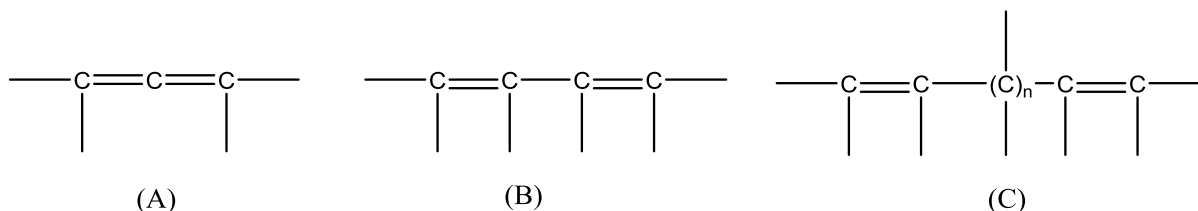


# Chimie des composés polyfonctionnels

## I- Chimie des composés polyfonctionnels:

### 1 Diènes et polyènes

Les deux doubles liaisons d'un diène peuvent se trouver dans les positions relatives suivantes :



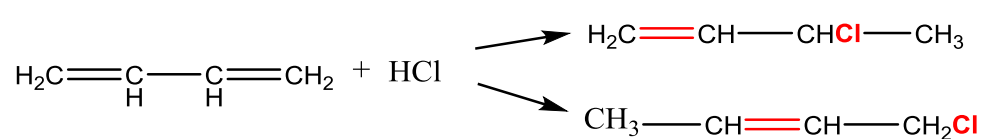
- La structure (A) est celle des allènes, composés instables.
- Dans la structure (C) où deux liaisons simples au moins séparent les deux doubles liaisons. Le spectre UV de ces diènes est le même que celui des alcènes
- Dans la structure (B), en revanche, où les deux doubles liaisons sont conjuguées, elles réagissent comme un ensemble, constituant en quelques sortes un nouveau groupe fonctionnel, et leur spectre UV est fortement modifié.

#### a) Diènes conjugués

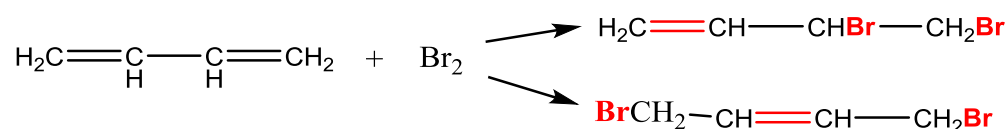
L'exemple le plus simple des diènes de ce type est le buta-1,3-diène.

##### ➤ Addition en 1,4

Action de HCl sur le buta-1,3-diène

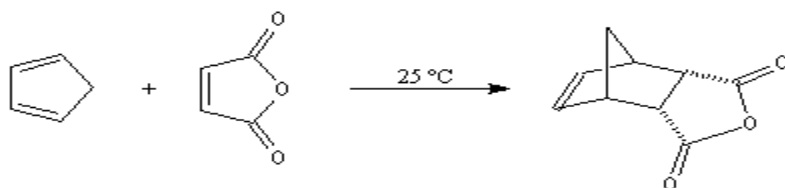


Réaction d'un diène conjugué avec un dihalogène



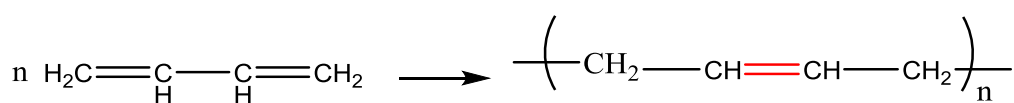
➤ **Cycloaddition (réaction de Diels-Alder)**

La réaction de Diels-Alder entre un diène-1,3 électro-enrichi et un alcène électro- appauvri (diénoophile) conduit à la formation d'un cyclohexène sous contrôle orbitalaire

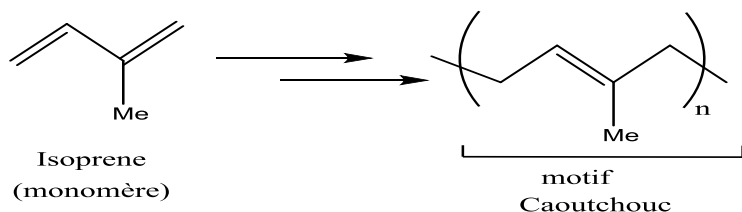


➤ **Polymérisation**

Les diènes conjugués simples, comme le butadiène, peuvent se polymériser selon le schéma:

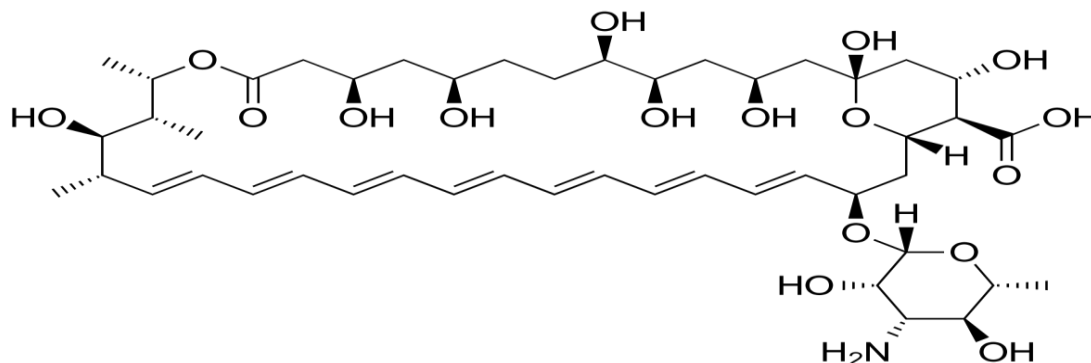


Ces polymères se présentent sous forme d'élastomère, c'est à dire sous forme de substances analogues au caoutchouc.



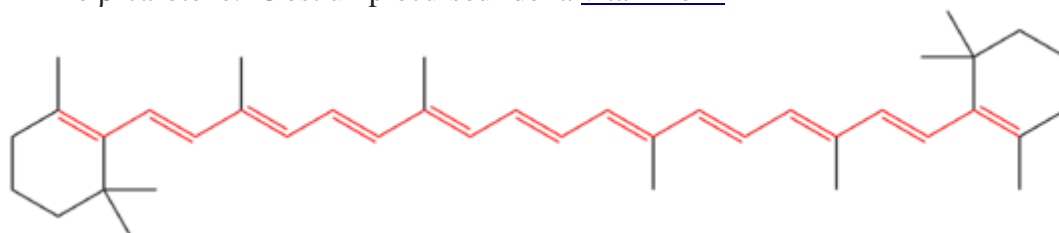
**Intérêt pharmaceutiques**

- Plusieurs antibiotiques polyéniques présentent une activité antifongique, exemple : l'amphotéricine B.



### Amphotéricine B

- Le  $\beta$ -carotène. C'est un précurseur de la [vitamine A](#)



$\beta$ -carotène

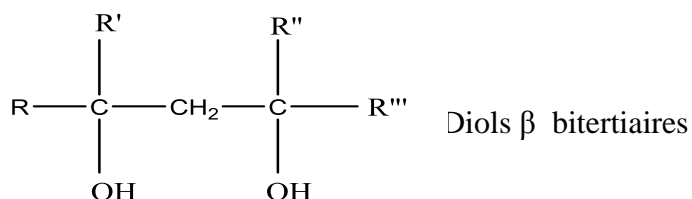
## 2 Diols et polyols

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

Exemple



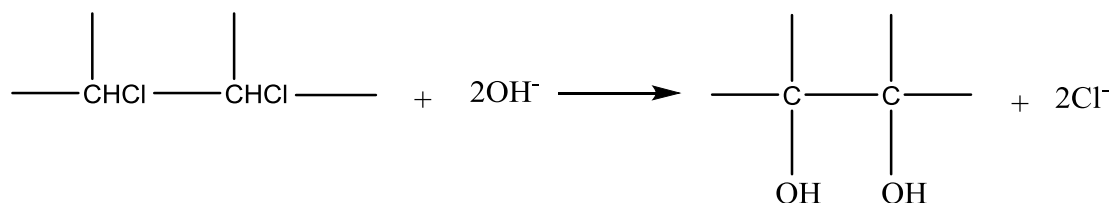
Diol  $\alpha$  primaire-secondaire



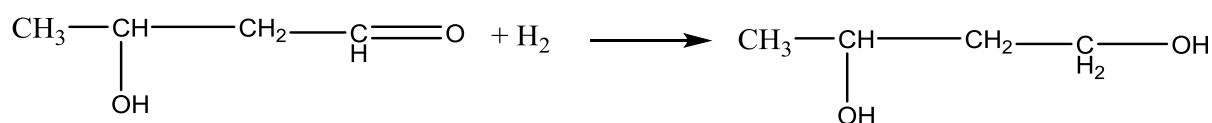
### a) Diols (glycols)

La préparation des diols se fait selon deux méthodes, mais à partir d'un composé possédant :

- soit deux groupements transformables en fonctions alcool, par exemple un dihalogénure:



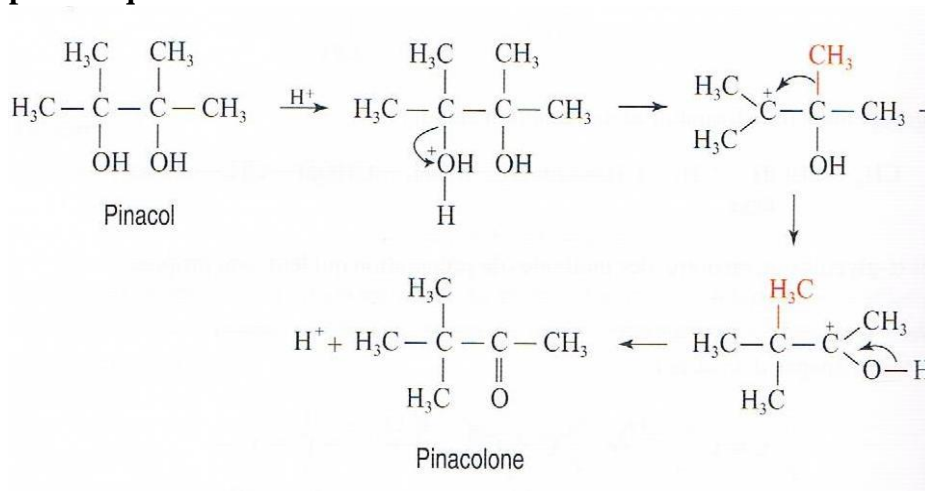
- soit un groupements transformable en fonctions alcool,



**Réactivité:**

La déshydratation des  $\alpha$ -diols

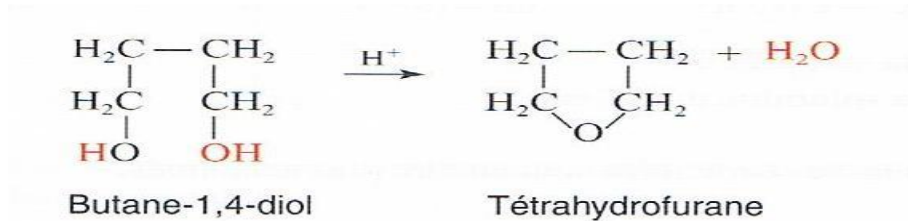
Elle s'accompagne de réarrangement moléculaire, connu sous le nom de « **transposition pinacolique** » :



**La déshydratation des  $\beta$ -diols**

Elle donne, d'une façon normale, un diène mais celle des  $\gamma$ -diols peut conduire, par formation d'un éther-oxyde interne :

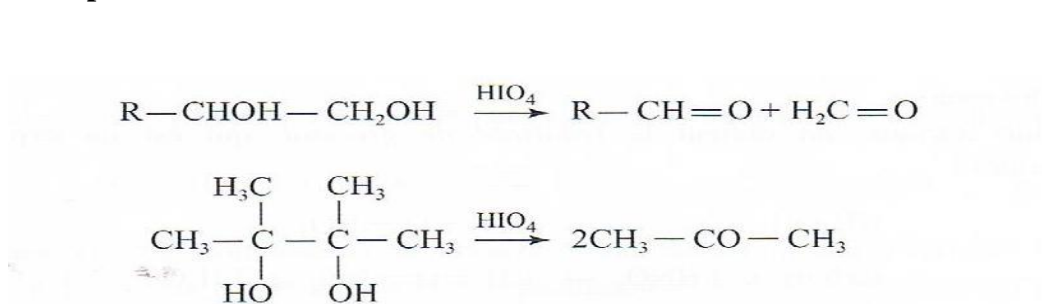
**Exemple**



**L'oxydation des  $\alpha$ -diols**

Par l'acide périodique  $\text{HIO}_4$  ou par l'acétate de plomb  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4\text{Pb}$ , elle provoque la rupture de la liaison C-C entre les deux fonctions

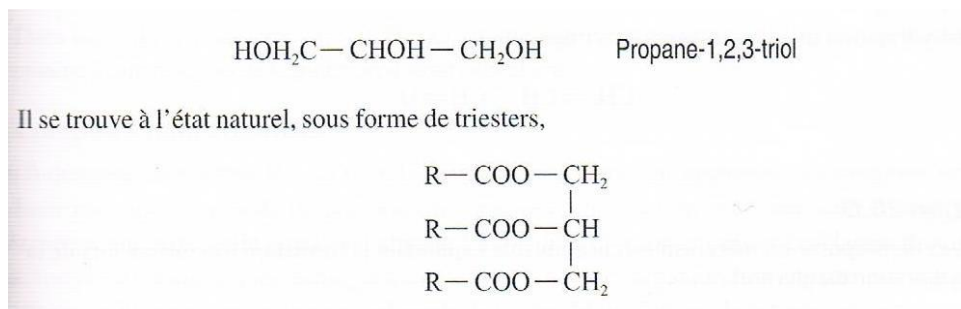
**Exemple**



l'éthane diol HOH<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub>OH ou "éthylène-glycol" fabriqué à partir de l'éthylène, est utilisé dans la fabrication d'explosifs (esters nitrique), dans celle du tergal.

**b) Triols**

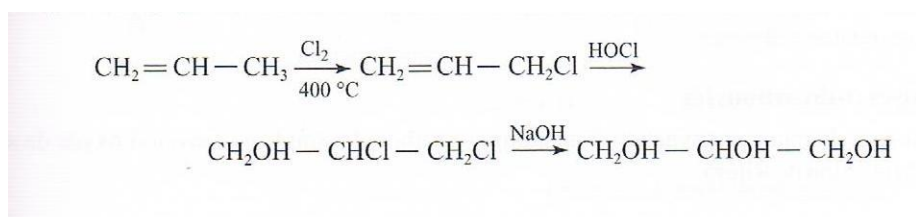
Un seul est vraiment important, le glycérol (ou « glycérine ») :



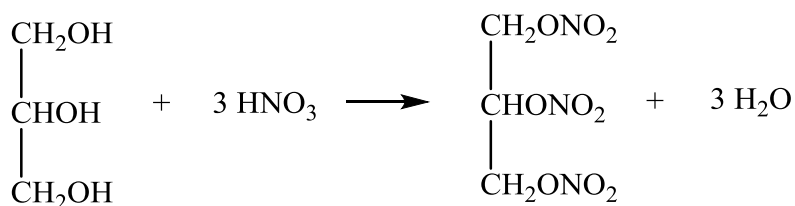
qui constituent les corps gras, graisses ou huiles, d'origine animale ou végétale (huile de lin, d'olive, beurre, etc.).

La préparation du glycérol à partir de ces corps gras peut se faire par hydrolyse.

le glycérol peut être préparer à partir du propène:



- avec l'acide nitrique, on obtient le trinitrate de glycérol, qui est un explosif (appelé nitroglycérine)



Mélangé avec une matière inerte, il constitue la dynamite.

- Utilisations du glycérol

La polyvalence de l'utilisation du glycérol, notamment dans les produits cosmétiques, pharmaceutiques et dans l'industrie alimentaire

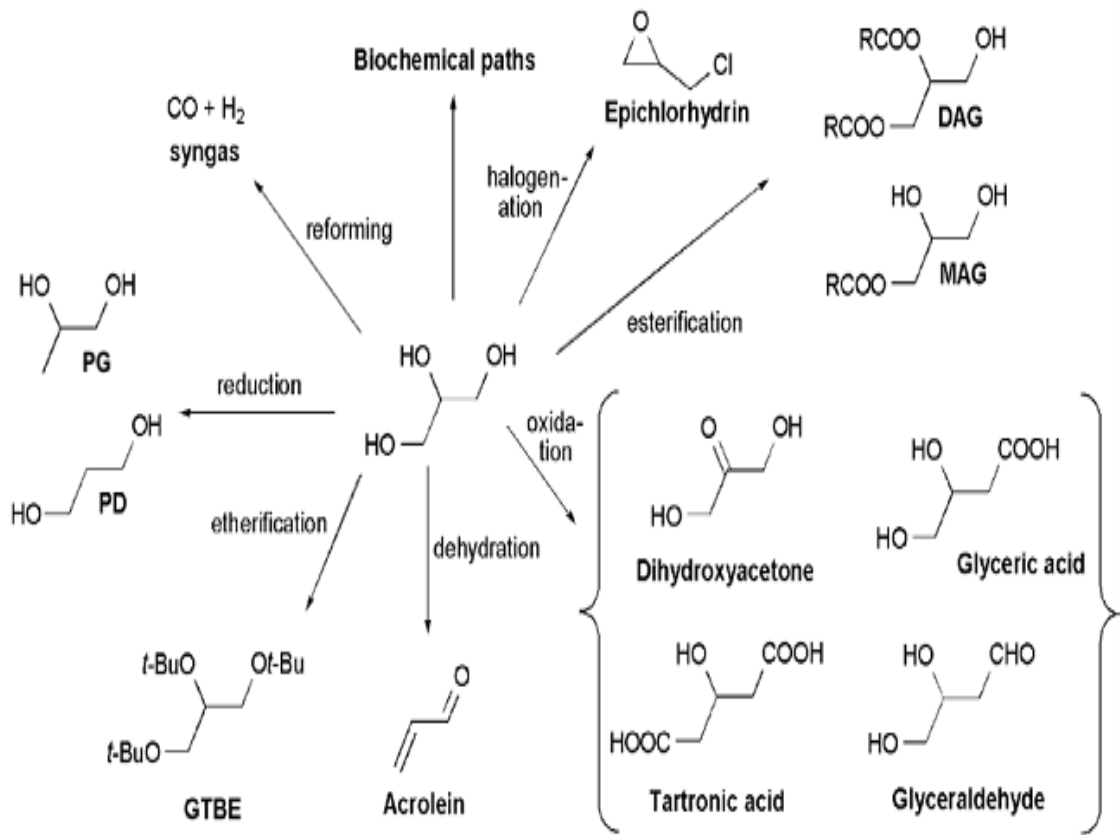


Figure: Sélection des voies de valorisation du glycérol.

### 3. composés dicarboxylés:

Il s'agit de dialdéhyde, de dicétones et d'aldéhydes –cétones.

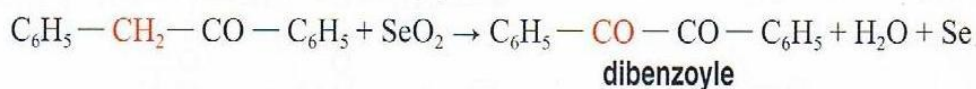
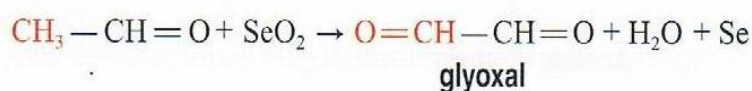
#### a) composés $\alpha$ -dicarboxylés

Il s'agit de dialdéhydes, de dicétones et d'aldéhydes-cétones, dont les deux fonctions peuvent occuper des positions relatives diverses.

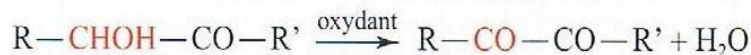
##### a) Composés $\alpha$ -dicarboxylés

Ils peuvent être obtenus par oxydation d'un composé carbonylé simple au moyen d'oxyde de sélénium  $\text{SeO}_2$  (réaction de Riley).

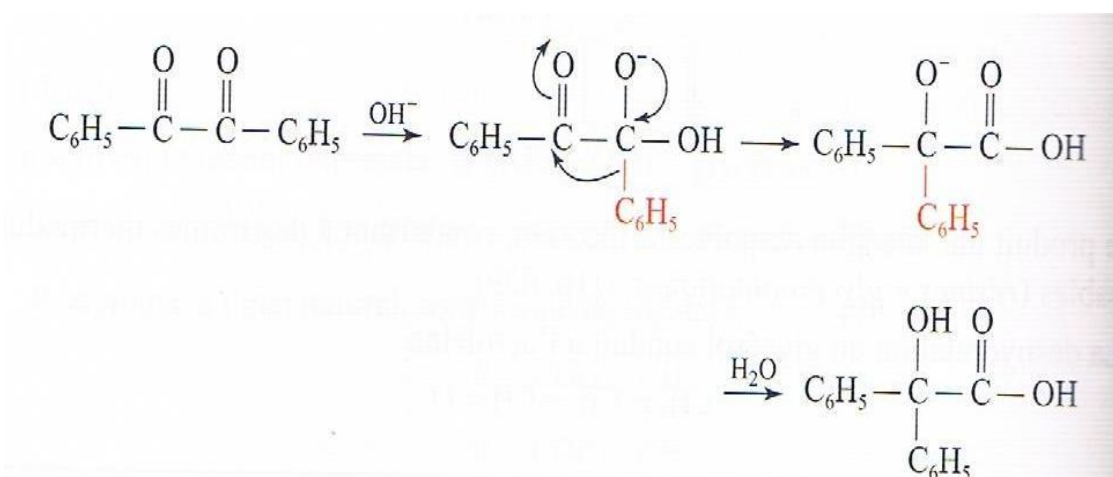
*Exemples :*



On peut également préparer les  $\alpha$ -dicétones par oxydation d'un  $\alpha$ -cétole secondaire (acyloïne) :



En présence d'une base provoque une transposition appelée réarrangement benzyle

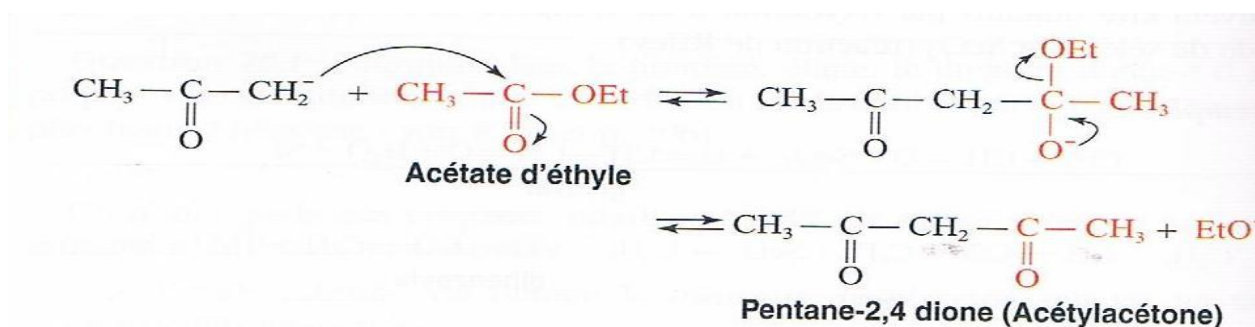


Dans le cas du glyoxal,  $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$  ce réarrangement, comportant alors la migration d'un  $\text{H}$ , se ramène à une réaction de Cannizzaro intramoléculaire.

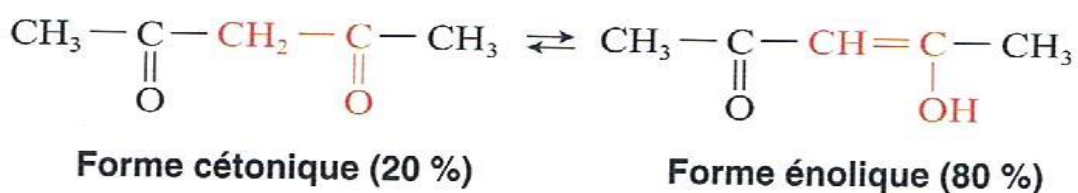


### b) composés $\beta$ -dicarbonylés

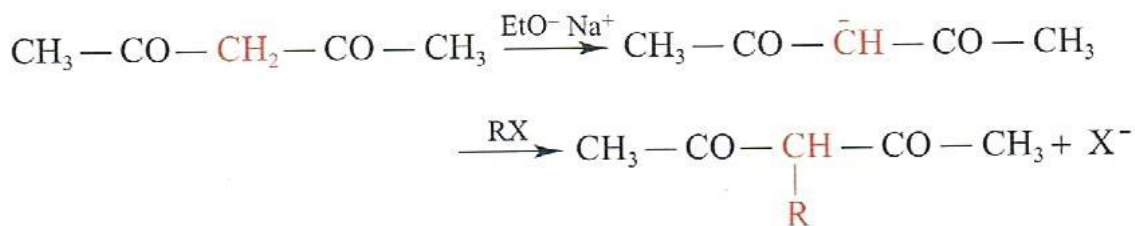
Les composés  $\beta$ -dicétones de la forme  $R-CO-CH_2-CO-R$  sont les plus importants des composés de ce type.



Une caractéristique des  $\beta$ -dicétones est l'existence d'un équilibre tautomère avec une forme énolique nettement prédominante

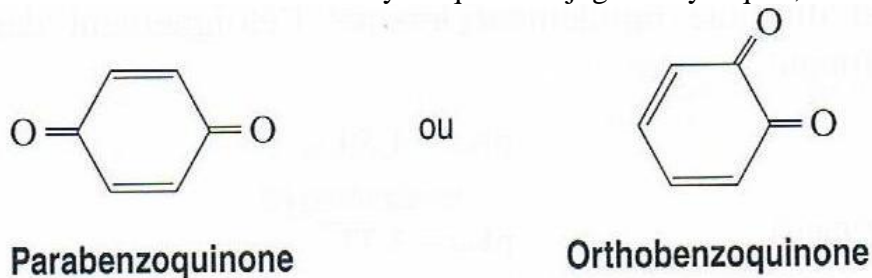


La labilité des H se traduit par la possibilité de remplacer ces atomes d'hydrogènes par des groupements alkyles.



### c) Quinones

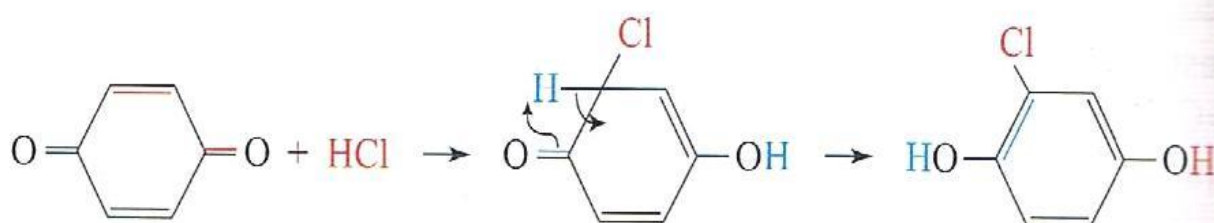
Les quinones sont des dicétones éthyléniques conjuguées cycliques, telles que :



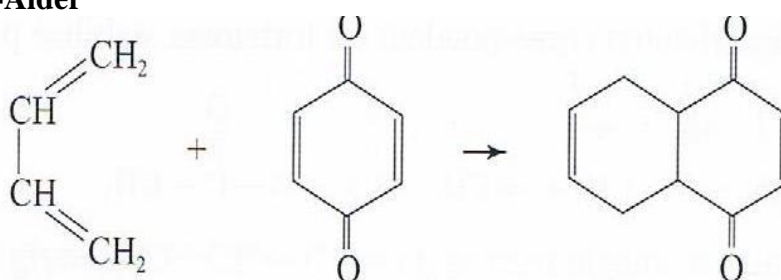
Leur comportement est souvent celui des cétones éthyléniques conjuguées

➤ **Addition 1.4**

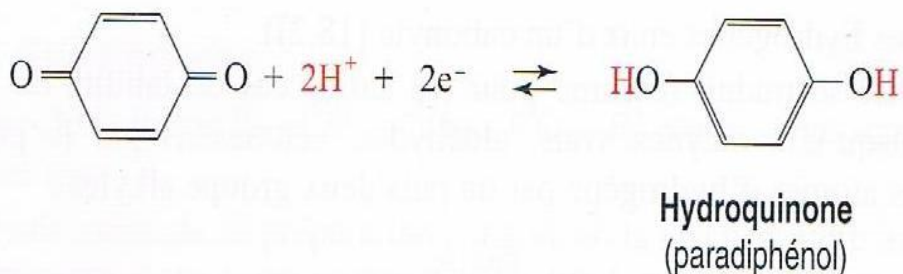
Le chlorure d'hydrogène, par exemple, s'additionne sur la parabenzoïque de la façon suivante :



➤ **Réaction de Diels -Alder**



➤ **Réduction**



**4 .Composés à fonctions mixtes**

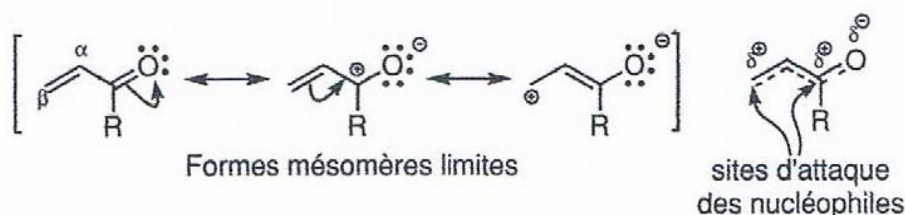
Toutes les combinaisons possibles des fonctions simples ne sont pas d'égal intérêt. La présence simultanée dans une molécule d'une double liaison et d'une fonction quelconque fréquente (alcools, aldéhydes, cétones, acides, halogénures éthyléniques).

**Composés éthyléniques**

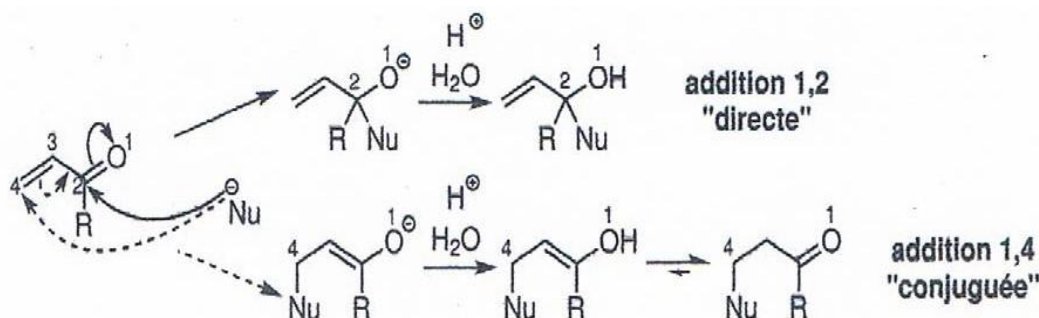
Il se manifeste cependant un mode de réactivité bien particulier lorsque la double liaison se trouve en position conjuguée par rapport à un autre groupement contenant également des électrons  $\pi$ . Le cas des diènes conjugués a déjà été abordé, mais les mêmes particularités apparaissent pour les composés carbonyles éthyléniques.

**a) Composés carbonylés éthyléniques**

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



Addition conjuguée sur Les aldéhydes et cétones  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques

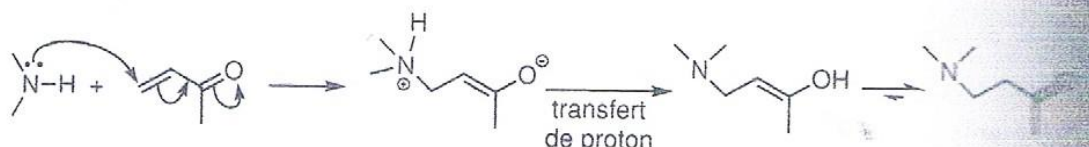


Le type de réactions d'addition (directe ou conjuguée) dépend de plusieurs facteurs :

- la nature du nucléophile
- les conditions opératoires

**L'addition conjuguée des amines et des alcools**

Les amines sont de bons nucléophiles pour les additions conjuguées

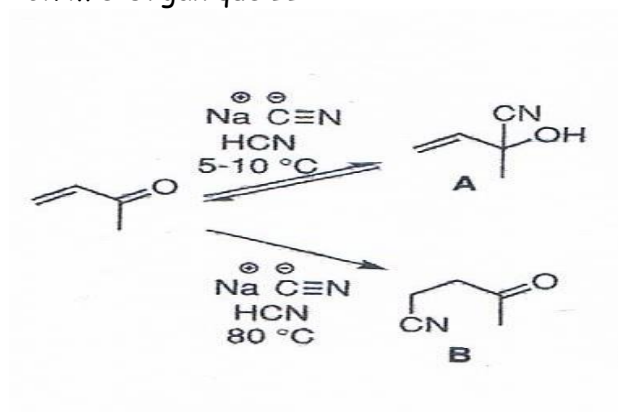


Dérivés carbonylés  $\beta$ -aminés

Les alcools sont des nucléophiles moins puissants que les amines et leur addition conjuguée aux dérivés carbonylés  $\alpha$ - $\beta$ -éthyléniques requiert une catalyse acide ou basique.

**L'addition de l'ion cyanure : addition directe et conjuguée**

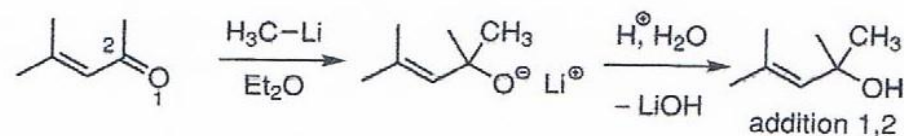
Lorsque la réaction est réalisée entre 5 et 10 °C, la réaction directe a lieu (contrôle cinétique), alors qu'à 80°C, la réaction d'addition conjuguée est observée (contrôle thermodynamique).



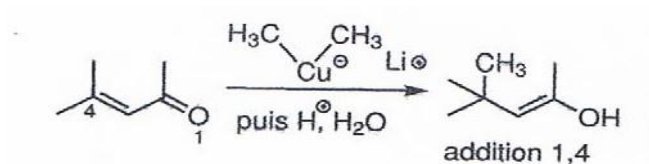
### L'addition d'organométalliques

Le produit isolé lors de l'addition d'un organométallique à un dérivé carbonyle  $\alpha,\beta$ -éthyléniques dépend de la nature du métal:

Les organométalliques fortement polarisés ( $\text{RLi}$  et  $\text{RMgX}$ ) interagissent avec la liaison  $\text{C}=\text{O}$  elle-même fortement polarisée.



Alors que les organométalliques moins polarisés ( $\text{R}_2\text{CuLi}$ ) interagissent plutôt avec l'atome de carbone électrophile en position  $\beta$ .



### b) Hydroxy-Acides

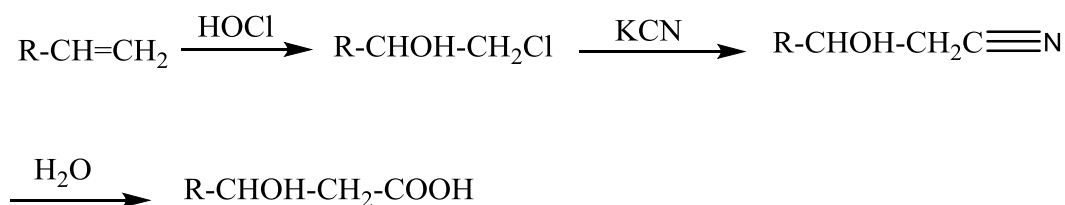
Pour les obtenir, on peut, en utilisant les méthodes classiques de préparation de chaque fonction :

- partir d'un acide et créer la fonction alcool.

Par exemple



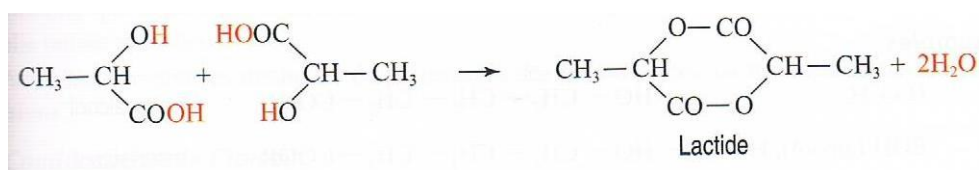
- Créer les deux fonctions



Il se manifeste quelques particularités dans les propriétés des acides-alcools  $\alpha$ , d'une part, et  $\gamma$  ou  $\delta$  d'autre part.

### $\alpha$ -hydroxyacides. Lactides

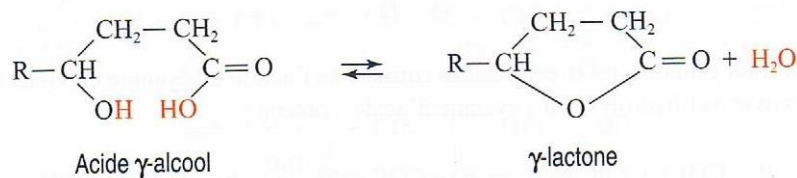
Les  $\alpha$ -hydroxyacides, comme l'acide lactique  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$  peuvent donner lieu à une estérification réciproque de deux molécules, avec formation d'un diester cyclique appelé un lactide :



Cette réaction est si facile qu'il n'est pas possible de conserver un acide  $\alpha$ -alcool, si ce n'est sous forme d'un de ses sels.

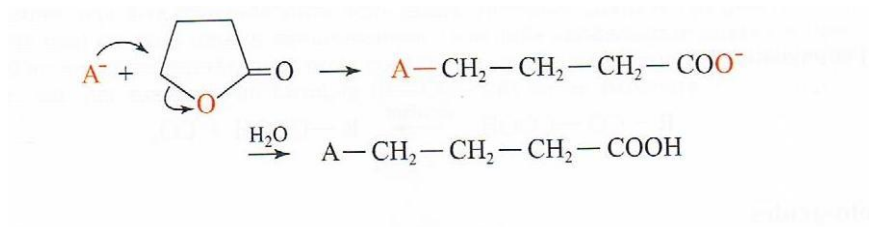
### Acides $\beta$ - et $\gamma$ -alcool. Lactones

Les acides alcools  $\gamma$  ou  $\delta$  ont leurs deux fonctions suffisamment proches dans l'espace pour qu'il se produise une estérification intramoléculaire, donnant une  $\gamma$ - ou  $\delta$ - lactone :

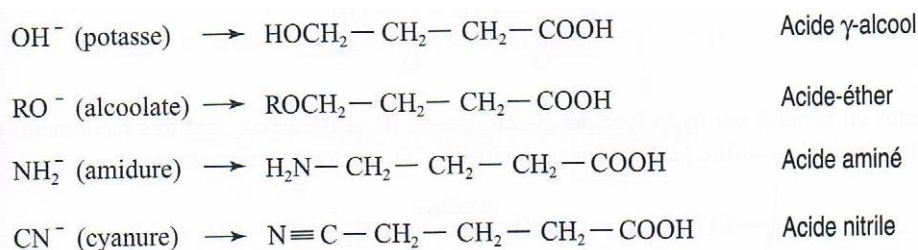


Cette réaction est très facile, au point qu'il est difficile d'isoler à l'état pur un acide-alcool de ce type, car il est constamment en équilibre avec la lactone, qui peut même constituer la majeure partie du mélange (les acides  $\beta$ -alcools ne manifestent pas cette tendance, car la lactone correspondante comporterait un cycle à quatre atomes, peu stable).

En milieu basique les lactones peuvent être ouvertes par divers réactifs nucléophiles, selon l<sup>22</sup>ne schéma général suivant :

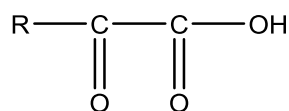


### Exemples

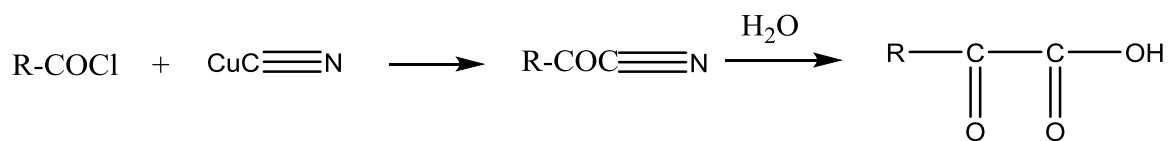


## 7. Acides et esters cétoniques

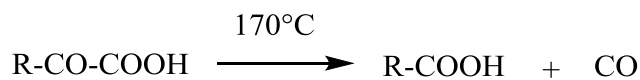
### a) $\alpha$ -céto-acides,



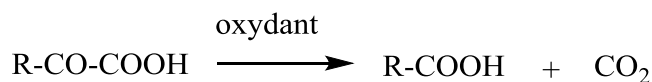
Une préparation générale des  $\alpha$ -céto-acides consiste en l'action du cyanure cuivreux sur un chlorure d'acide, suivie de l'hydrolyse du «cyanure d'acide» obtenu :



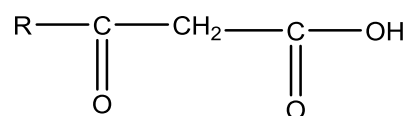
Leur comportement est caractérisé par une forte tendance à perdre un atome de carbone, soit par chauffage,



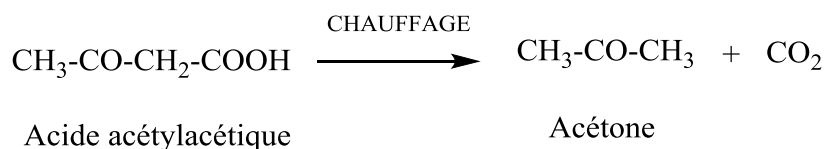
soit par oxydation,



b)  $\beta$ -céto-acides

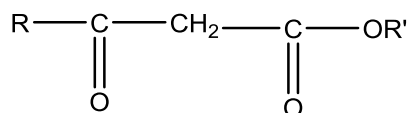


Obtenus en général par hydrolyse des  $\beta$ -céto-esters, ils se décarboxylent très facilement, Par un léger chauffage, c'est-à-dire perdent une molécule de  $\text{CO}_2$  en donnant une cétone.



c)  $\beta$ -céto-esters

Ils sont beaucoup plus stables que les  $\beta$ -céto-acides



Parmi les nombreuses méthodes de préparation des ( $\beta$ -céto-acides, on retiendra ici que deux réactions

**Condensation de Claisen**

Entre deux molécules d'ester, par exemple deux molécules d'acétate d'éthyle :

