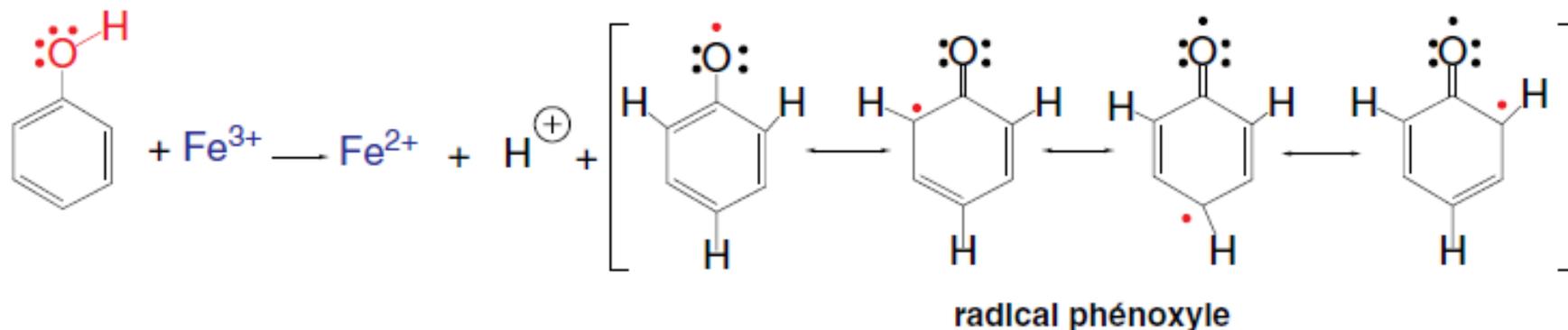
## VII.9. Addition radicalaire du bromure d'hydrogène sur les alcènes (effet *Kharasch*, *addition anti-Markownikov*)



peroxyde benzoïque  
initiateur radicalaire



## IV.10. Réaction d'oxydation des phénols



Les ions ferriques (chlorure ferrique,  $\text{FeCl}_3$ , ferricyanure de potassium,  $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ ) ont la propriété d'extraire l'hydrogène du groupe hydroxy : il se forme d'abord un complexe coloré, puis, par chauffage, l'ion ferrique est réduit, et un radical phénoxy est formé. Ce radical résonne entre quatre formes limites.

## VII.10. Polymérisation vinylique

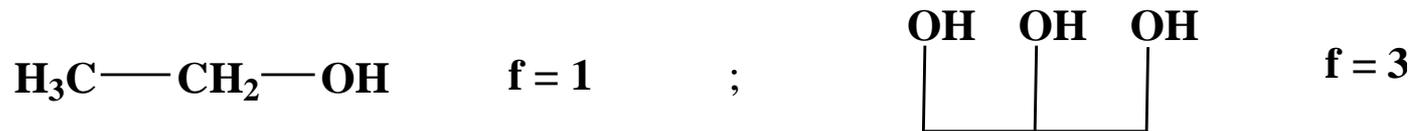
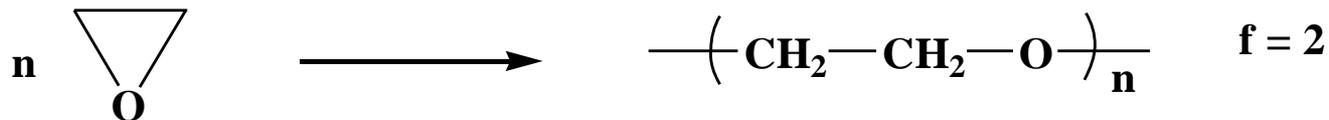
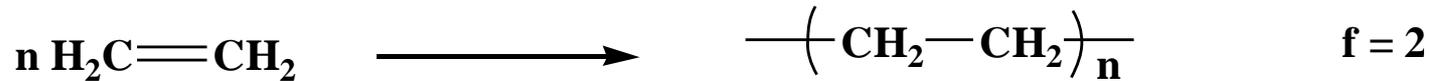
### VII.10.1. Définitions sur les polymères

- 1) **Un polymère** est une grande molécule appelée aussi macromolécule, de nature organique ou minérale, les silicates ou les silicones constituées d'un enchaînement successif de plusieurs unités structurales appelées monomère et qui forme entre elle des liaisons covalentes.
- 2) **Degré de polymérisation** : Un polymère est constitué de centaine ou des milliers de monomères se qui donne des poids moléculaire de l'ordre de 5000 a 200000 g/mole de nombre de motif répétitif est appelé degré de polymérisation.

n : degré de polymérisation



**3) Fonctionnalité** : pour qu'une molécule puisse être considéré comme un monomère il lui suffit d'avoir deux point de liaisons qui prouvent former une chaine par liaisons avec d'autres molécules. On définit la fonctionnalité par le nombre de point de liaisons d'une molécule donné ; la fonctionnalité est une caractéristique du monomère.



**Pour avoir une polymérisation il faut que f supérieure ou égale à 2.**

**4) Structure** : les monomères bi-fonctionnelle ( $f = 2$ ) forment des macromolécules linéaire mais si le monomère est polyfonctionnels  $f$  supérieur à 2 tel-que le glycérol, il forme des macromolécules ramifiés et il peut même se développe en des réseaux tridimensionnel appelé polymères réticulés.

**5) Copolymère** : Quand une seul espèce de monomère est utilisé pour faire une macromolécule, le produit est appelé **Homopolymère**. Dans ce cas on appellera seulement polymère. Par contre si les chaînes sont faites à partir de deux type de monomère le produit obtenu est appelé Copolymère. Las copolymères préparés à partir de monomère bifonctionnel sont eux même divisées en quatre catégories :

- Copolymère statistique : dans ce cas la distribution des deux monomères dans la chaîne est quelconque –AABBBAAABBAAAAABBAAAAAA-
- Copolymère alterné : les monomères sont placés de façon régulière est alterné le long de la chaîne –ABABABABABABABAB-
- Copolymère séquencé : Dans ce cas la chaîne est composé de block ou de séquences de chaque monomère. –AAAAAAAABBBBBBBBAAAAAABBBBB-
- Copolymère greffé : les séquences d'un monomère sont greffé sur la chaîne formée par l'autre monomère.

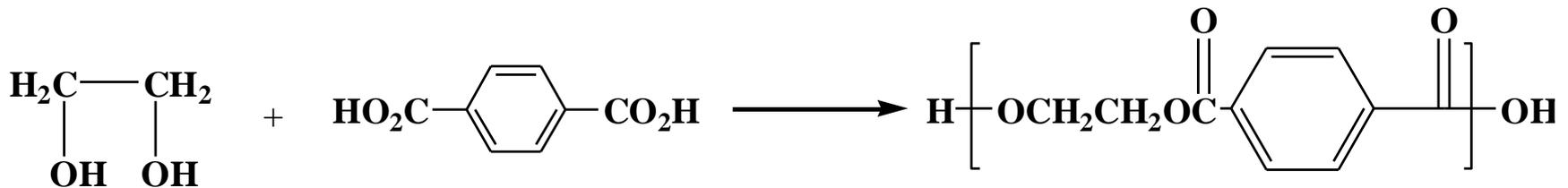
## VII.10.2. Nomenclature

- Il n'y a pas de système de nomenclature standard accepté universellement pour deux raisons principales l'une est historique, la deuxième est due à la complexité d'une appellation sur la base de l'IUPAC. Habituellement un polymère est nommé d'après sa structure, d'après le nom du monomère et d'après son nom commercial admis.
- D'après la structure : C'est-à-dire d'après le monomère le préfixe **poly** est suivi du nom du monomère ; si le monomère a un nom assez long ; on le met entre parenthèses ( ). Polyéthylène ; Poly(chlorotrifluoroéthylène)

- D'après l'unité structurale : le préfixe poly est suivi du nom de l'unité structural.



Poly(hexaméthylène sébaçamide)



Poly(éthylène téréphtalate)

Noms commerciaux : Quoiqu'il en soit, les noms commerciaux ne sont pas généralement admis, certains se sont imposés et sont couramment utilisés.

L'exemple le plus fréquent c'est le Nylon qui comporte deux chiffres soit nylon (6,6) et (6,10) ;

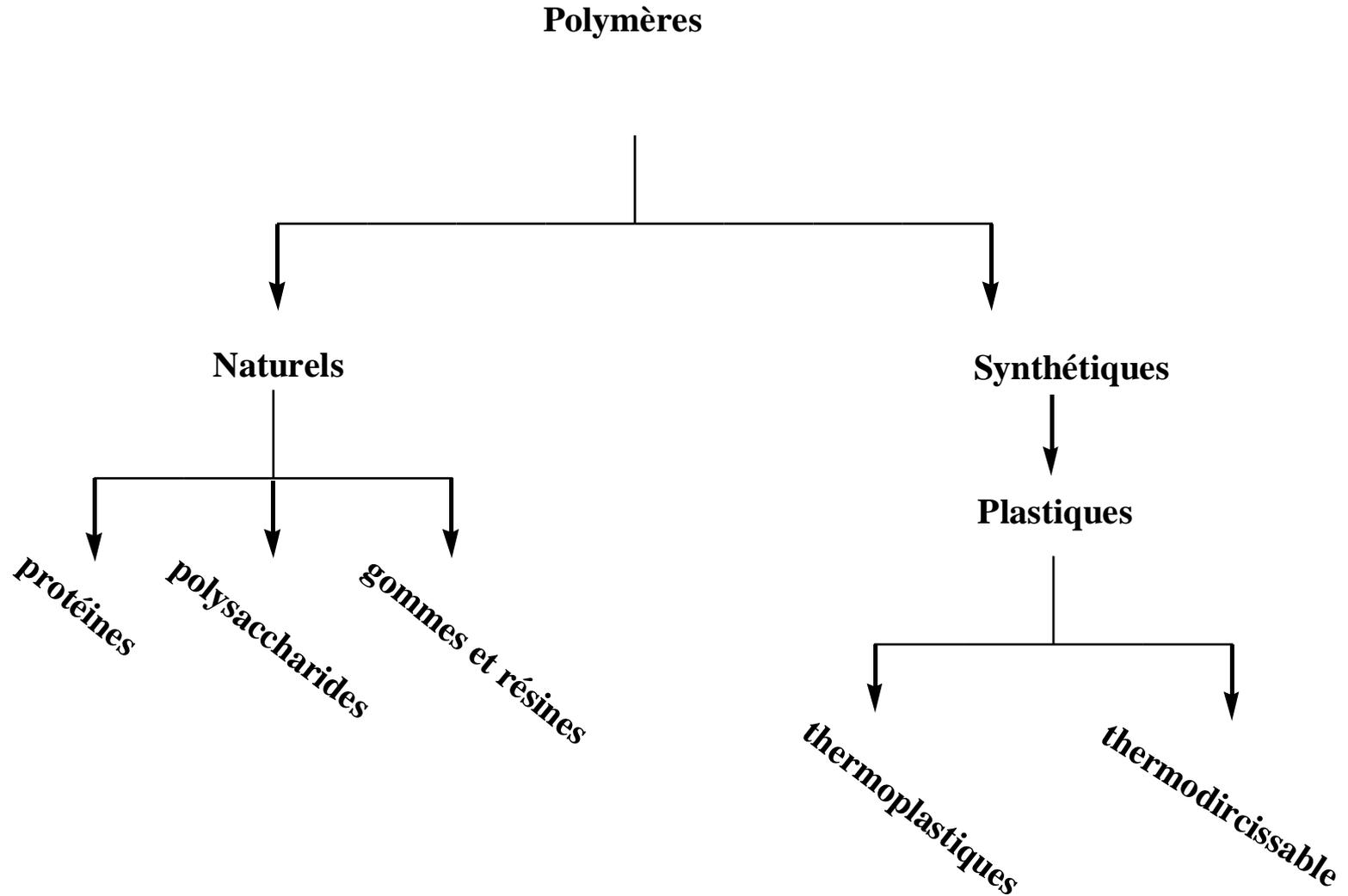
- le premier chiffre indique le nombre d'atomes de méthylène  $\text{CH}_2$  de la diamine,

- 

le deuxième chiffre indique le nombre d'atomes de carbone de diacide. Si il y a un seul chiffre Nylon 6 ;

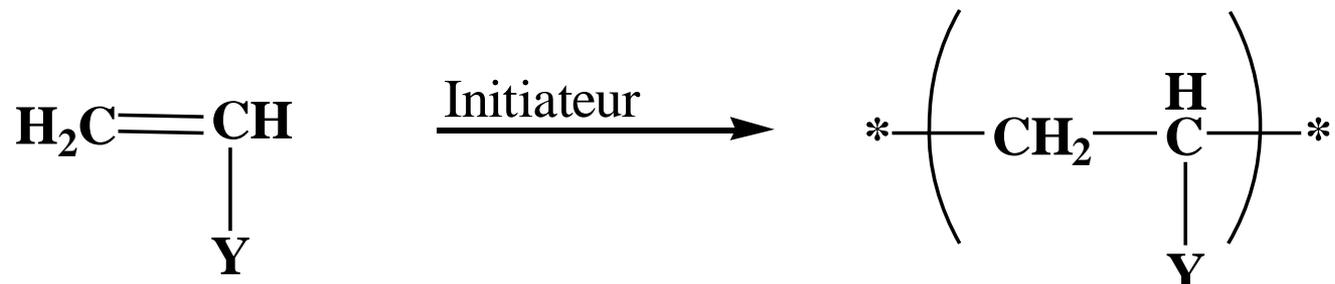
ceci veut dire que le produit est obtenu par condensation d'un seul monomère contenant 6 atomes de carbone avec une fonction amine et une fonction d'acide. Le Nylon fait partie de la catégorie des polyamides dont le nom commercial a précédé les règles de l'IUPAC. Le caoutchouc est un autre exemple de polymère naturel obtenu à partir de résine d'un arbre qui pousse en forêt tropicale.

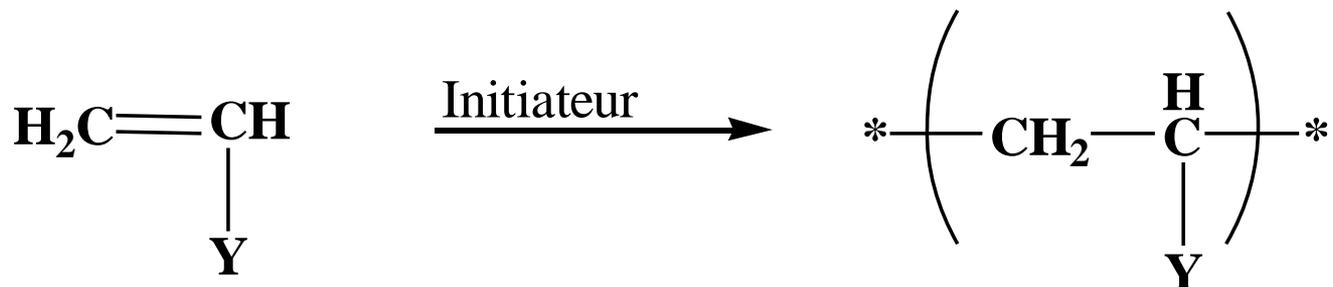
## VII.10.3. Classifications



## VII.10.4. Polymérisation par addition (Polymérisation vinylique)

Contrairement à la réaction de polymérisation par condensation il n'y a pas de formation de sous produits dans ce cas et par conséquent l'unité de répétition a la même composition que le monomère, cette classe de polymère est la plus importante et généralement formé à partir de monomère vinylique. Ces monomères réagissent entre eux par conversion de double liaison en liaison saturée.



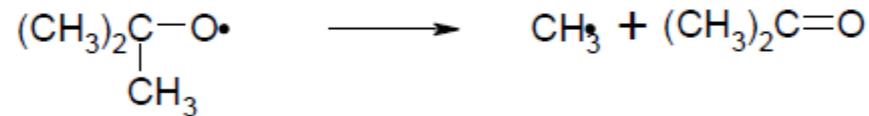
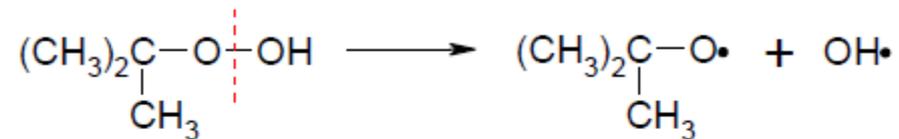


Y	Monomère	Produit	Abréviation
Ph	Styrène	polystyrène	PS
OAc	Acétate de vinyle	Polyacétate de vinyle	PVA
Cl	Chlorure de vinyle	Polychlorure de vinyle	PVC
CONH <sub>2</sub>	Acrylamide	Polyacrylamide	PAM
CO <sub>2</sub> H	Acide acrylique	Polyacrylate	PA
CO <sub>2</sub> Me	Acrylate de méthyle	Polyacrylate de méthyle	PMA
CN	Acrylonitrile	Polyacrylonitrile	PNA

Exemple d'une polymérisation radicalaire : monomère vinylique, 2 amorceurs différents

1 initiation

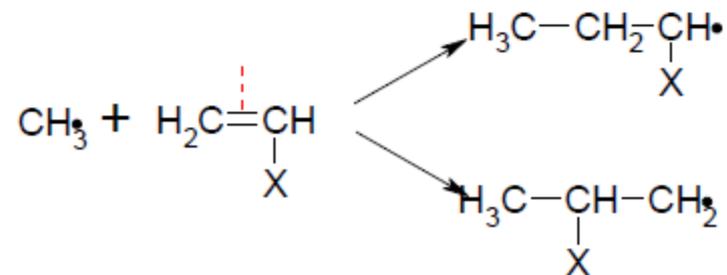
-par scission d'une liaison covalente (O-O) de l'initiateur



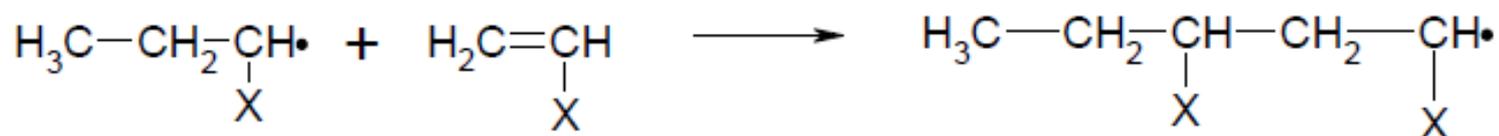
-par réaction d'oxydoréduction



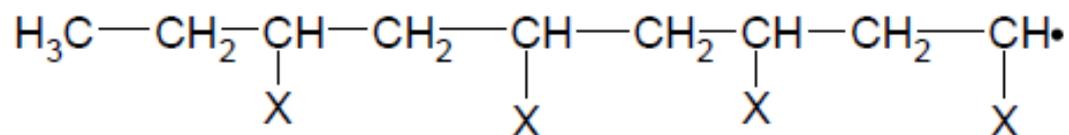
Addition ensuite du radical libre sur le monomère vinylique  $\text{CH}_2=\text{CHX}$  et création d'un centre actif sur la molécule.



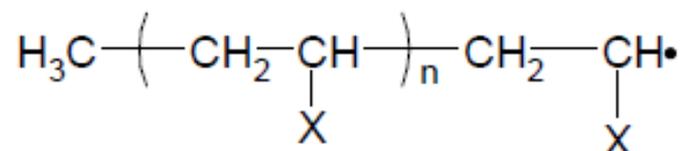
## ② la propagation



Puis addition d'autres monomères.....

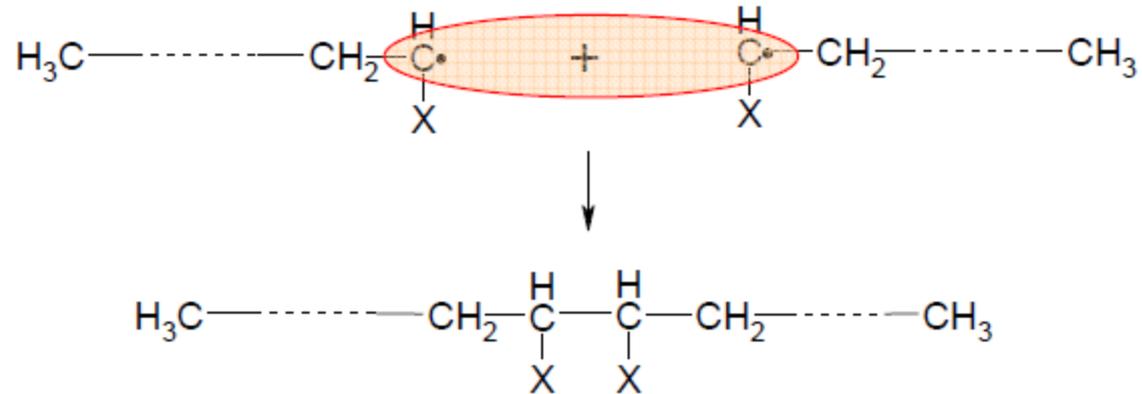


ou

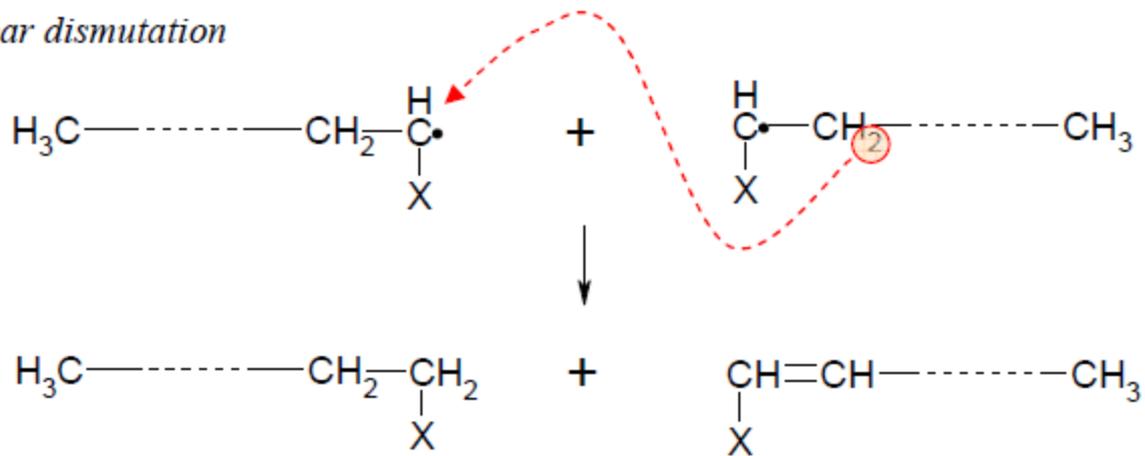


### 3 la terminaison

- par combinaison



- par dismutation



## VIII. Références

1. Mechanism in Organic Chemistry ( Peter Sykes) Longman Scientific & Technical /John Wiley & Sons 1985.
2. Chimie Organique (M. Miocque; C. Combet Farnoux; H. Moskowitz) Masson 1990.
3. Aide-Mémoire de Chimie Organique ( Paul Depovere) Dunod 2006.
4. Chimie Organique (René Milcent) EDP Sciences, 2007.
5. Organic Chemistry ( Francis A. Carey) McGraw-Hill Higher Education 2000.
6. Organic Chemistry ( T.W. Graham Solomons and Craig B. Fryhle) John Wiley & Sons 2011.
7. Chimie Organique Macromoléculaire Polymères (R. Touzani) Faculté Pluridisciplinaire de Nador 2014.
8. Chimie Organique Générale 1 (R. Touzani) Faculté Pluridisciplinaire de Nador 2013.
9. Chimie Organique : Grandes Fonctions (R. Touzani) Faculté Pluridisciplinaire de Nador 2012.