

Chimie Organique 1

4TBX 209 U

**Théories électroniques, structurales et
grands principes de la chimie organique**

**Réactivité de quelques composés
aliphatiques et aromatiques**

Denis Deffieux (denis.deffieux@u-bordeaux.fr)

Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques



Structure de ces molécules

Paul Arnauld :

Chapitres ↗ 1-3

↓ 4-5, 12, 26

↘ 8-10, 12, 13-14

Partie I. (5 cours)

Structure géométrique

Liaison chimique :

La liaison covalente du carbone : structure des alcanes

Isomérie de conformation

Ethane, butan-2-ol

Cyclohexane

Sucres – forme cyclique

Stéréochimie

Enantiométrie

Diastéréoisométrie

Partie II. (5 cours)

Introduction à la notion de réactivité - Structure électronique

Types de réactions

Profils de réaction

Effets électroniques :

Effets inductifs

Effets mésomères

Types de réactifs :

Bases et Acides

Nucléophiles et Electrophiles

Intermédiaires réactionnels

Partie III. (6 cours)

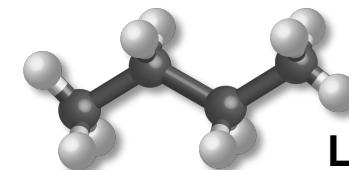
Réactivité :

- des alcanes
- des alcènes
- des alcynes
- des aromatiques
- des composés halogénés
- des organomagnésiens

Chapitre 1 : Chimie des alcanes

1. Propriétés physiques et structurales

Les alcanes sont présents en grande quantité dans les gisements de gaz et de pétrole.
Certains sont présents dans le monde animal et végétal.



Le butane

- hydrocarbure saturé (linéaire, ramifié : C_nH_{2n+2} ou cyclique : C_nH_{2n})
- gaz, liquide ($4 < nC < 17$) ou solide
- apolaire, insoluble dans l'eau (densité d'environ 0,7)
- C tétraédrique (hybridation sp^3), angle de liaison de $109,5^\circ$
- C-H = 1.07 angström, C-C = 1.54 angström
- $E(C-H) = 439 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E(C-C) = 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (liaisons fortes)
- souvent structure en zigzag

Nombrer <i>n</i> d'atomes de carbone	Formule brute	Préfixe	Nom	Formule semi-développée
1	CH_4	méth-	méthane	CH_4
2	C_2H_6	éth-	éthane	CH_3-CH_3
3	C_3H_8	prop-	propane	$CH_3-CH_2-CH_3$
4	C_4H_{10}	but-	butane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
5	C_5H_{12}	pent-	pentane	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$
6	C_6H_{14}	hex-	hexane	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$

Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

Les alcanes sont faiblement réactifs. Appelés également « paraffines », du latin « *parum affinis* » qui signifie faible affinité. Les liaisons C-H et C-C sont fortes et apolaires. En pétrochimie, ils fournissent des alcènes par vapocraquage, des alcanes ramifiés par craquage catalytique (indice d'octane) et des composés aromatiques (benzène par exemple) par reformage catalytique.

TABLE 8.4 Average Bond Enthalpies (kJ/mol)

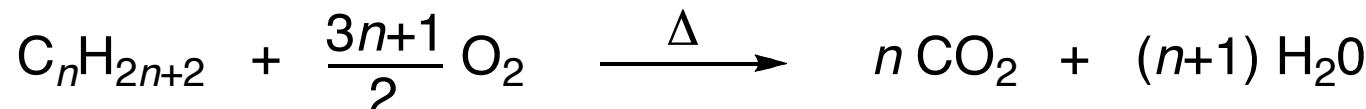
Single Bonds							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Multiple Bonds							
C=C	614	N=N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1072						

Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 1. Combustion

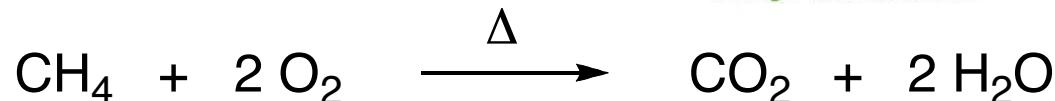
Cette réaction radicalaire est largement exploitée pour produire de l'énergie



Réaction très **exothermique**

Cas du méthane : gaz naturel

gaz naturel 
l'énergie de votre avenir.



- Rupture de 4 liaisons C-H ($4 \times 413 \text{ kJ/mol}$) et 2 doubles liaisons O=O ($2 \times 495 \text{ kJ/mol}$).
- Création de 2 doubles liaisons C=O ($2 \times 799 \text{ kJ/mol}$) et 4 liaisons O-H ($4 \times 463 \text{ kJ/mol}$)

Au bilan, $\Delta H^\circ = E_{\text{absorbée}} - E_{\text{libérée}}$
 $= \Sigma \Delta H^\circ (\text{liaisons brisées}) - \Sigma \Delta H^\circ (\text{liaisons formées})$
 $= 2642 - 3450 = - 808 \text{ kJ/mol}$

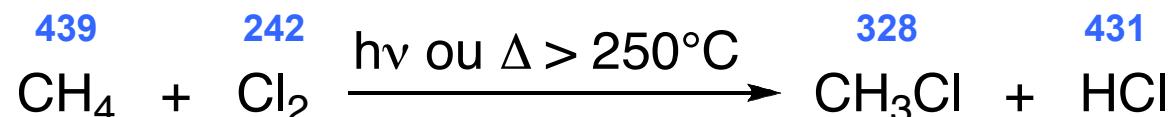
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

C'est une réaction de substitution radicalaire qui implique un dihalogène (Cl_2 ou Br_2) qui doit être irradié avec de la lumière UV ($h\nu$) ou chauffé ($T > 250^\circ\text{C}$)

Cas de la chloration du méthane :

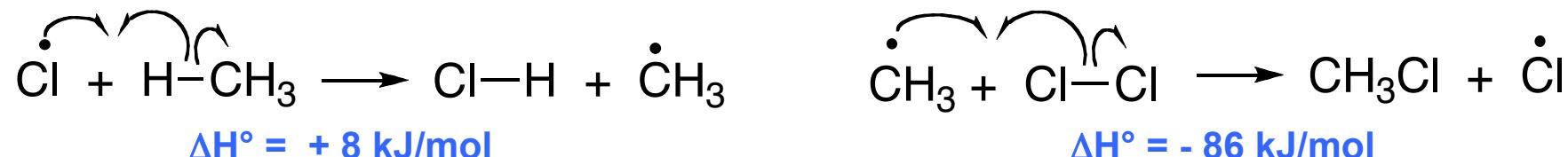


Mécanisme : radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

Initiation : rupture d'une partie des liaisons les plus faibles dans les réactifs



Propagation : réactions auto-entretenues



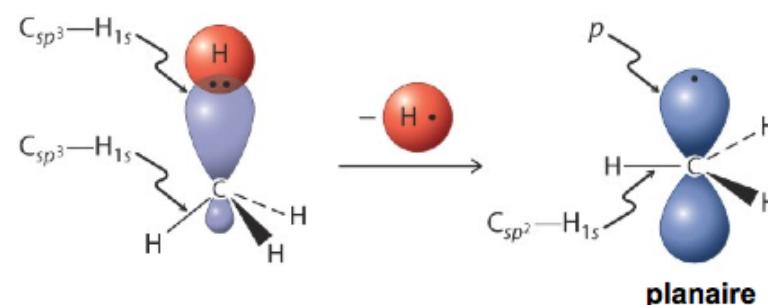
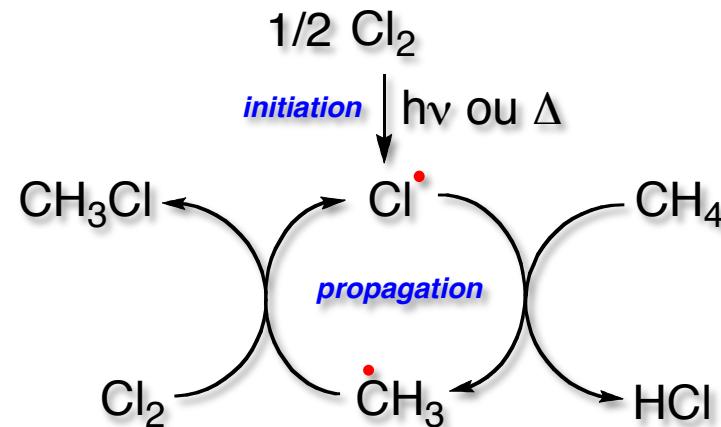
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

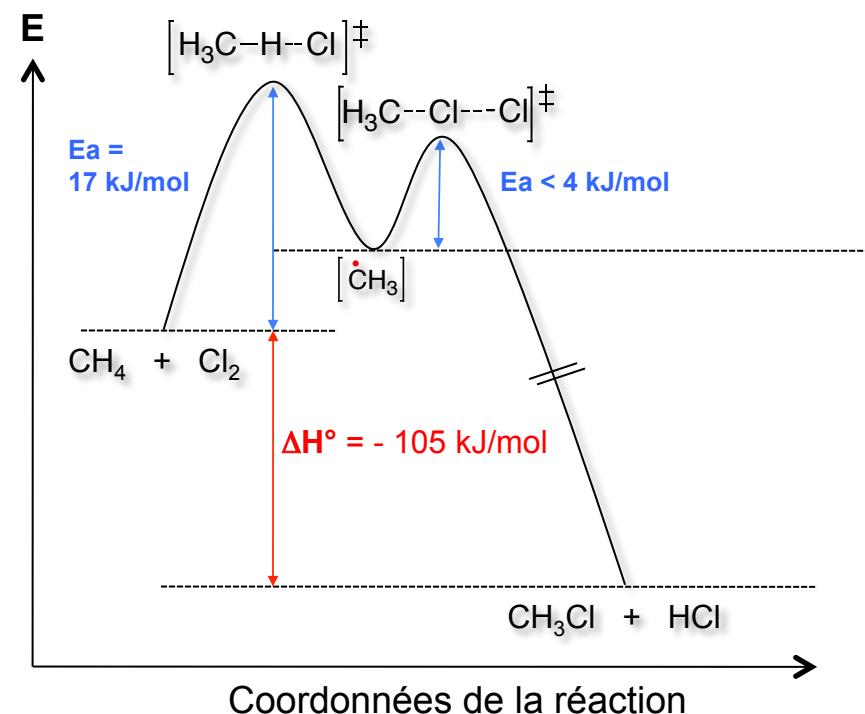
2. 2. Halogénéation

Cas de la chloration du méthane :

Propagation : réactions auto-entretenues



Profil énergétique de la réaction



Intermédiaire de la réaction
arrangement quasi-planaire,
hybridation de type sp^2

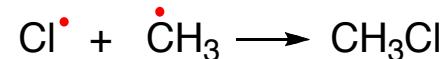
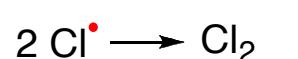
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

Cas de la chloration du méthane :

terminaison : couplage de deux radicaux



- Polysubstitution (séléctivité)

Selon la proportion des réactifs, un remplacement progressif séquentiel des hydrogènes de l'alcane conduit à un mélange de composés halogénés.



- Halogénéation du méthane avec d'autres halogène

	F	Cl	Br	I	
$\text{X}_2 \longrightarrow 2 \text{X}^\bullet$	+155	+242	+192	+151	Ea (kJ/mol)
$\text{X}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{HX}$	-125	+8	+75	+142	
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}^\bullet$	-306	-113	-105	-88	enthalpie (kJ/mol)
$\text{X}^\bullet + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3 + \text{HX}$	-431	-105	-30	+54	

Chapitre 1 : Chimie des alcanes

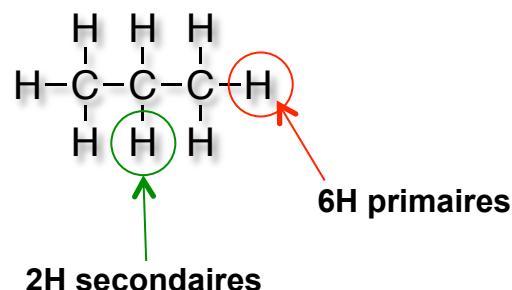
2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

- Chloration des alcanes supérieurs

Cas de l'éthane : que des H primaires, chloration selon un mécanisme radicalaire en chaîne

Cas du propane :



Rapport statistique :	75	25
Rapport observé :	43	57

Les liaisons C-H secondaires sont plus faibles que les liaisons C-H primaires : abstraction nécessitant une **Ea plus faible**

Calcul de la réactivité relative

$$\frac{\text{Réactivité relative H secondaire}}{\text{Réactivité relative H primaire}} = \frac{\frac{\% \text{ produit}}{\text{nombre H secondaire}}}{\frac{\% \text{ produit}}{\text{nombre H primaire}}} = \frac{57 / 2}{43 / 6} = 4$$

Le chlore présente une sélectivité de 4 : 1 pour l'abstraction d'un H secondaire versus un H primaire

Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

Chloration des alcanes supérieurs

- Chloration des alcanes supérieurs

Cas de l'éthane : que des H primaires, chloration selon un mécanisme radicalaire en chaîne

Cas du propane :

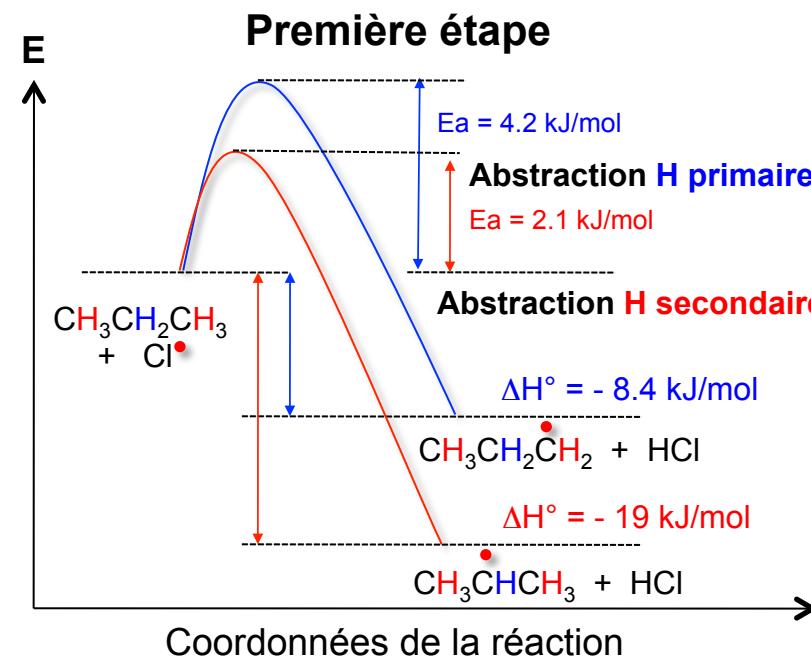
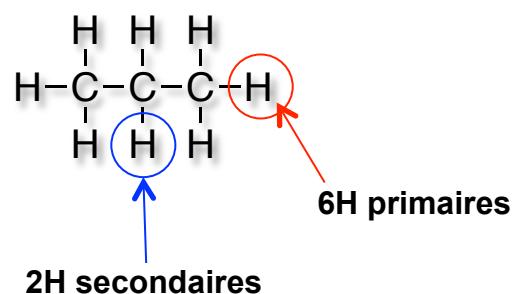


Rapport statistique : 75

Rapport observé : 43

25

57

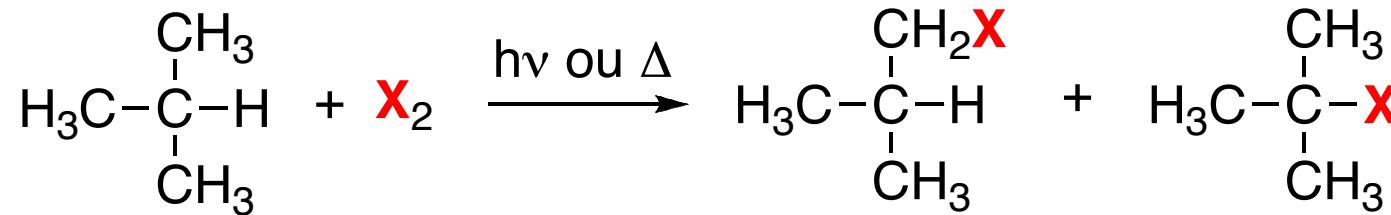


Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

Cas du 2-méthylpropane



Rapport statistique

Rapport observé : X = **CI**

X = Br <1

Réactivité relative

$$\frac{H \text{ tertiaire}}{\text{Réactivité relative}} = \frac{36 / 1}{64 / 9} = 5 \text{ pour C}$$

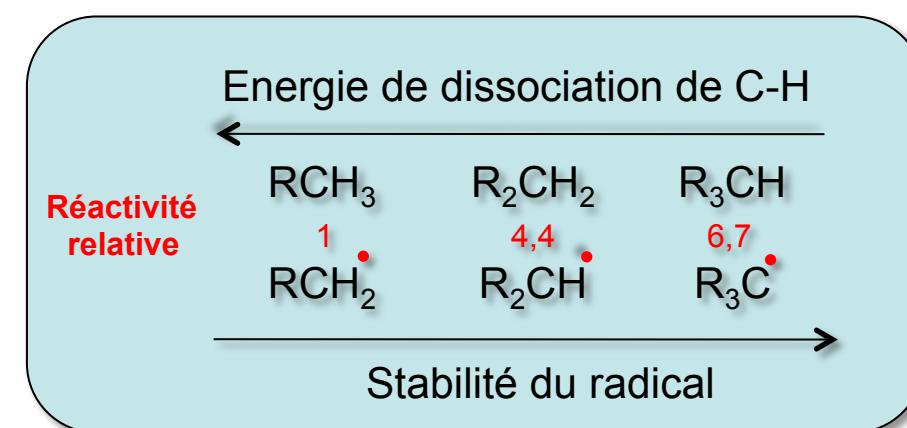
Réactivité relative 64 / 9

$$H_{\text{ primaire}} = \frac{90 / 1}{1 / 9} => 810 \text{ pour Br}$$

- La bromation radicalaire est beaucoup plus sélective que la chloration

- La chloration radicalaire est peu sélective. Le chlore peut-être remplacé par d'autres sources moins toxiques et corrosives : N-chlorosuccinimide ou le chlorure de sulfuryle

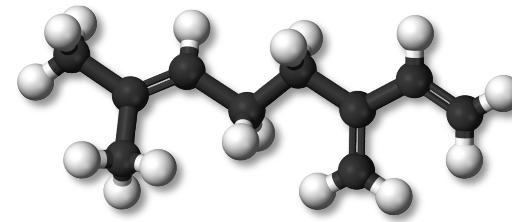
- La fluoruration radicalaire est très exothermique et est difficile à contrôler



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

1. Propriétés physiques et structurales

Les alcènes sont des hydrocarbures qui possèdent une double liaison C=C. Ils sont extrêmement rares dans la nature, les gisements de gaz et de pétrole ne contenant pas ce type de composés. Ils ont formés en quantité industrielle par vapocraquage au cours du raffinage du pétrole brut. En revanche, on trouve des polyènes qui renferment plusieurs doubles liaisons dans la nature (terpènes) comme par exemple le myrcène dans le laurier.

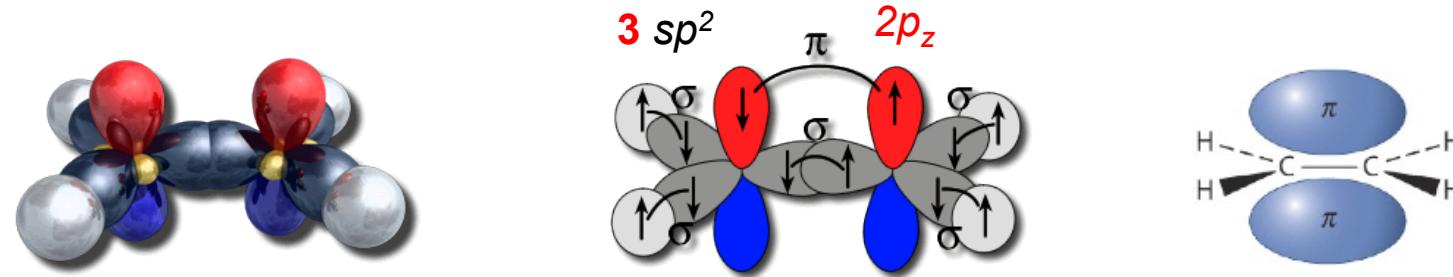


Le myrcène

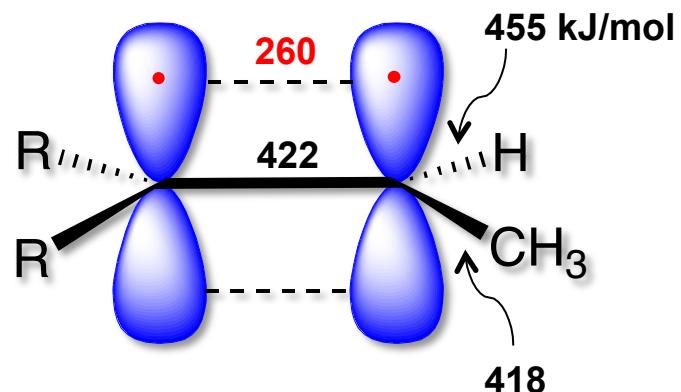
- hydrocarbure insaturé (linéaire, ramifié : C_nH_{2n} ou cyclique : C_nH_{2n-2})
- gaz, liquide ($4 < nC < 17$) ou solide
- apolaire, insoluble dans l'eau (densité d'environ 0,7)
- C trigonaux (hybridation sp^2), angle de liaison de 120°
- C-H = 1.07 angström, C-C = 1.54 angström, C=C = 1.34 angström
- $E(C-H) = 439 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E(C-C) = 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E(C=C) = 682 \text{ kJ.mol}^{-1}$
(liaisons fortes)

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

1. Propriétés physiques et structurales



Recouvrement axial de 2 orbitales sp^2 : liaison σ
 Recouvrement longitudinal de 2 orbitales $2p$: liaison π



- La force de la contribution de la liaison π est mesurée par l'énergie d'activation requise pour l'isomérisation thermique du 1,2-dideutérioéthane : environ **260 kJ/mol**
- Energie requise pour dissocier 2 fragments CH_2 : **422 kJ/mol**
- Les autres liaisons σ sont plus fortes que dans les alcanes : recouvrement avec des orbitales sp^2 compactes

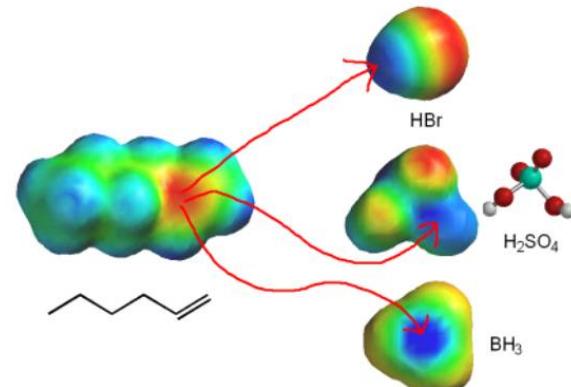
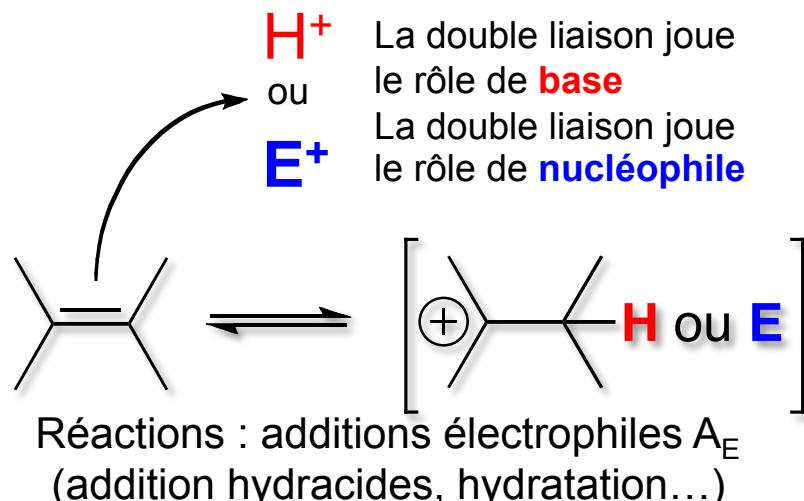
La réactivité des alcènes est caractérisée par des **additions sur la liaison π** qui apporte la plus faible des contributions. Au cours de ces réactions la liaison σ C-C n'est pas coupée.

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

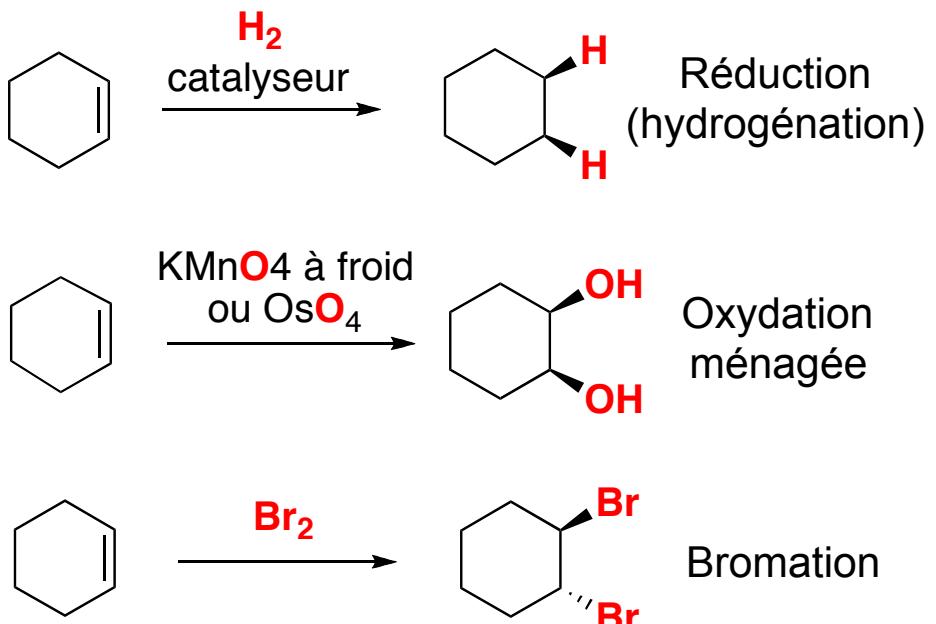
2. Réactivité

2. 1. généralité

Caractère nucléophile et basique de la double liaison



Réactions d'addition en milieu neutre



- La réaction d'addition est énergétiquement favorable (très souvent exothermique)

- Ces réactions sont stéréospécifiques : le mécanisme impose une stéréochimie relative précise dans le produit obtenu

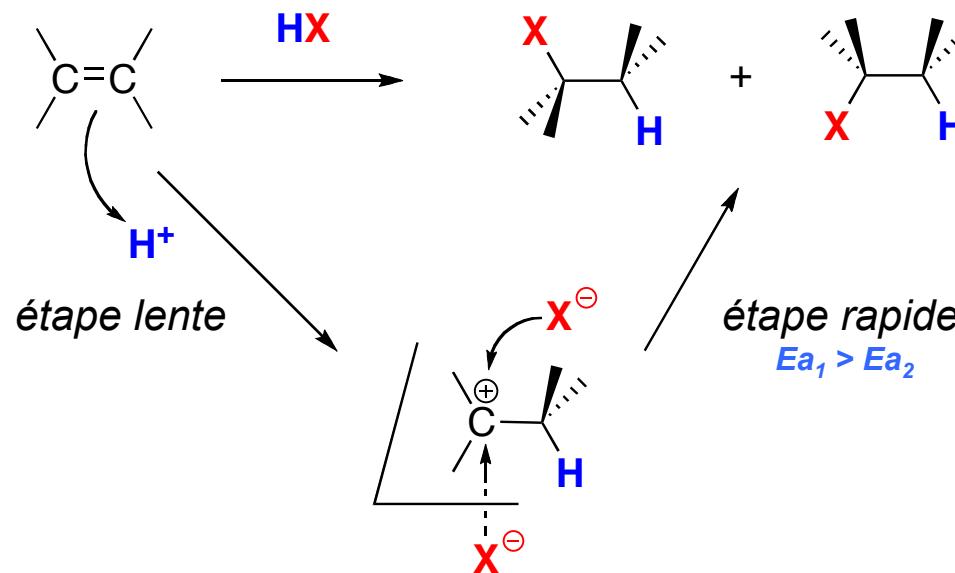
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

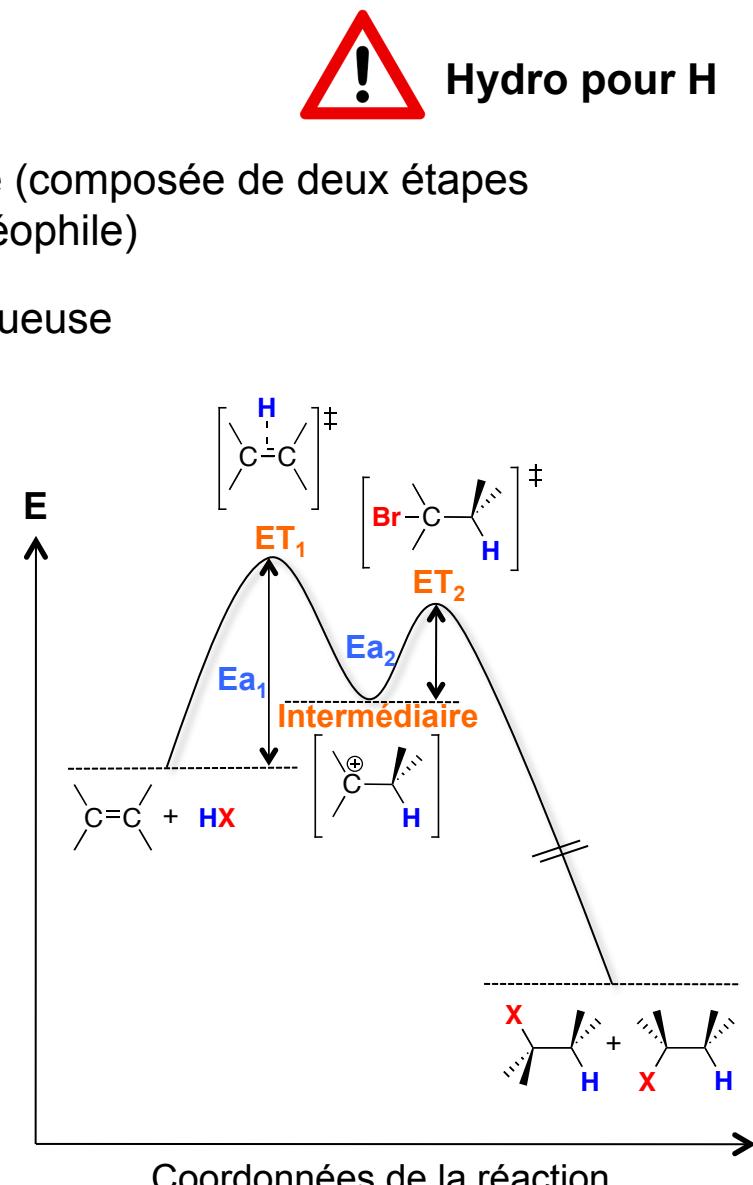
Mécanisme en conditions ioniques : addition électrophile (composée de deux étapes successives : une protonation suivie d'une addition nucléophile)

HX = HCl, HBr, HI partiellement dissociés en solution aqueuse



Intermédiaire carbocationique

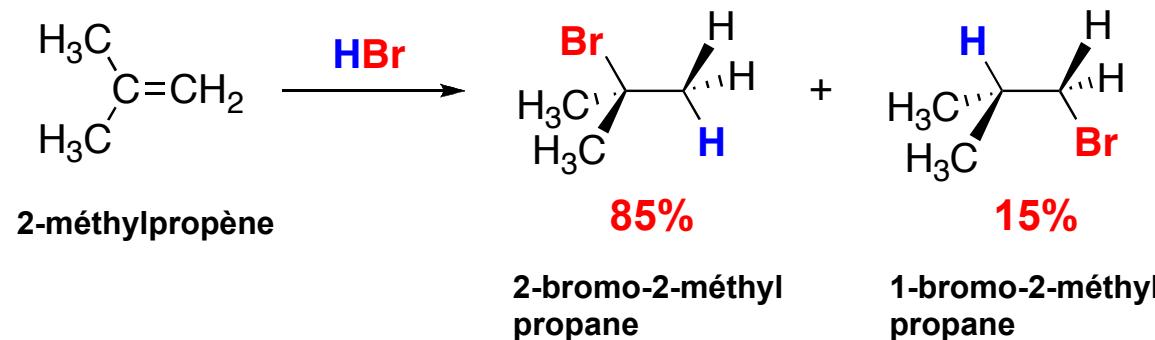
Ordre de réactivité : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation : conditions ioniques

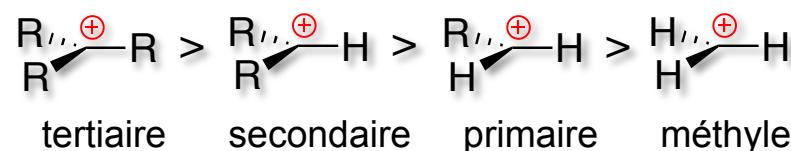


La réaction est régiosélective :

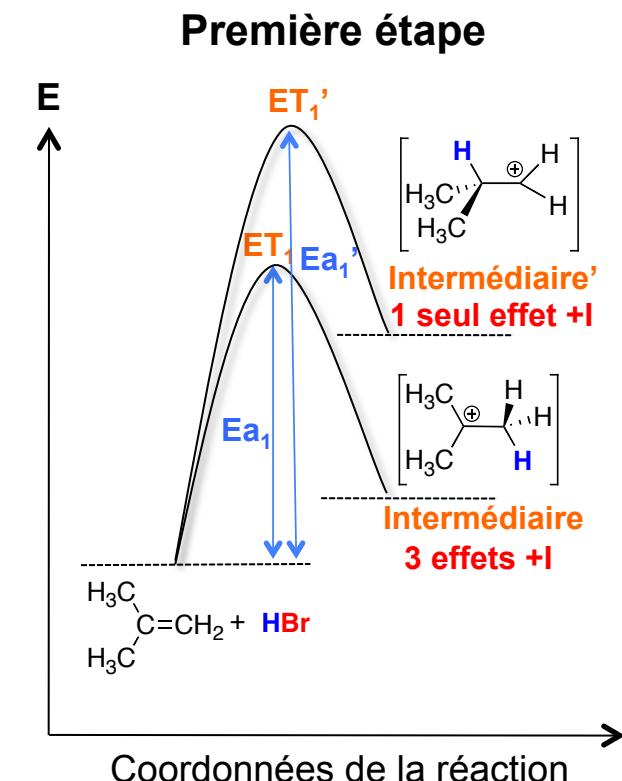
addition préférentielle du H^+ sur un des deux sites possibles

Les substituants électrodonneurs (+I, +M) stabilisent l'**intermédiaire** carbocation (augmentation de la densité électronique), la réaction est plus rapide (E_a , diminué)

Stabilité décroissante de l'**intermédiaire** carbocation :



Règle de Markovnikov :
le nucléophile se fixe sur
le carbone le plus substitué



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

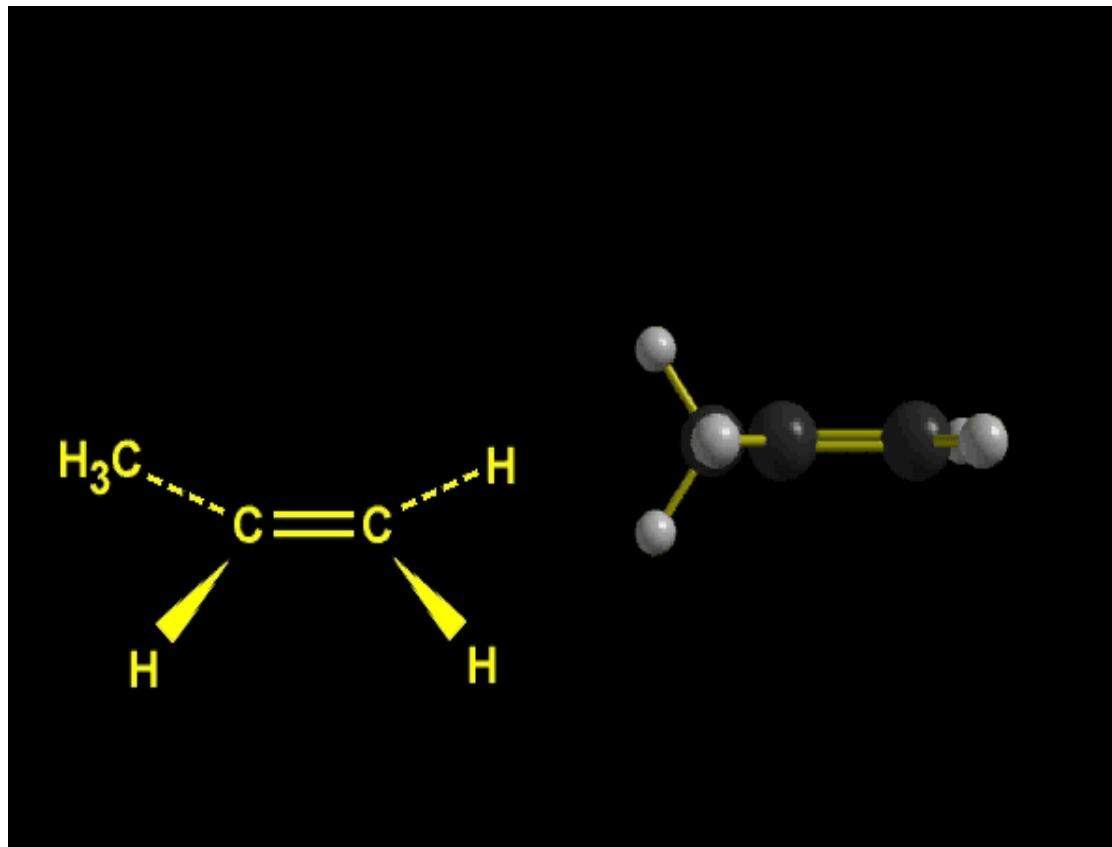
2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

Règle de Markovnikov :
le nucléophile se fixe sur
le carbone le plus substitué

Conditions ioniques : la réaction est **régiosélective**

Par contre si un C* se forme, la réaction n'est pas stéréosélective



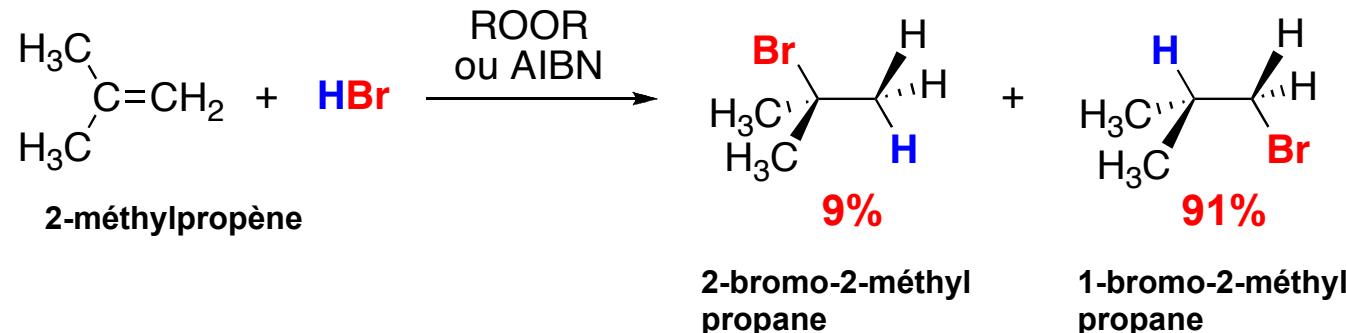
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

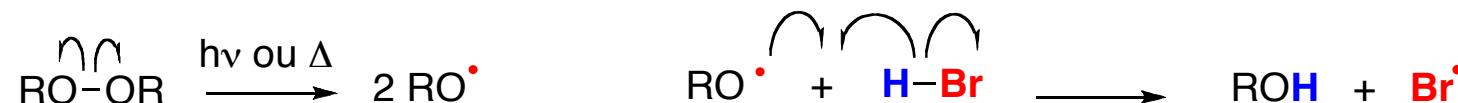
Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

Anti-Markovnikov (effet Karash)



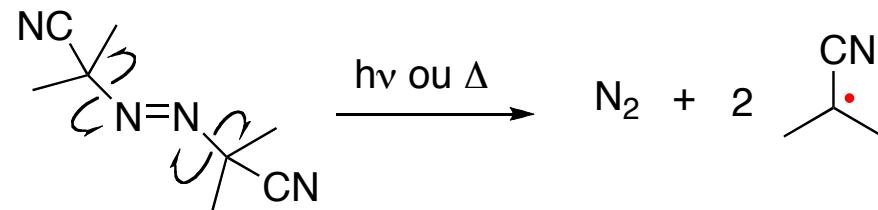
Mécanisme en conditions radicalaires : trois étapes, initiation, propagation, terminaison

Initiation : rupture d'une partie des liaisons les plus faibles dans les réactifs



rupture homolytique, $\Delta H^\circ = + 163 \text{ kJ/mol}$

Azobisisobutyronitrile : AIBN



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

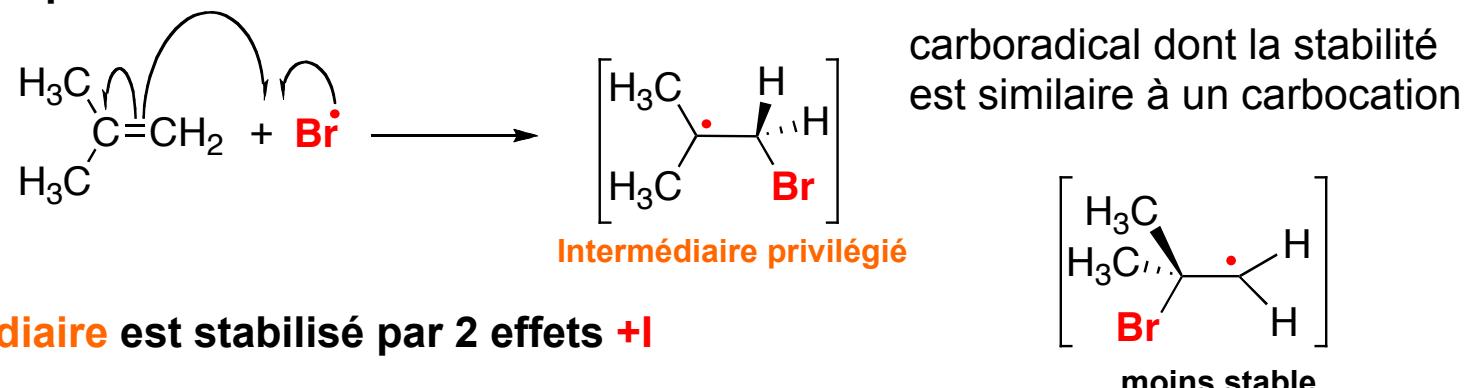
2. 2. Hydrohalogénéation

Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

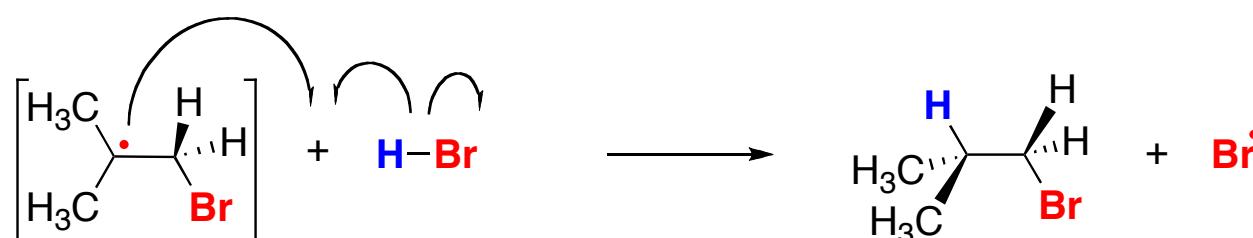
Anti-Markovnikov
(effet Karash)

Propagation : réactions auto-entretenues (2 étapes)

Première étape



Deuxième étape



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

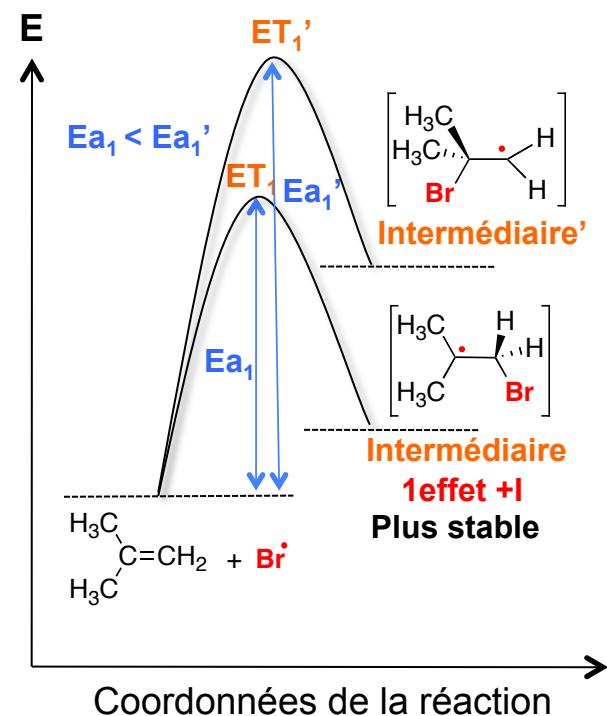
2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

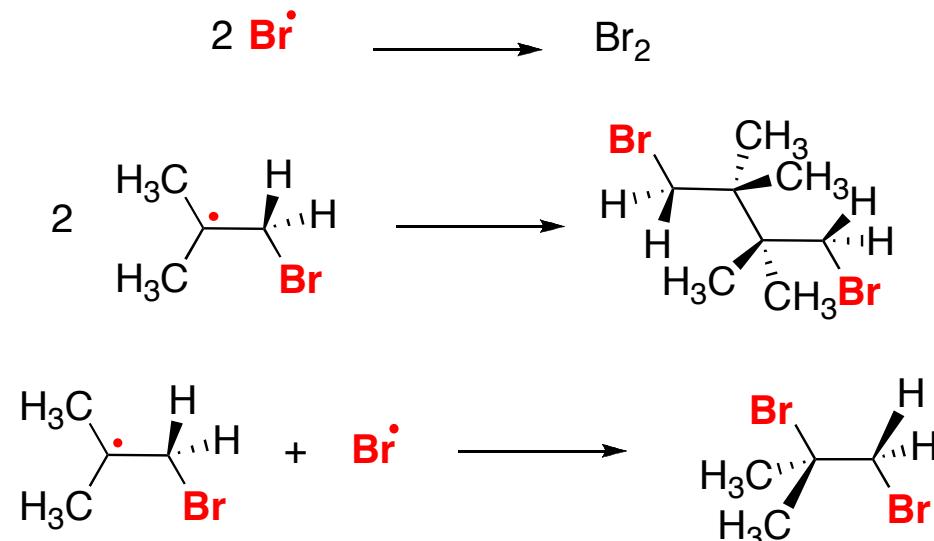
Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

**Anti-Markovnikov
(effet Karash)**

Première étape



terminaison : couplage de deux radicaux

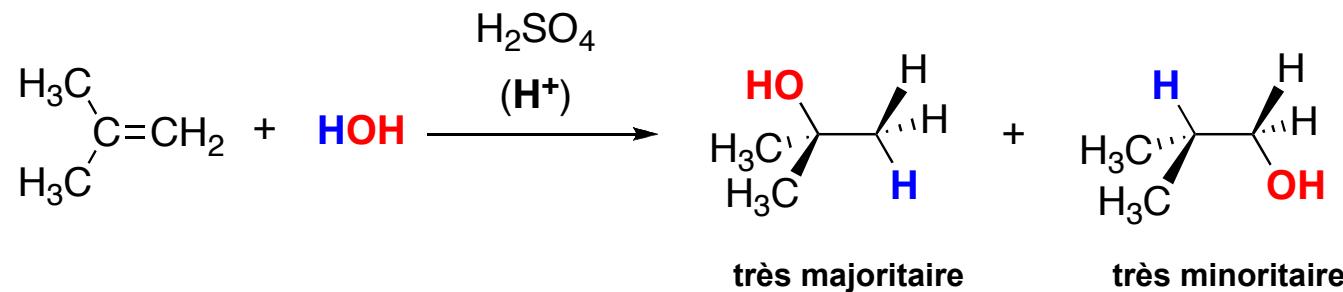


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 4. Hydratation

- L'addition électrophile de **H₂O** sur les alcènes catalysée par les acides conduit sélectivement à l'**alcool le plus substitué**.



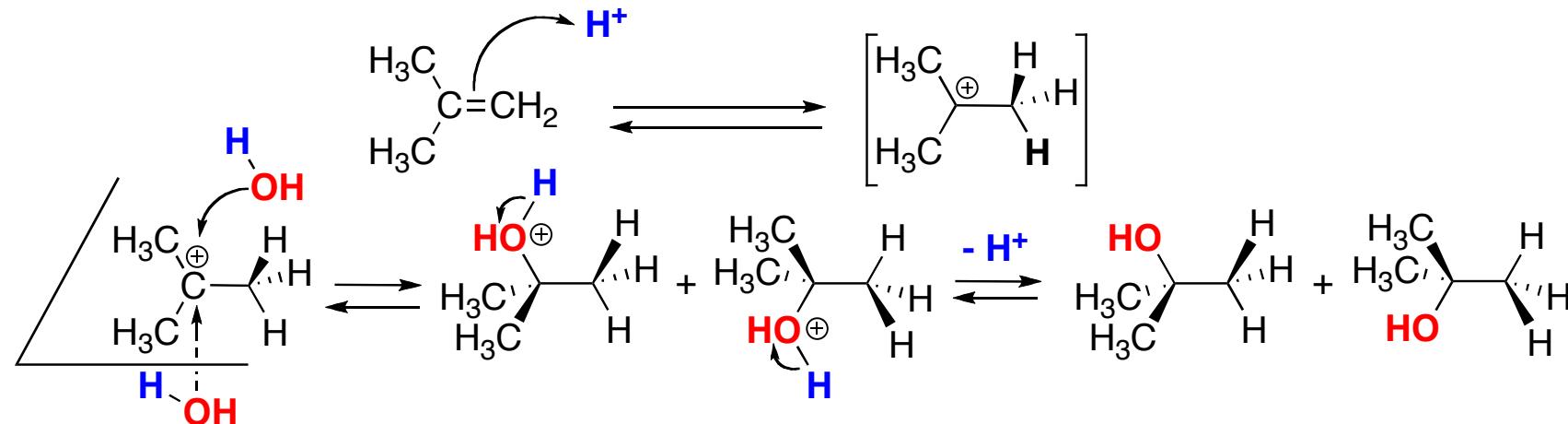
- Cette réaction suit la règle de Markovnikov.

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

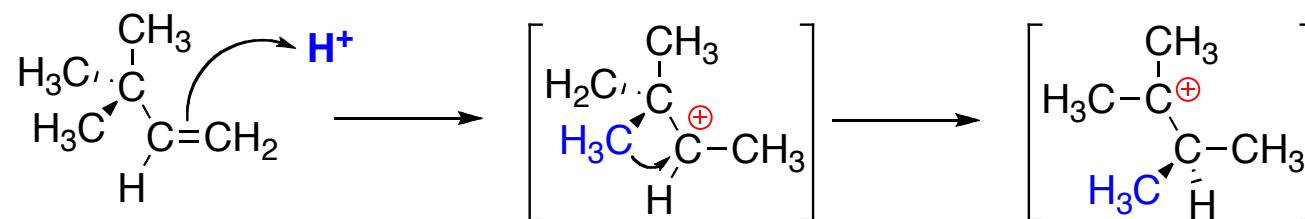
2. Réactivité

2. 4. Hydratation

Mécanisme : addition électrophile (composée de trois étapes successives : une protonation suivie d'une addition nucléophile et d'une déprotonation)



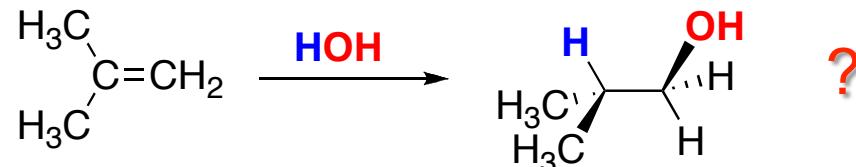
- Réaction régiosélective (addition de type Markovnikov) mais pas stéréosélective
- Réaction réversible, l'alcool peut redonner l'alcène par élimination
- Réarrangement du carbocation intermédiaire possible dans certains cas



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 5. L'hydroboration suivie d'oxydation : une addition de H-OH anti Markovnikov



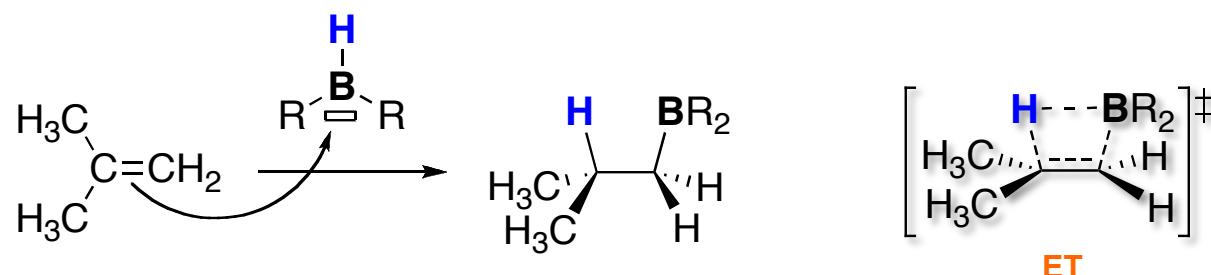
Mécanisme :

la première réaction est une addition électrophile d'un organoborane R_2BH ($\text{R} = \text{H}$ ou alkyle). R_2BH est un acide de Lewis possédant une lacune électronique sur l'atome de bore.

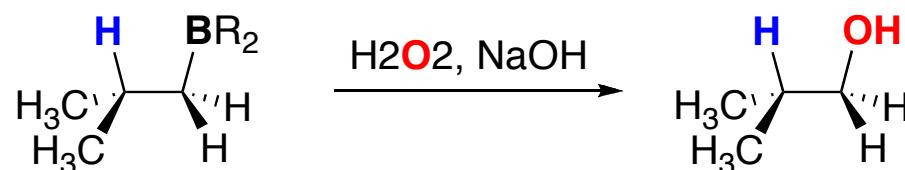
Hydroboration est une réaction concertée qui se fait en une seule étape.

Le **bore** se lie au carbone le moins substitué (moins de gène stérique).

Addition **syn** (du même côté du plan de l'alcène) de l'hydrogène et du bore.



La seconde réaction est une oxydation de l'alkylborane formé précédemment par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique pour donner l'alcool.

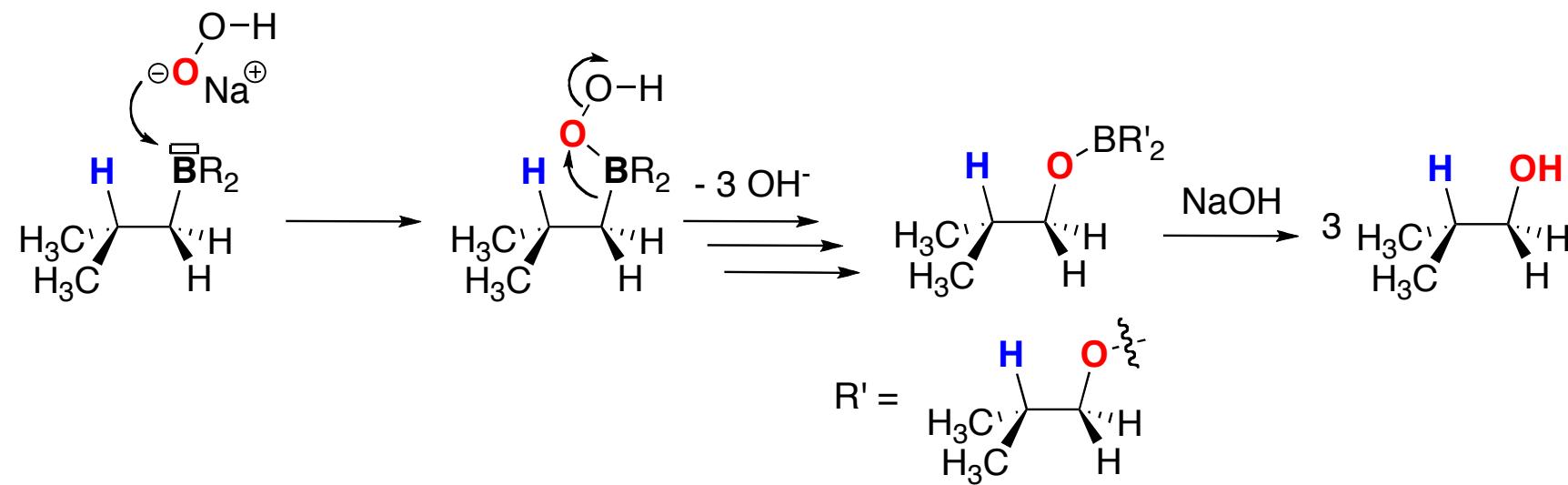
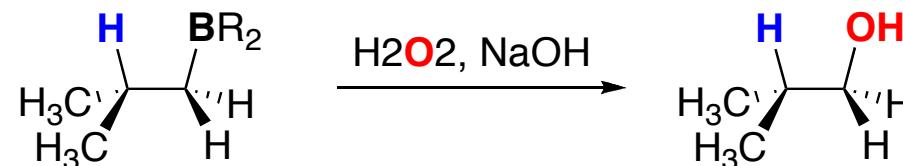


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 5. L'hydroboration suivie d'oxydation : une addition de H-OH anti Markovnikov

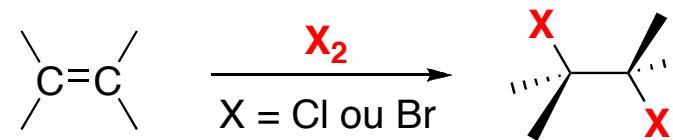
La seconde étape est l'oxydation de l'alkylborane par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique pour donner l'alcool.



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 6. Dihalogénéation : une addition *anti* (en dessous et au dessus du plan de l'alcène)



F_2 : réaction violente

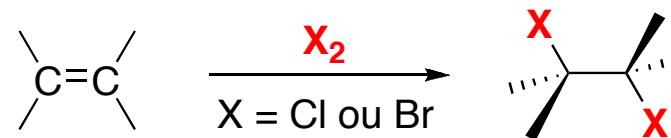
I_2 : thermodynamiquement défavorisée

Testing for Unsaturated Hydrocarbons with Bromine

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

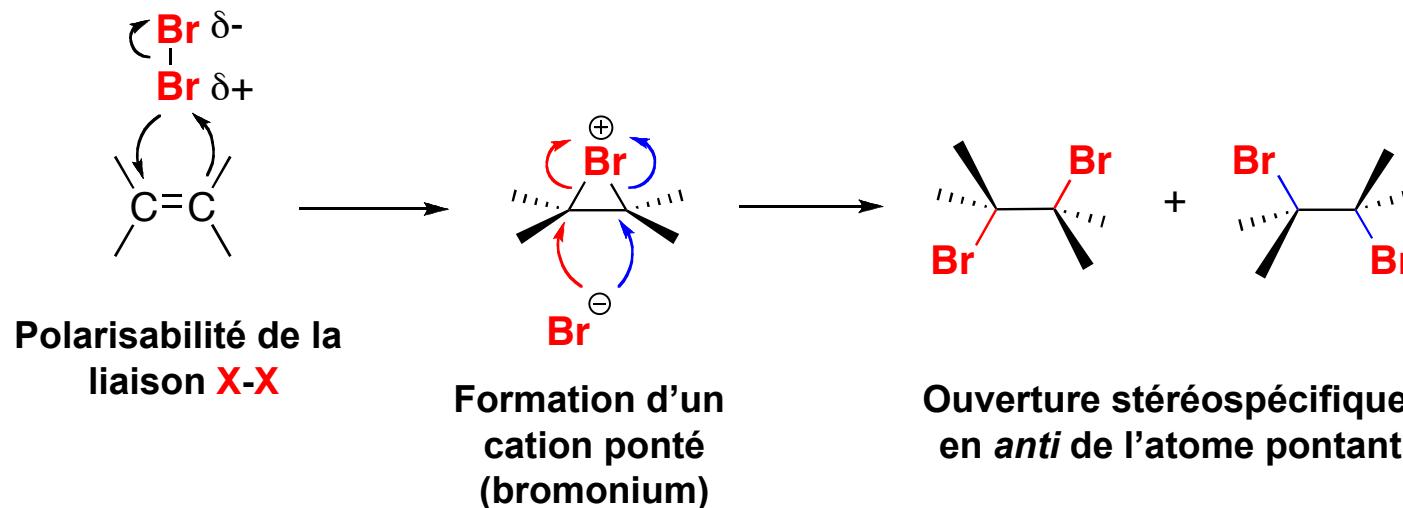
2. 6. Dihalogénéation : une addition ***anti*** (en dessous et au dessus du plan de l'alcène)



F_2 : réaction violente

I_2 : thermodynamiquement défavorisée

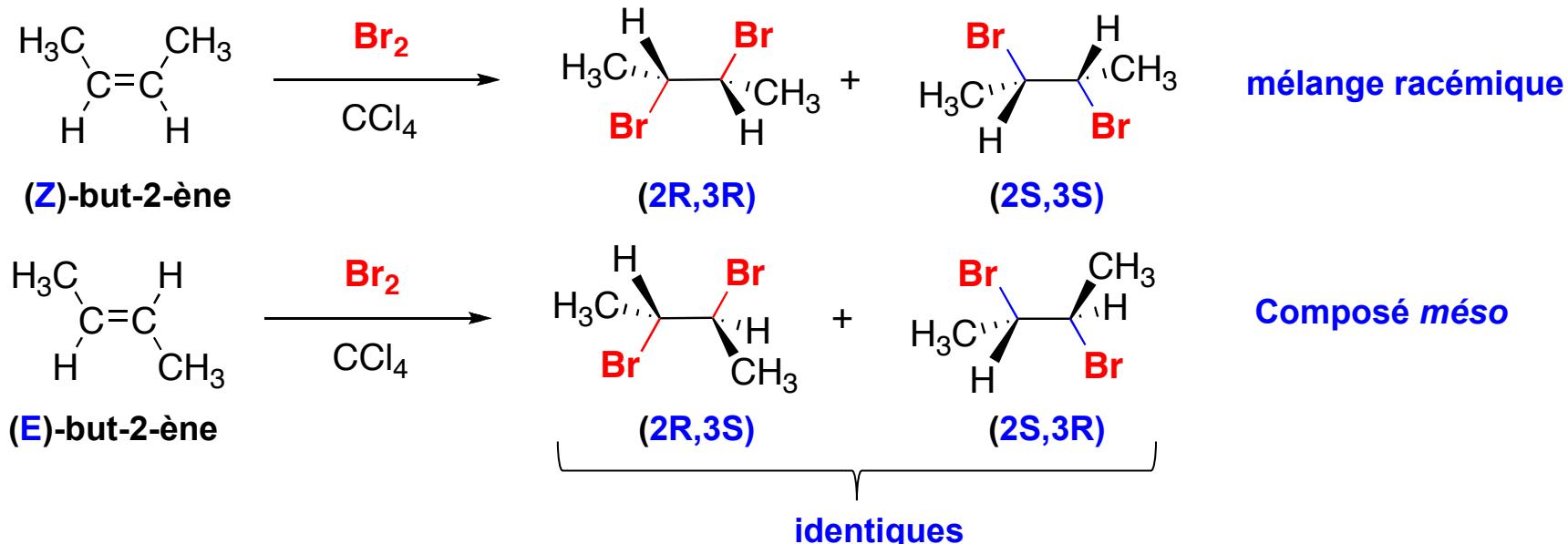
Mécanisme : addition électrophile (composée de deux étapes successives : la formation d'un cation halonium ponté (bromonium ou chloronium) suivie d'une addition nucléophile en ***anti***. Cette réaction est **stéréospécifique** : dihalogénures vicinaux ***anti***



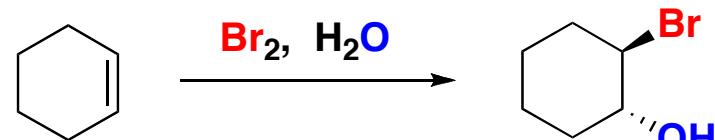
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 6. Dihalogénéation : une addition *anti* stéréospécifique

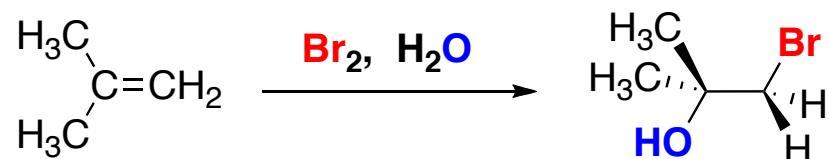


En présence d'autres nucléophiles que X^- , ces derniers peuvent d'additionner sur l'ion halonium



H_2O , nucléophile en compétition avec Br^-
Formation d'un halohydrine

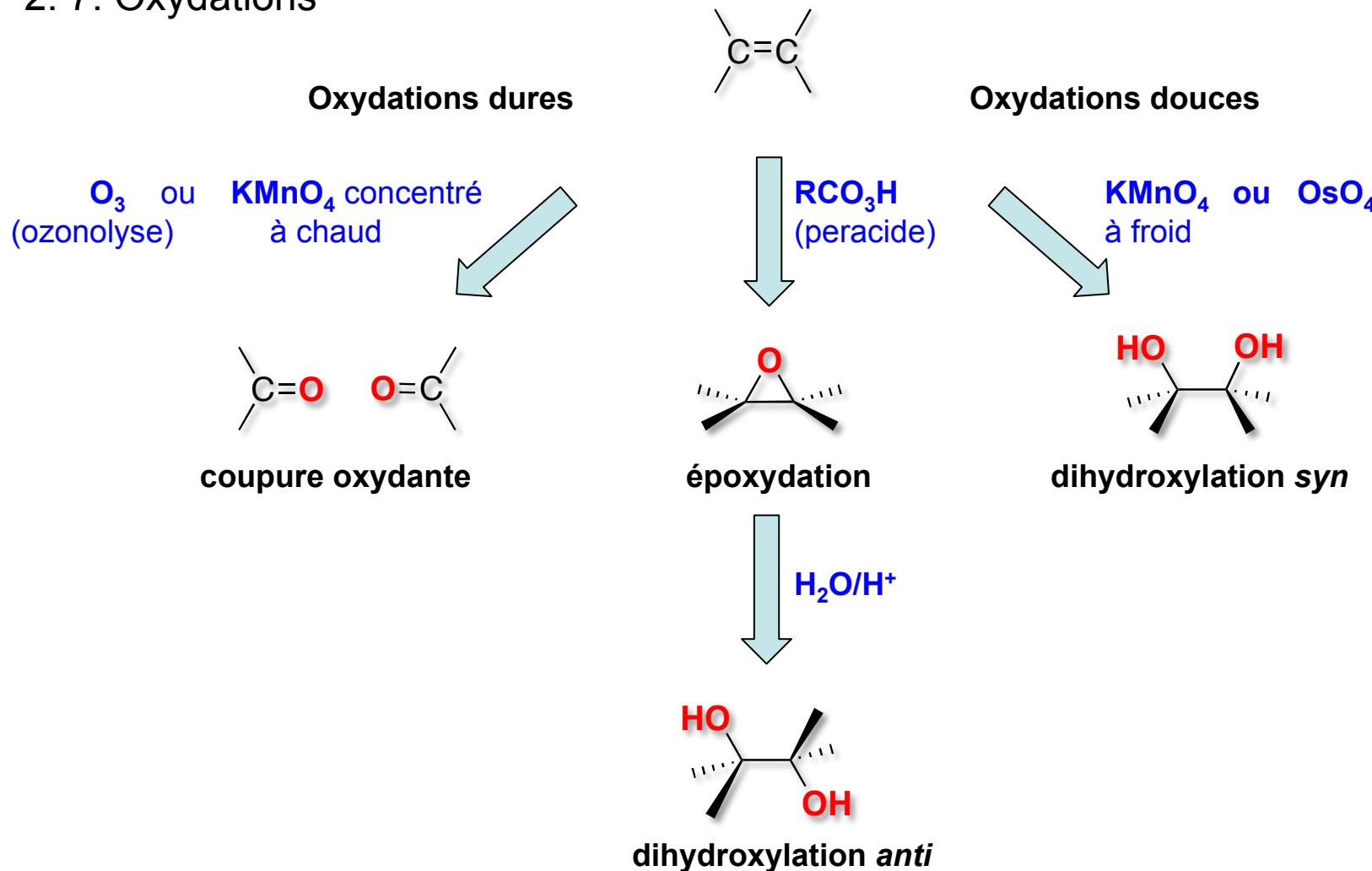
Dans le cas d'haloniums dissymétriques, le nucléophile s'additionne sur le carbone le plus substitué (**régiosélectivité**)



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

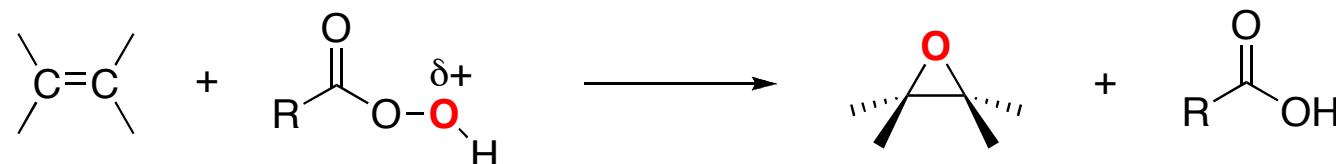
2. 7. Oxydations



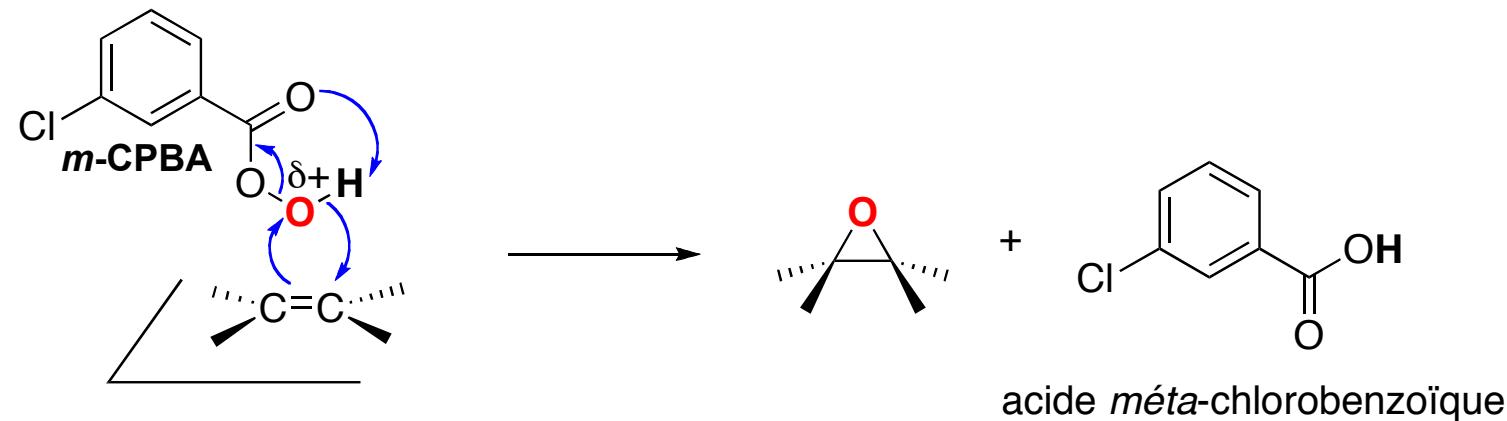
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

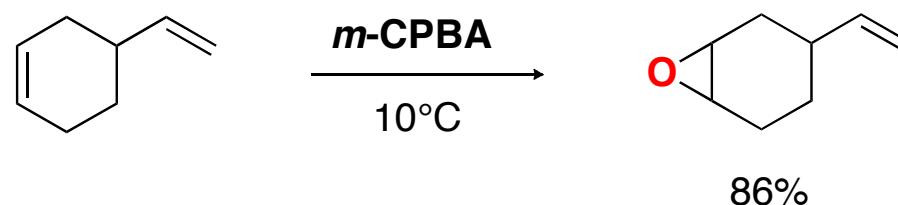
2. 7. Oxydations – a) époxydation



Mécanisme



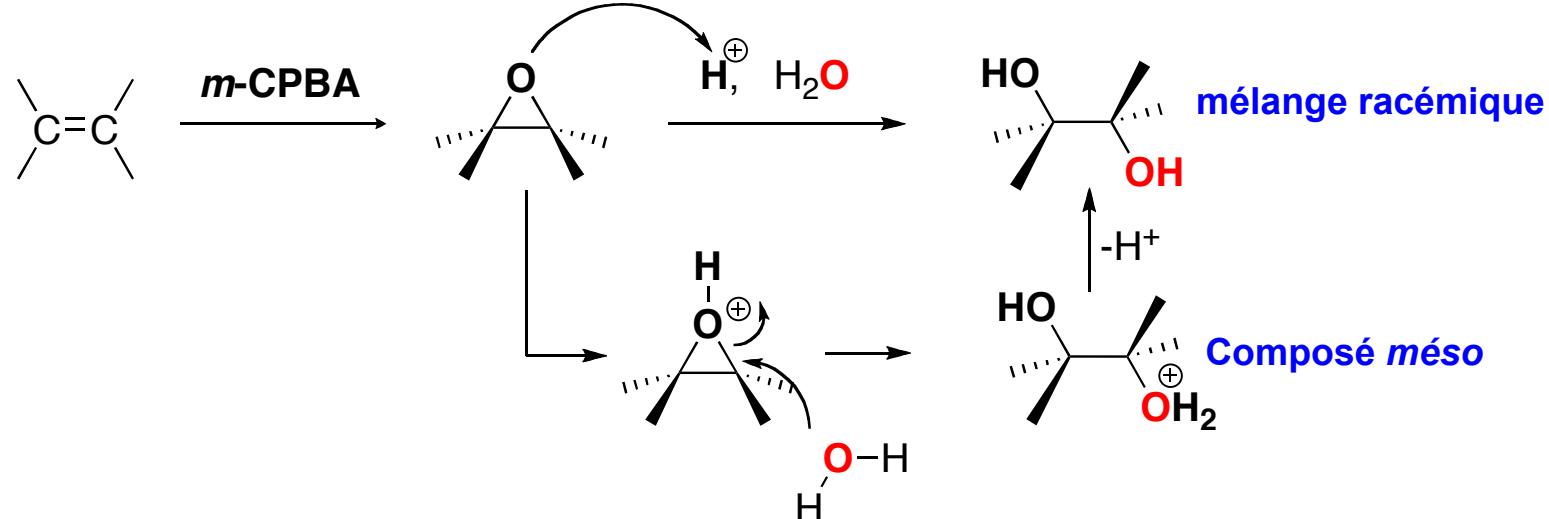
Sélectivité



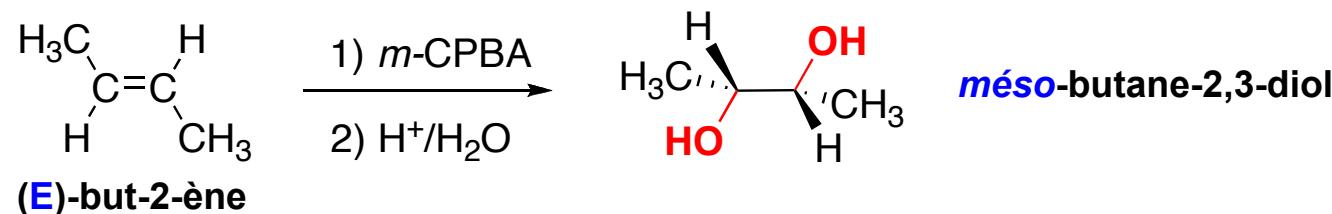
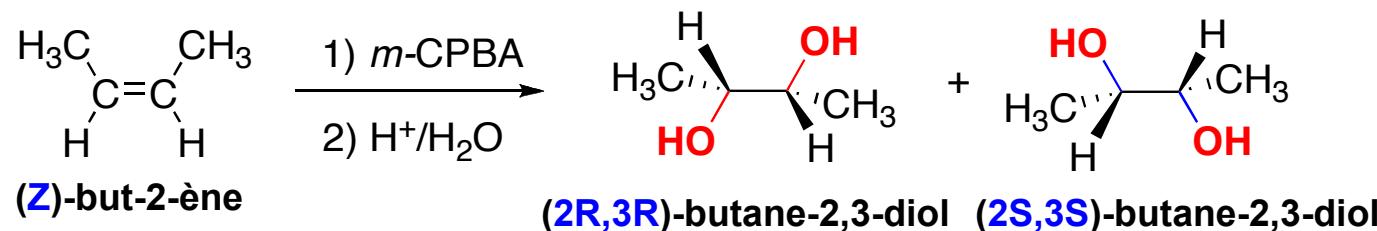
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 7. Oxydations – a) époxydation (préparation de diols vicinaux *anti*)



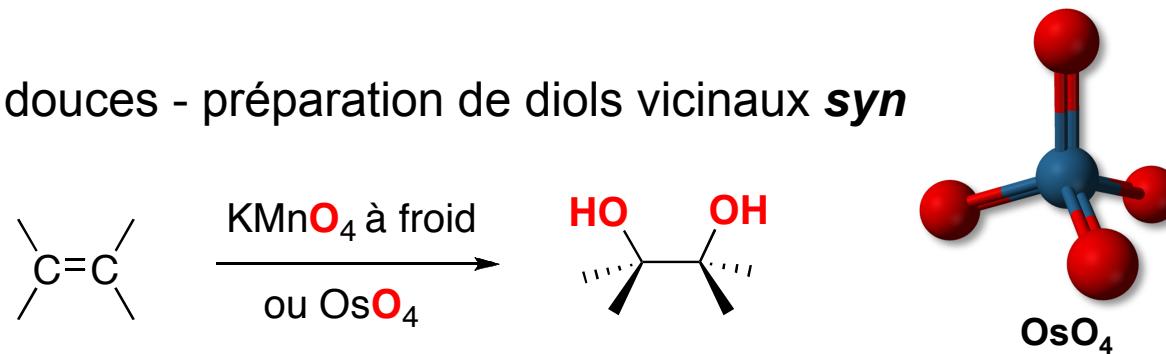
Addition *anti* stéréospécifique



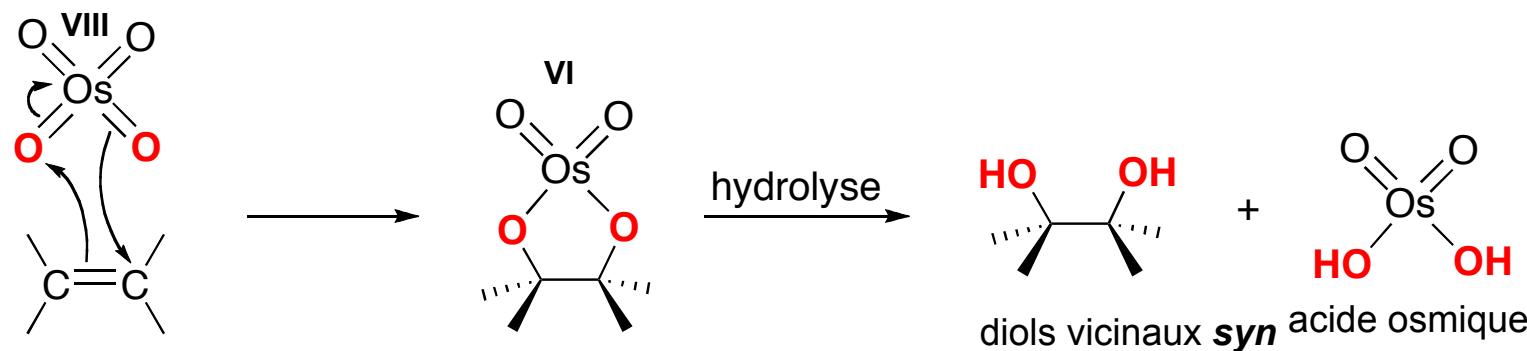
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 7. Oxydations – b) douces - préparation de diols vicinaux *syn*



Mécanisme : réaction concertée qui se fait en une seule étape à l'aide de permanganate de potassium (KMnO_4) dilué à froid ou de tétraoxyde d'osmium (OsO_4).

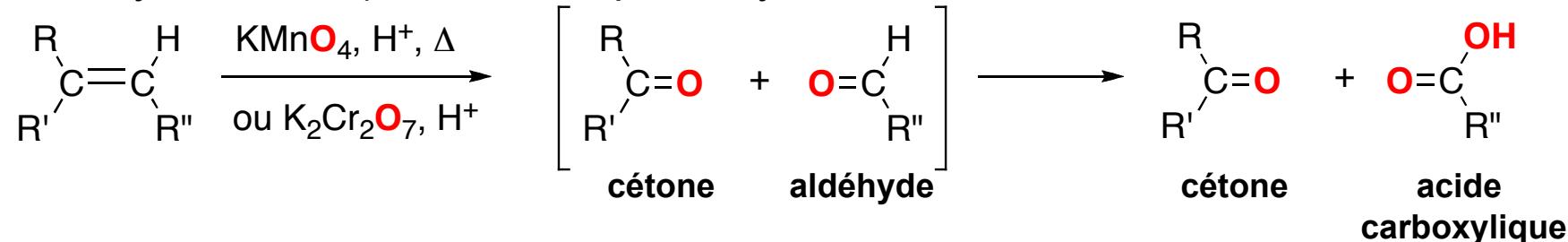


Le tétraoxyde d'osmium OsO_4 est très efficace dans cette réaction. Etant cher et très毒ique, il est utilisé en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant (H_2O_2) capable de ré-oxyder l'acide osmique OsO_4H_2 formé.

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

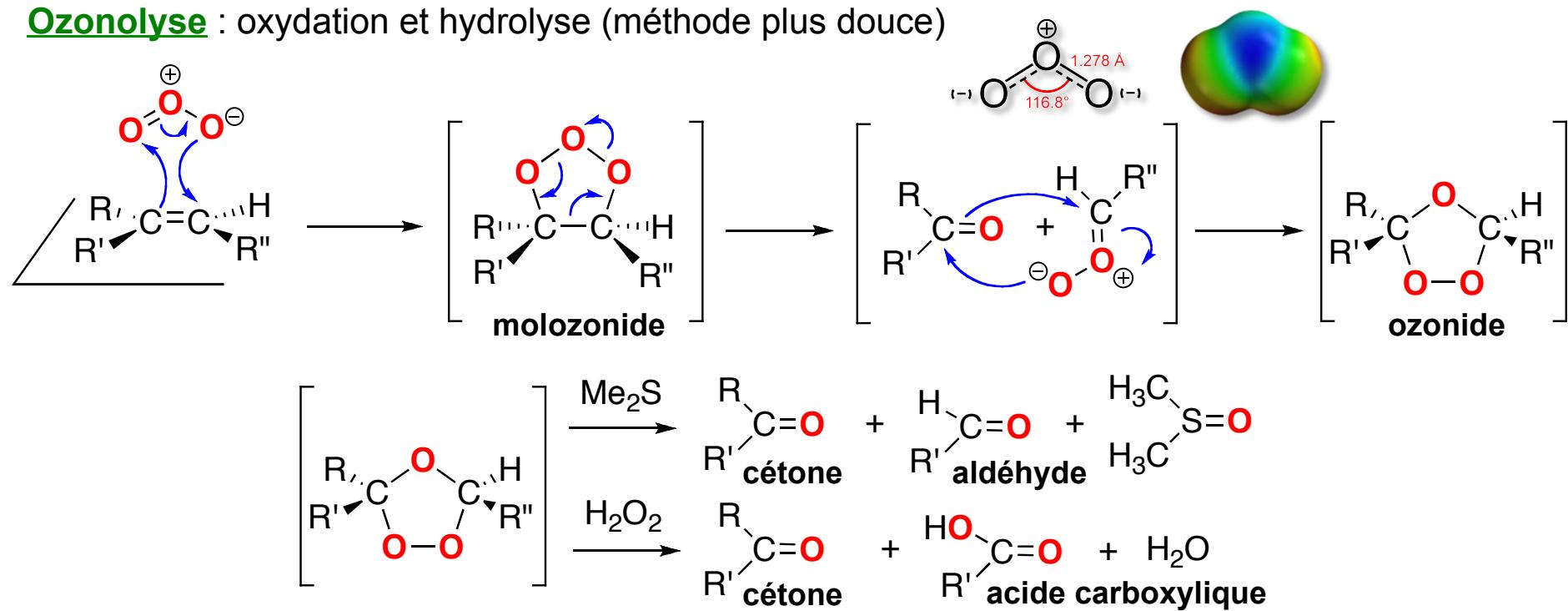
2. Réactivité

2. 7. Oxydations – c) dures – coupure oxydante des alcènes



Cette méthode qui implique des sels métalliques toxiques ne permet pas d'obtenir des aldéhydes

Ozonolyse : oxydation et hydrolyse (méthode plus douce)

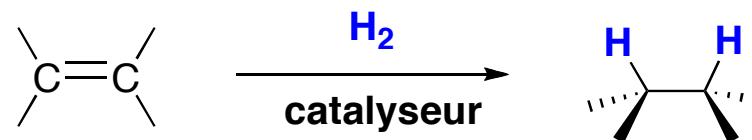


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

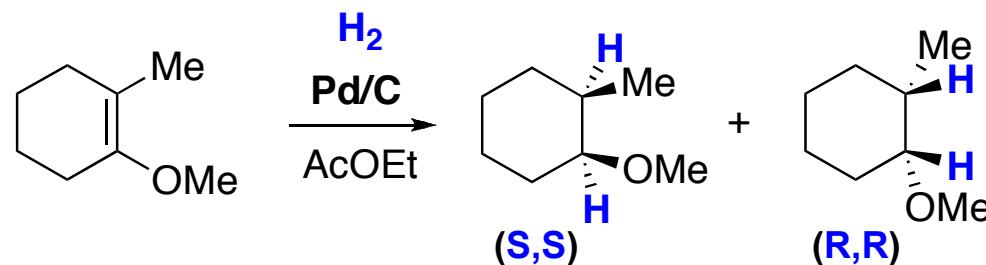
2. Réactivité

2. 8. Hydrogénéation

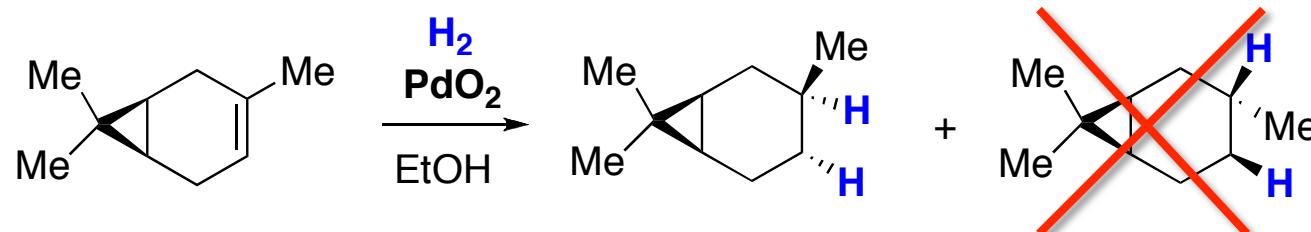
Mécanisme : addition *syn* en une seul étape (réaction « concerté » et stéréospécifique)



Catalyseurs insolubles : milieu hétérogène
Métaux de transition sur support : Ni, Pd, Pt
Catalyseur soluble : milieu homogène (Rh)



Stéréospécifique :
1 seul couple d'enantiomères en mélange racémique



Stéréosélectif (diastéréosélectif) : 1 seul diastéréoisomère est obtenu

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 8. Hydrogénéation

Mécanisme : addition ***syn*** en une seul étape (réaction « concerté » et stéréospécifique)

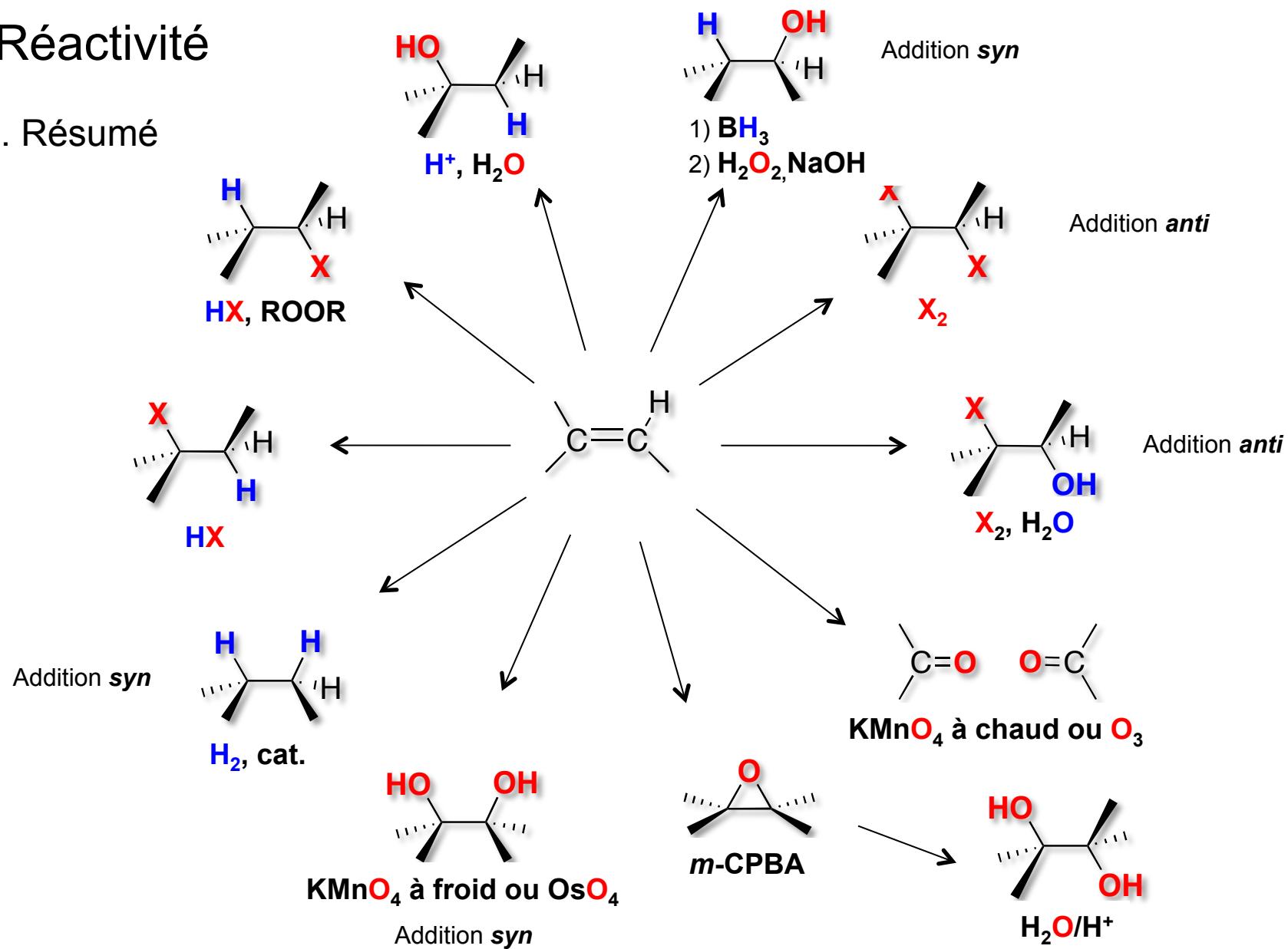


www.designmate.com

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 9. Résumé



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

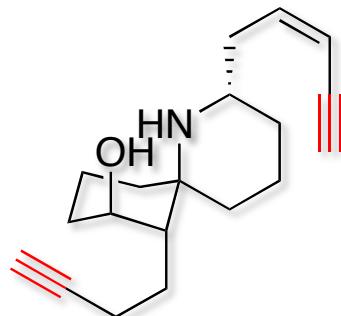
2. 8. Diènes et polyènes

Mécanisme

Chapitre 3 : Chimie des alcynes

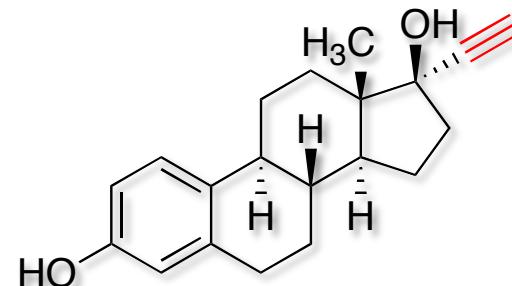
1. Propriétés physiques et structurales

Les alcynes sont des hydrocarbures qui possèdent une triple liaison. Ils sont peu présent dans la nature.



Histrionicotoxin
(alcaloïde)

Neurotoxique présent
chez certaines grenouilles



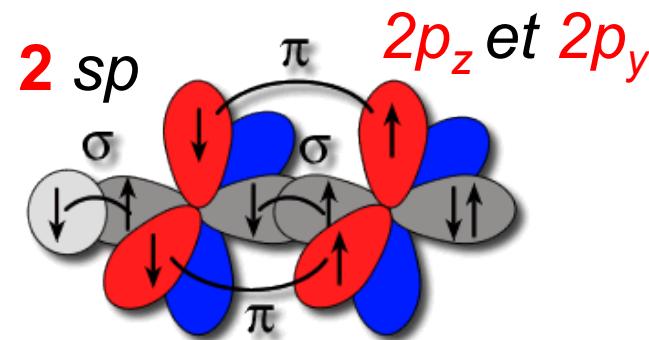
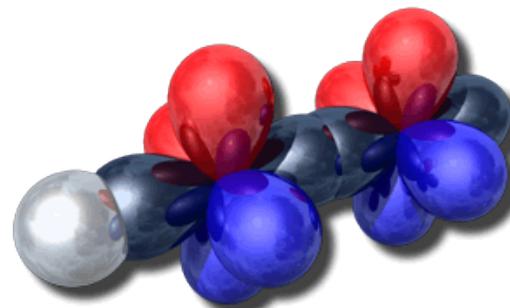
Ethyndiol dihydrogén phosphate
(œstrogène)



- hydrocarbure insaturé (linéaire, ramifié : C_nH_{2n-2})
- les alcynes terminaux ($R-CC-H$) sont appelés également alcynes vrais
- gaz, liquide ($5 < nC$) ou solide
- C digonaux (hybridation sp), angle de liaison de 180°
- longueur triple liaison = 1.203 angström
- $E(CC \text{ simple}) = 377 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E(CC \text{ double}) = 682 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $E(CC \text{ triple}) = 962 \text{ kJ.mol}^{-1}$
(liaisons fortes)

Chapitre 3 : Chimie des alcynes

1. Propriétés physiques et structurales



Recouvrement axial de 2 orbitales sp : liaison σ

Recouvrement longitudinal de 2 x 2 orbitales 2p (y et z) : 2 liaisons π

Chaleur de combustion



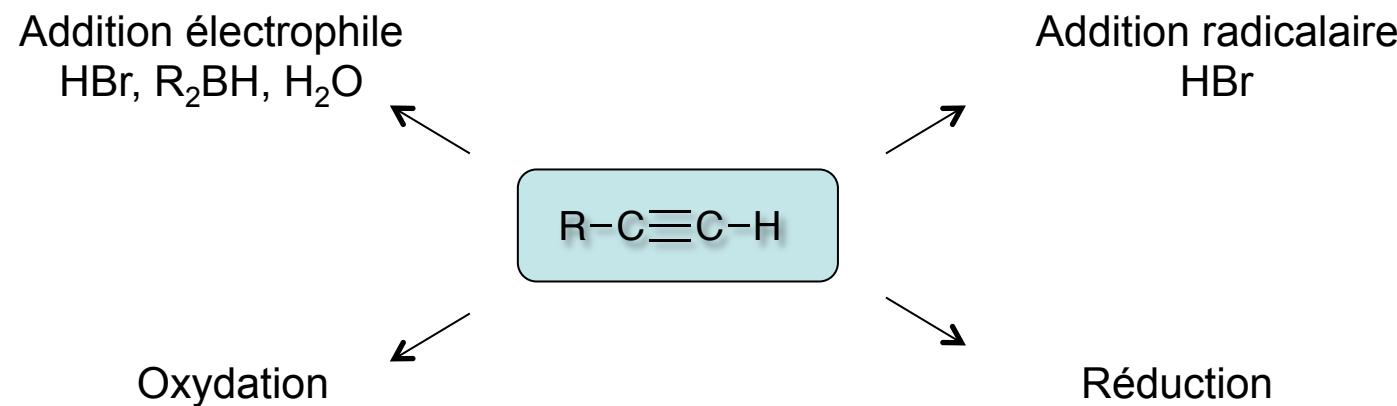
$\Delta H^\circ = -1300 \text{ kJ/mol}$ ($T > 2500^\circ\text{C}$)
(chalumeau oxacétylénique)



Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

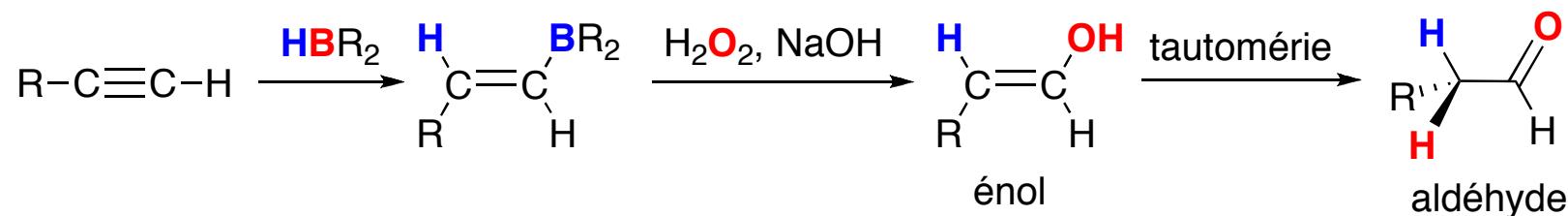
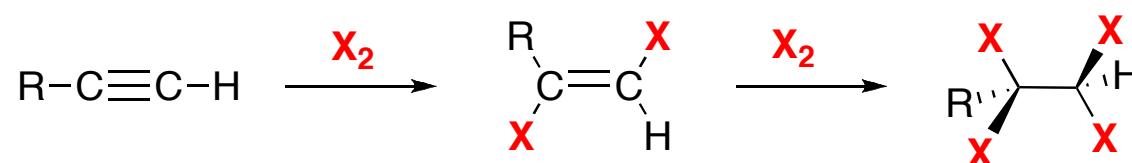
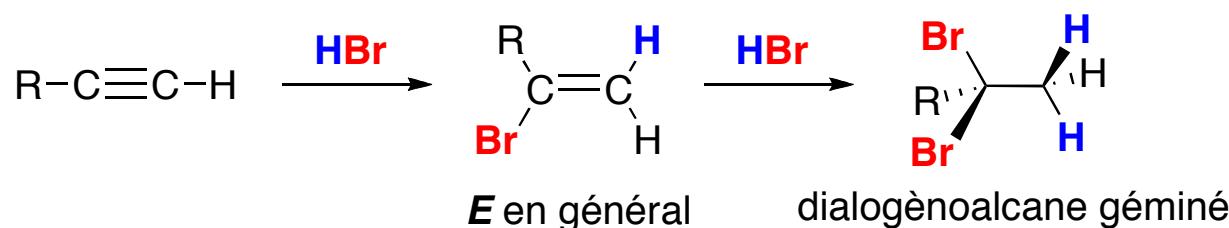


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

Addition électrophile

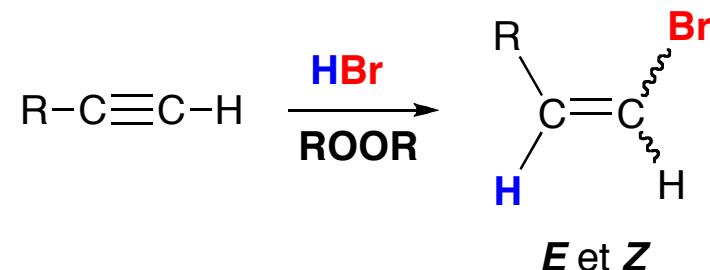


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

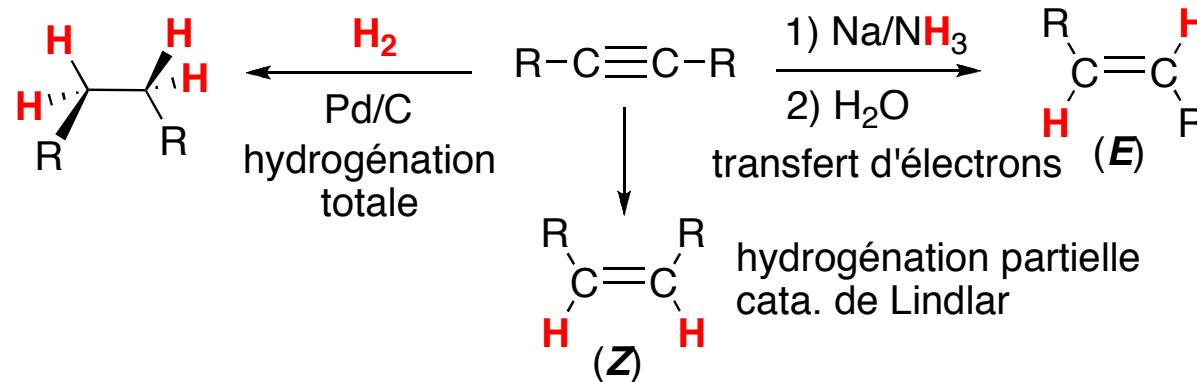
Addition radicalaire



Oxydation



Réduction

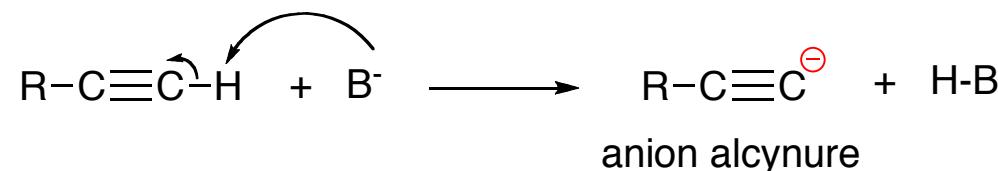


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

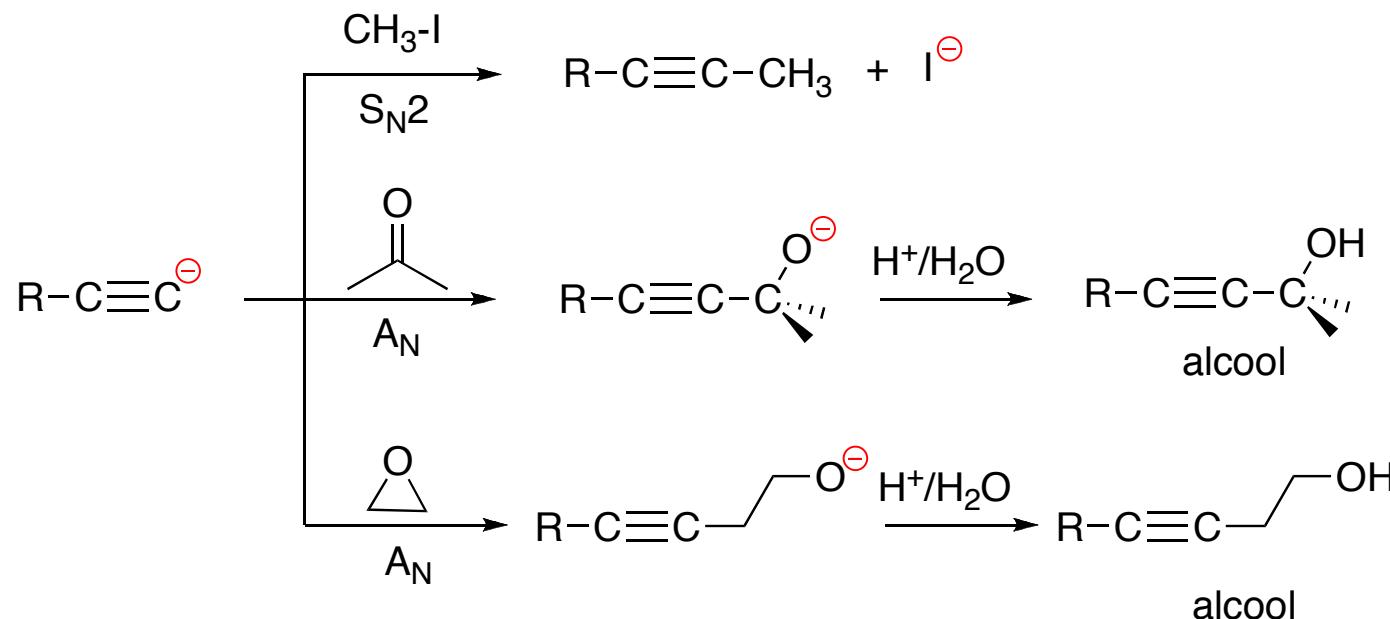
2. Réactivité

Des alcynes terminaux

Les alcynes vrais possèdent un proton acide ($pK_a = 25$). Ils peuvent être déprotonés par des bases très fortes (amidures métalliques : R_2N^- , M^+ ou un réactif organométallique : RLi ou $RMgX$)



Les alcynures sont des nucléophiles puissants



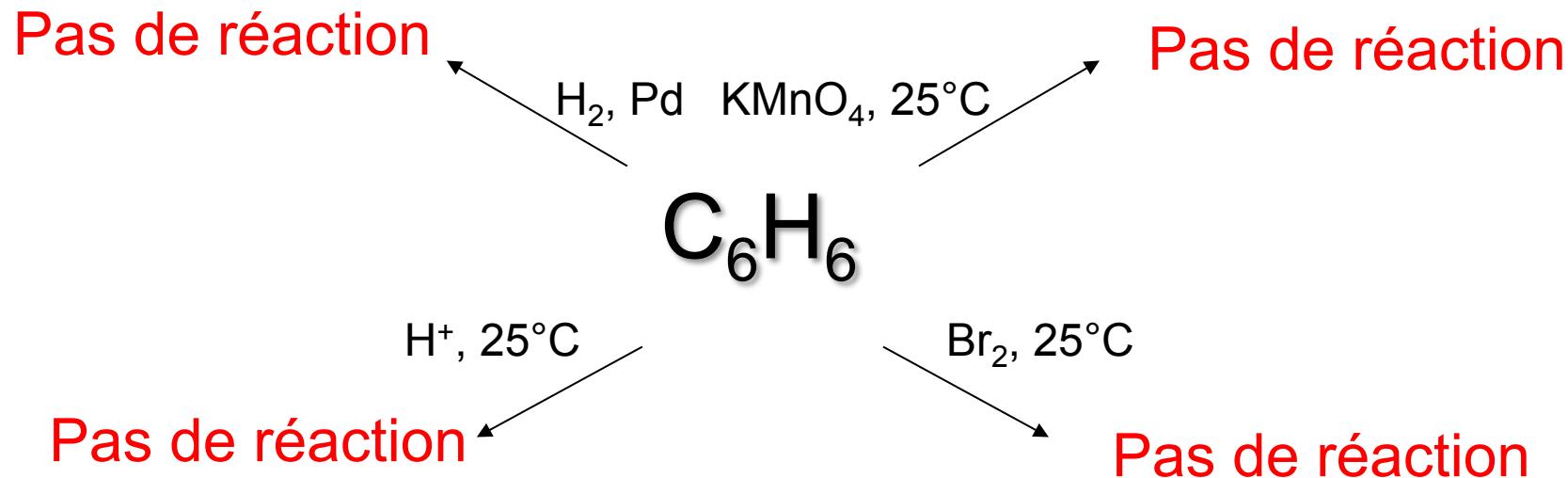
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

1. Généralité : l'aromaticité, un siècle pour comprendre

1825 : Michael Faraday isole le benzène - C_6H_6

C_6H_6 : degré d'insaturation = 4 (tétravalence du carbone admise)

DI = 4 : combinaison de liaisons doubles, triples et/ou de cycles



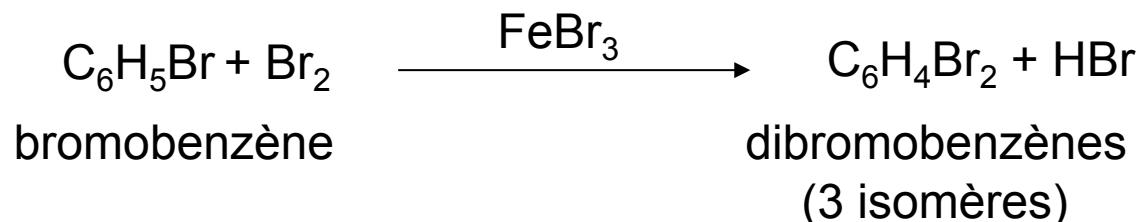
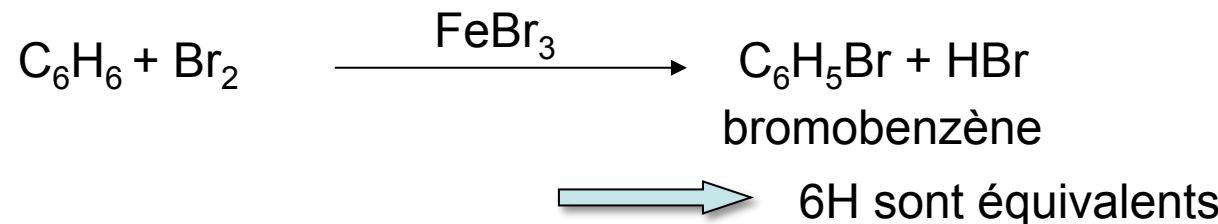
Deux grandes classes de composés :

- Composés aliphatiques : (grec : aleiphat, gras ou huile)
- Composés aromatiques : réactivité différente de celle des composés aliphatiques

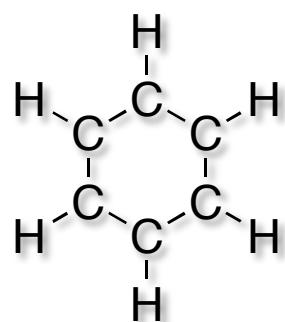
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

1. Généralité : l'aromaticité, un siècle pour comprendre

1825 : Michael Faraday isole le benzène - C_6H_6



1865 : August Kekulé propose la première structure du benzène



Attention : l'implication des électrons au niveau des liaisons n'est pas connue à cette époque

1897 : J. J. Thomson découvre les électrons

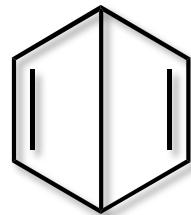
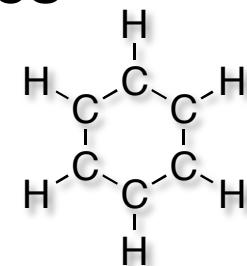
Problème : la tétravalence du carbone

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

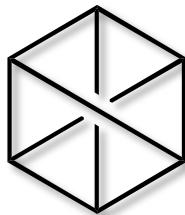
1825 : Michael Faraday isole le benzène - C₆H₆

1865 : August Kekulé propose la première structure du benzène

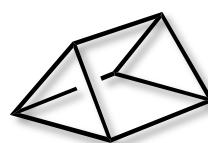
1872 : August Kekulé propose une nouvelle structure du benzène



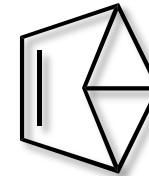
Dewar



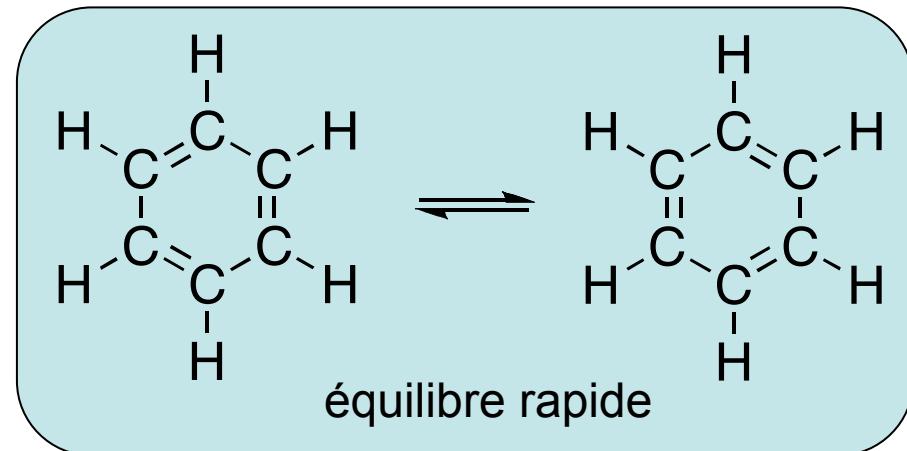
Clauss



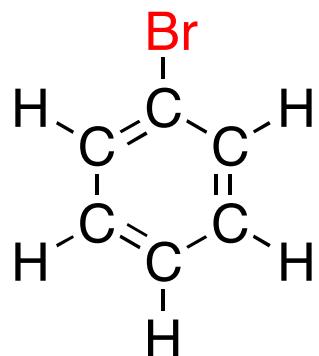
Ladenburg



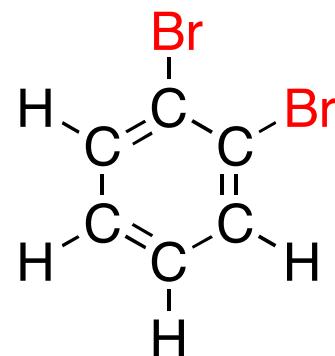
benzvalène



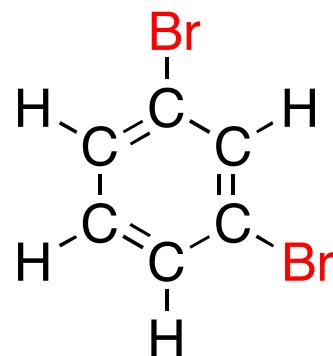
Cas de la bromination :



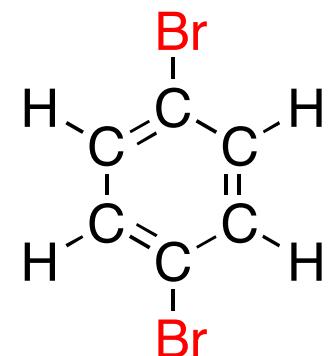
bromobenzène



O-dibromobenzène



m-dibromobenzène



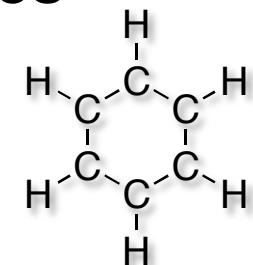
p-dibromobenzène

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

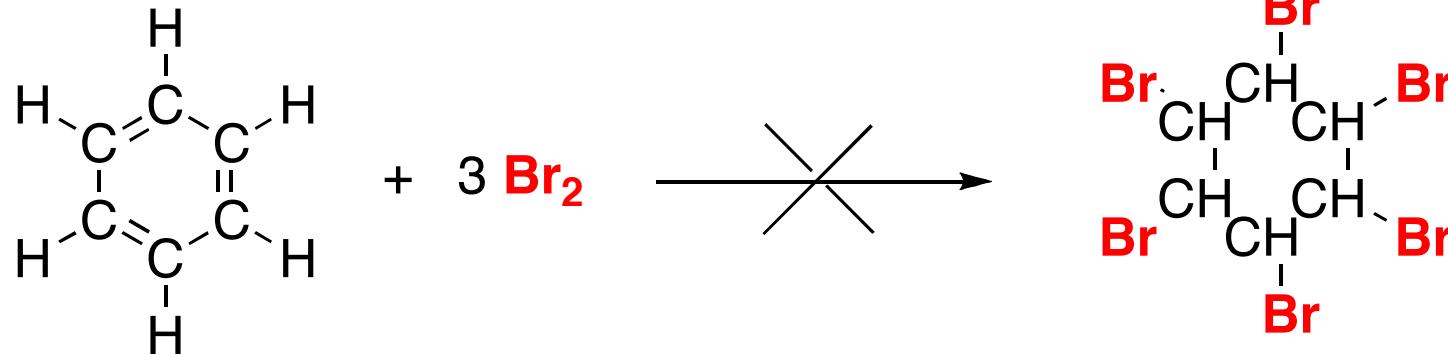
1825 : Michael Faraday isole le benzène - C₆H₆

1865 : August Kekulé propose la première structure du benzène

1872 : August Kekulé propose une nouvelle structure du benzène



Pourquoi n'a t'on pas une réactivité similaire aux alcènes ?



1930s : Linus Pauling développe le concept de l'hybridation d'OA et de la résonance

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

1825 : Michael Faraday isole le benzène - C₆H₆

1865 : August Kekulé propose la première structure du benzène

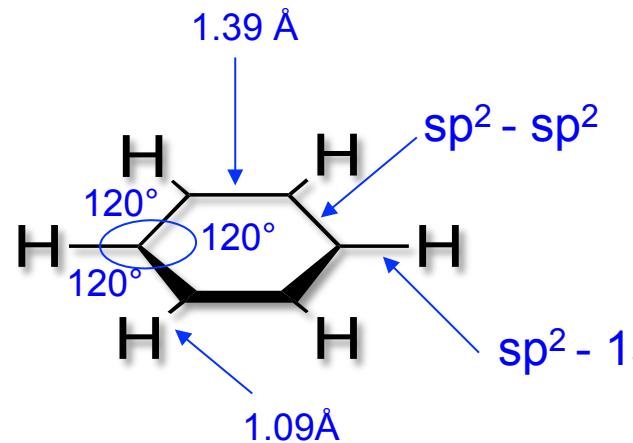
1872 : August Kekulé propose une nouvelle structure du benzène

1930s : Linus Pauling développe le concept de l'hybridation d'OA et de la résonance

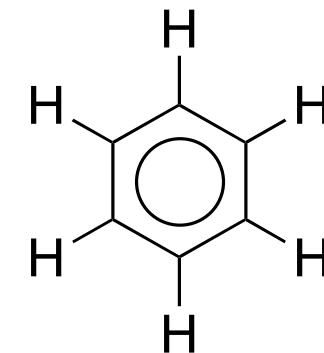
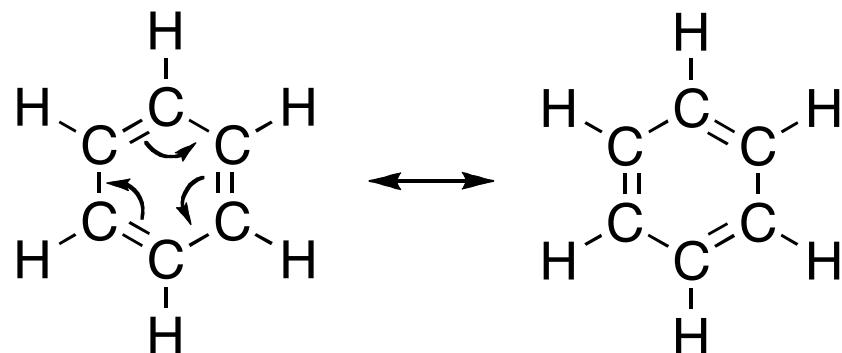
Liaisons CC

— 1.47 Å

— 1.33 Å



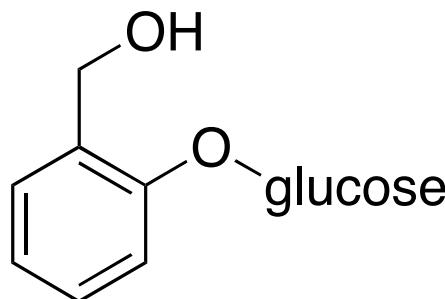
Le benzène est plan



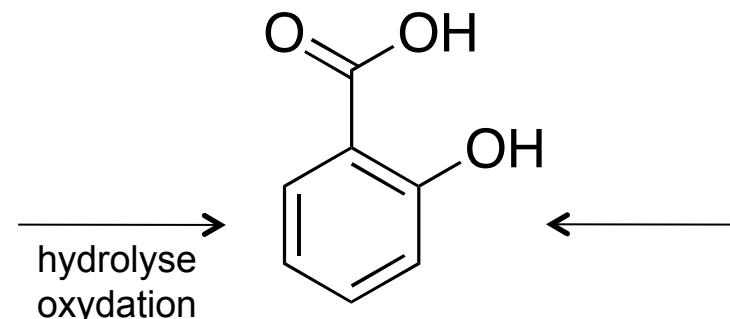
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques



Acide salicylique

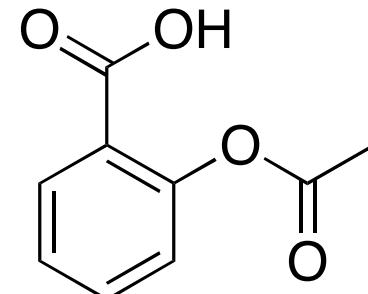


Salicine



The chemical structure of sodium benzoate is shown. It consists of a benzene ring attached to a carboxylate group (-COO⁻) and a hydroxyl group (-OH). The carboxylate group is further substituted with a sodium cation (Na⁺). A horizontal line extends from the left side of the benzene ring.

Salicycate de sodium (1875)



Acide acétylsalicylique (AAS)



Felix Hoffman (1897, Bayer)



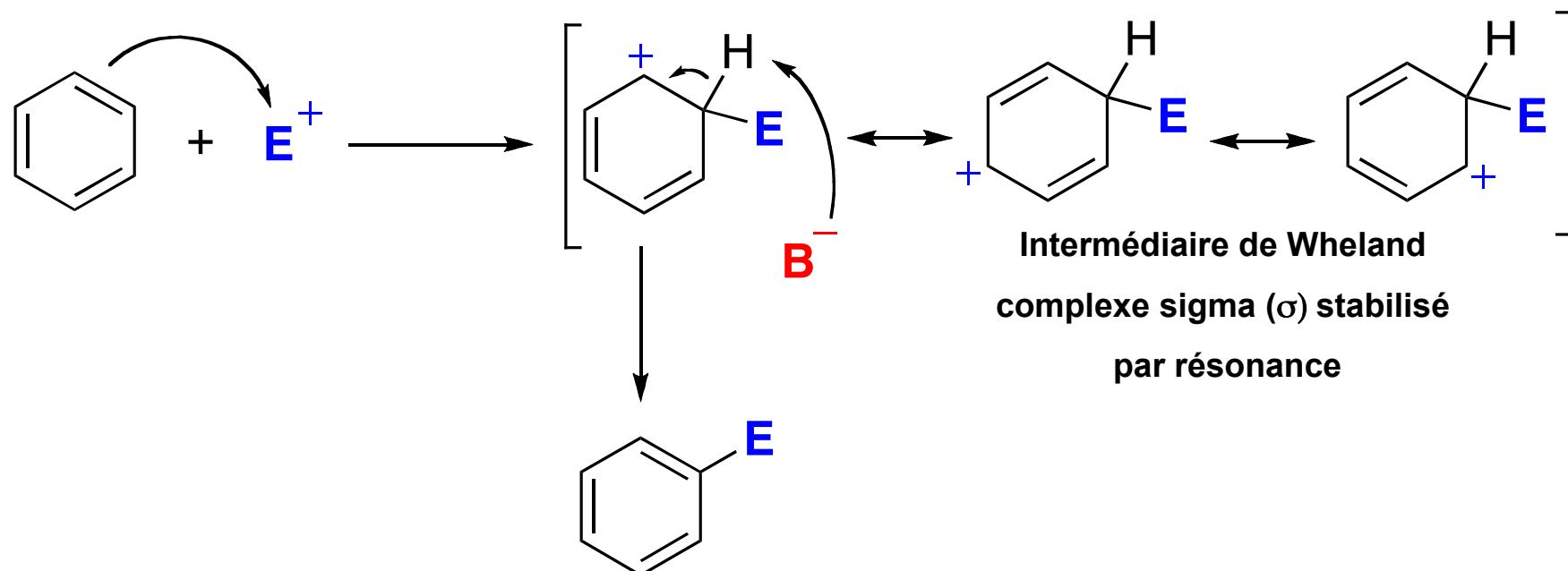
Aspirine

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.1. Généralité, mécanisme

- réaction très courante de la chimie des composés aromatiques.
- le cycle aromatique se comporte comme un nucléophile qui attaque un électrophile
- mécanisme général : formation d'un complexe sigma suivie d'une élimination qui restore l'aromaticité du cycle (E^+ : électrophile ; B^- : base)



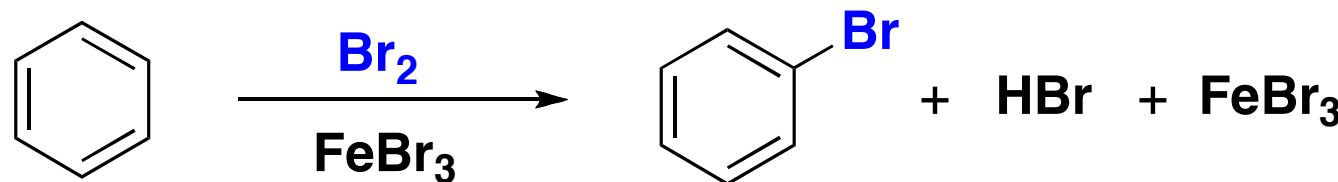
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

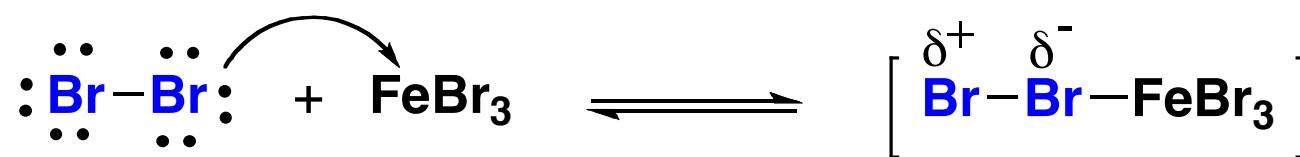
2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

2.2.1. Bromation

- le brome seul n'est pas suffisamment réactif pour induire une SEA ; un acide de Lewis doit lui être associé.



- la première étape est la formation du complexe $\text{Br}_2\text{-FeBr}_3$.



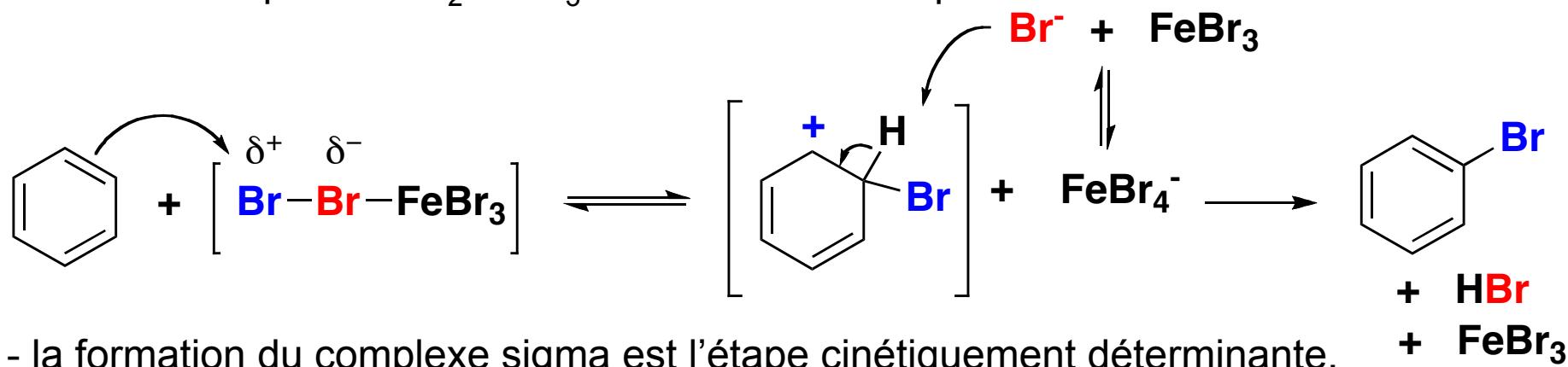
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

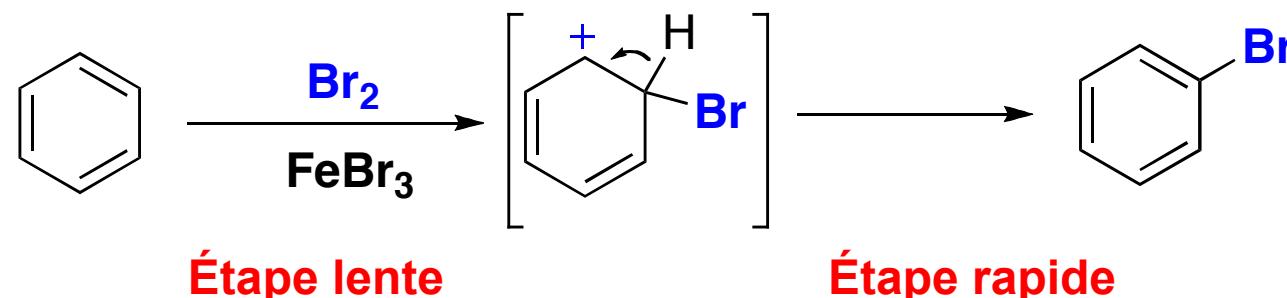
2.2.1. Bromation

- le complexe « $\text{Br}_2\text{-FeBr}_3$ » est alors l'électrophile



- la formation du complexe sigma est l'étape cinétiquement déterminante.

- cette étape est endothermique, mais la réaction dans son ensemble est exothermique

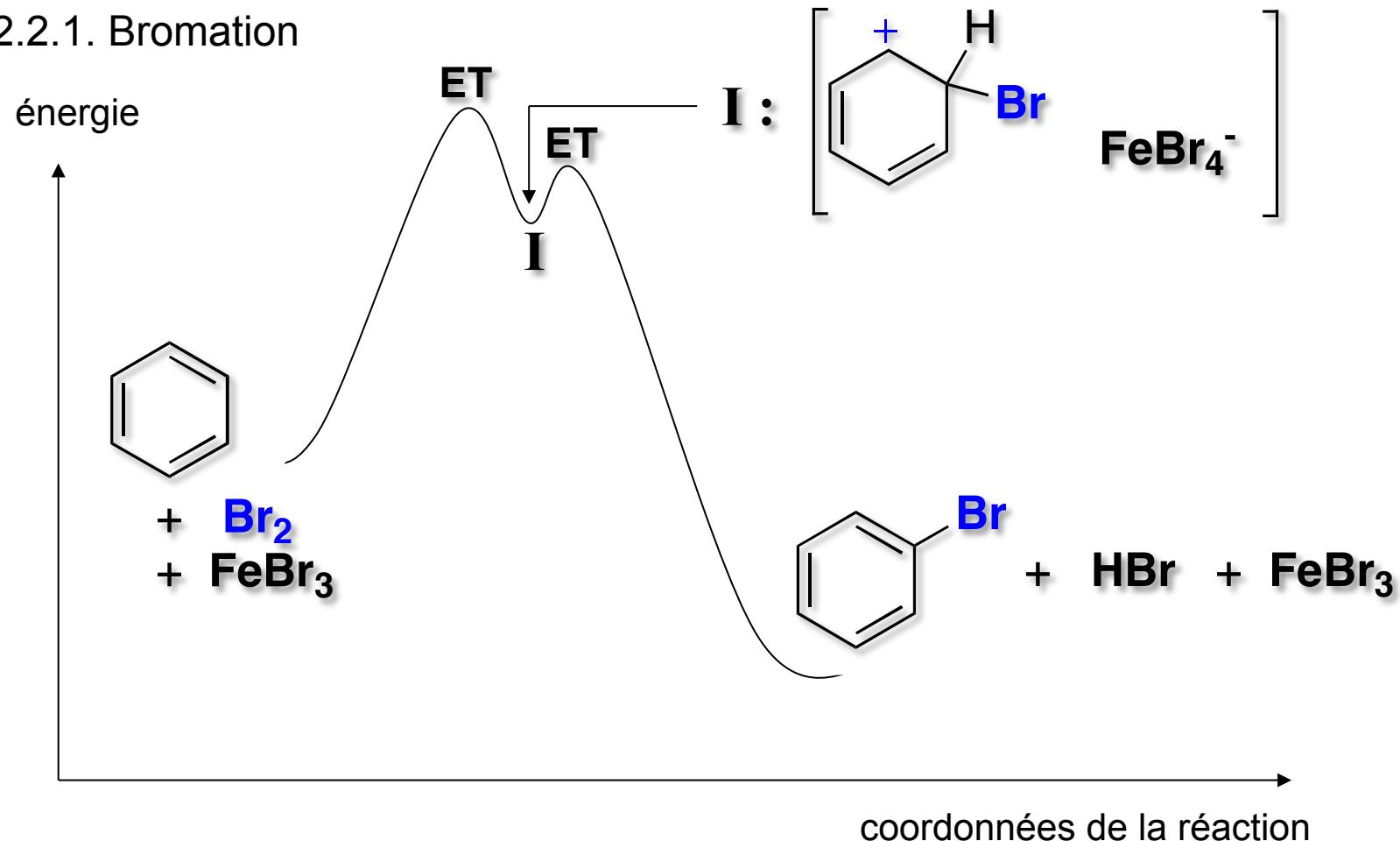


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

2.2.1. Bromation



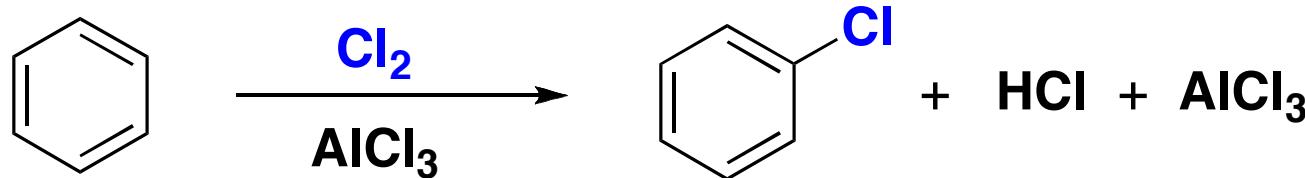
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

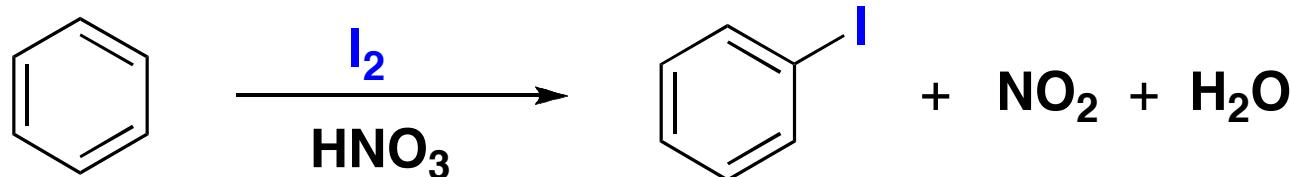
2.2.2. Chloration

- mécanisme similaire à celui de la bromation.
- l'acide de Lewis AlCl_3 est utilisé comme catalyseur

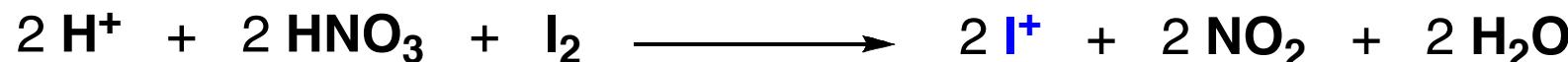


2.2.3 Iodation

- mécanisme différent HNO_3 est ici un initiateur et non un catalyseur



- l'ion iodonium est formé à partir de l'acide nitrique

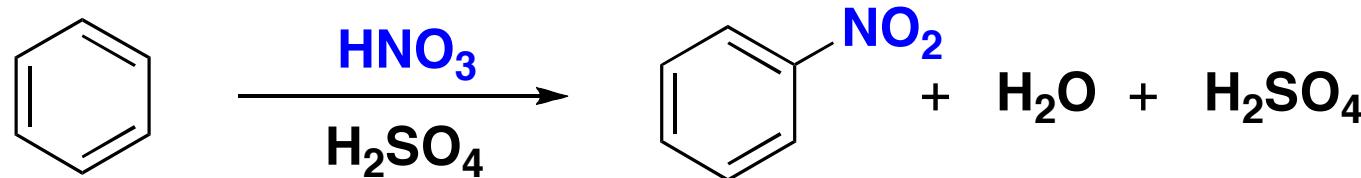


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

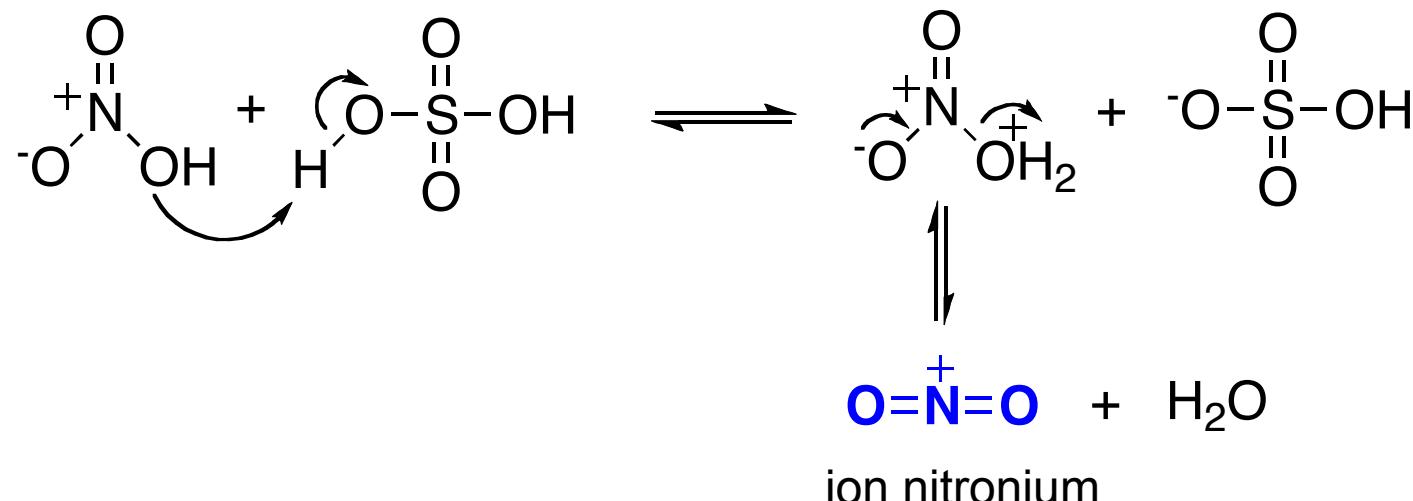
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.3. Nitration du benzène

- si l'acide nitrique est utilisé seul, la nitration du benzène est une réaction lente
l'ajout d'acide sulfurique augmente la cinétique de cette réaction



- l'acide nitrique réagit avec l'acide sulfurique pour conduire à l'**ion nitronium**
qui est l'espèce électrophile active dans cette réaction

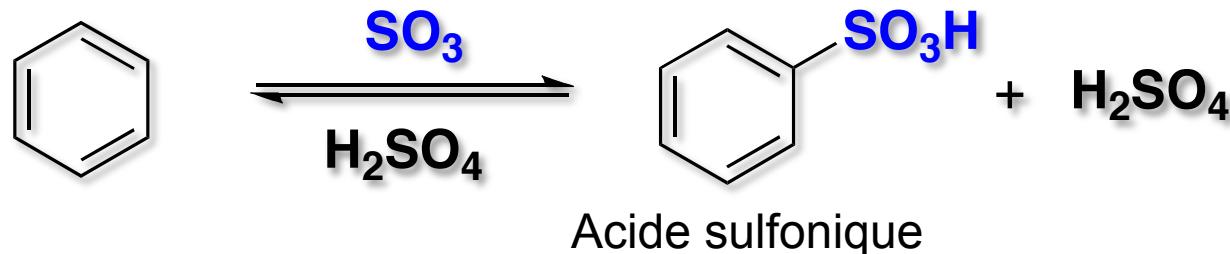


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

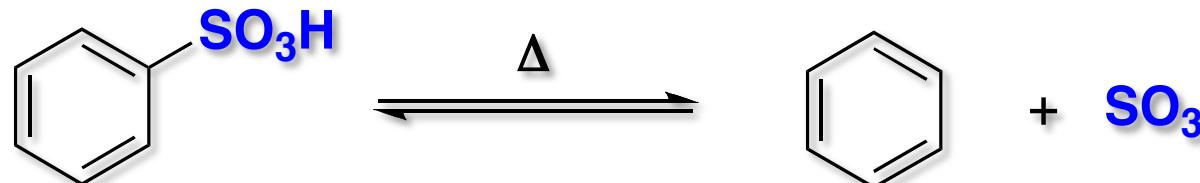
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Sulfonation du benzène

- l'électrophile semble être dans la plus part des cas le trioxyde de soufre SO_3 qui provient soit de l'acide sulfurique pur soit d'oléum



- dans le cas présent la vitesse de déprotonation est du même ordre de grandeur que la vitesse de formation de l'intermédiaire de Wheland. C'est ce qui permet à la réaction d'être réversible



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

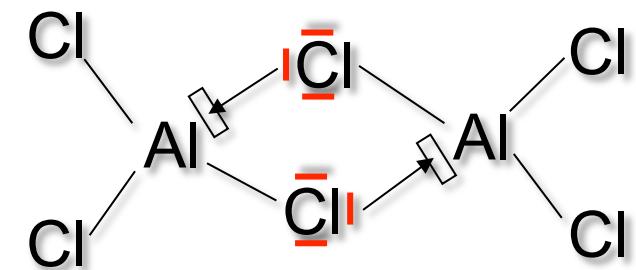
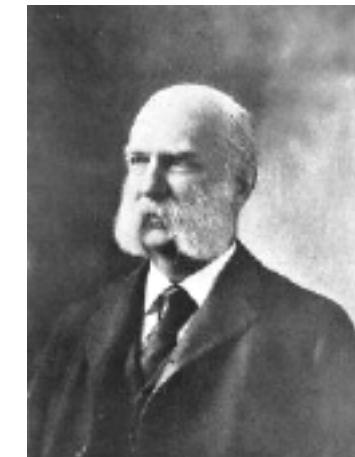
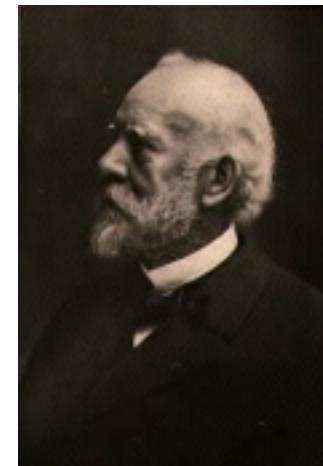
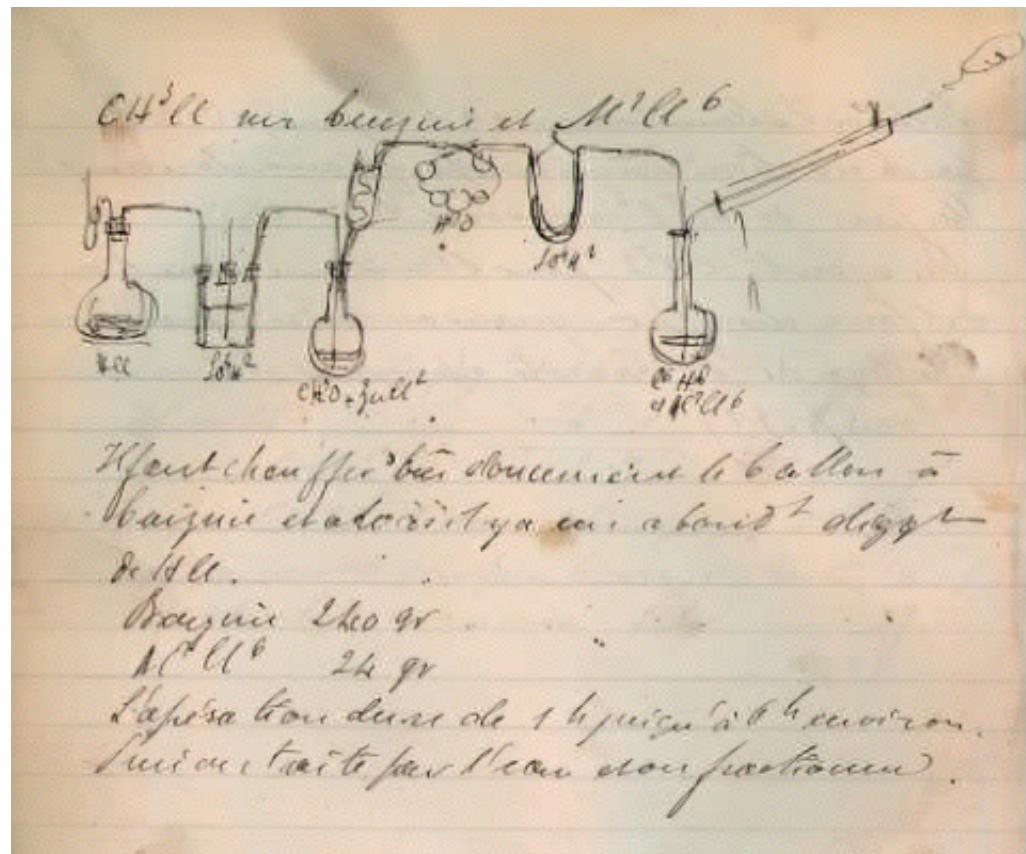
2.4. Sulfonation du benzène



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

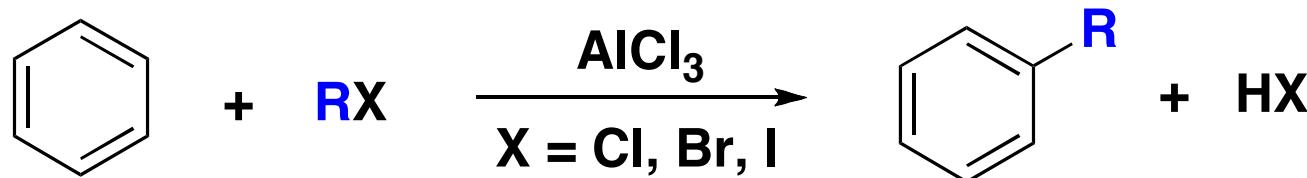


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

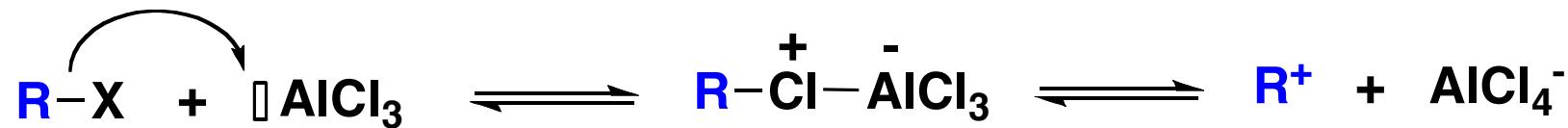
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Le réactif alkylant le plus souvent utilisé est le chlorure d'alkyle RCl ou plus généralement un halogénure d'alkyle RX



- formation de l'électrophile



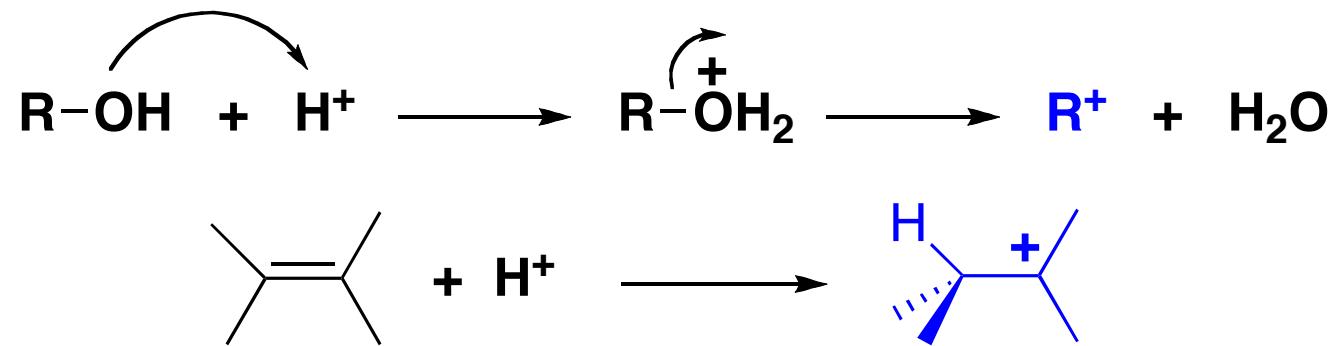
- il n'est pas certain que le carbocation soit formé dans tous les cas, car le complexe Intermédiaire peut également jouer le rôle d'électrophile.
Les nombreux réarrangements de Wagner-Meerwein accompagnant cette réaction plaident cependant en faveur d'un carbocation

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

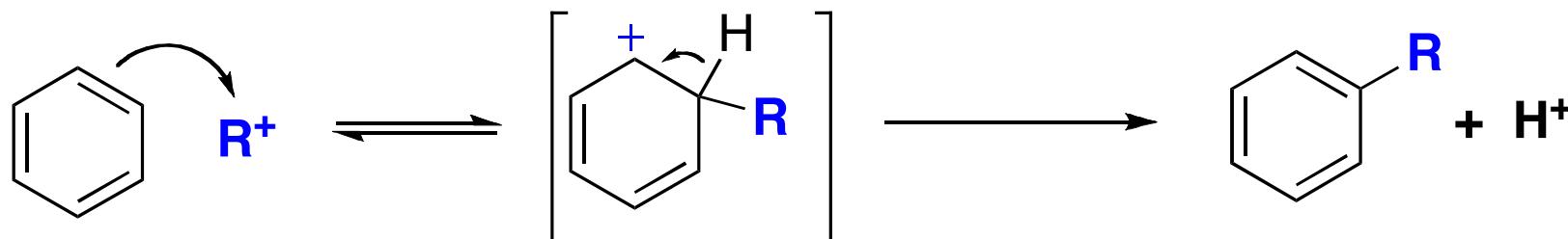
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Le réactif alkylant peut provenir de la protonation d'un alcool ou d'une double liaison



- mécanisme de la réaction



- dans la dernière étape, le proton est fixé par la base la plus forte du milieu, soit AlCl_4^- lorsqu'on utilise $\text{RCI} + \text{AlCl}_3$. On a alors formation d' HCl et régénération d' AlCl_3

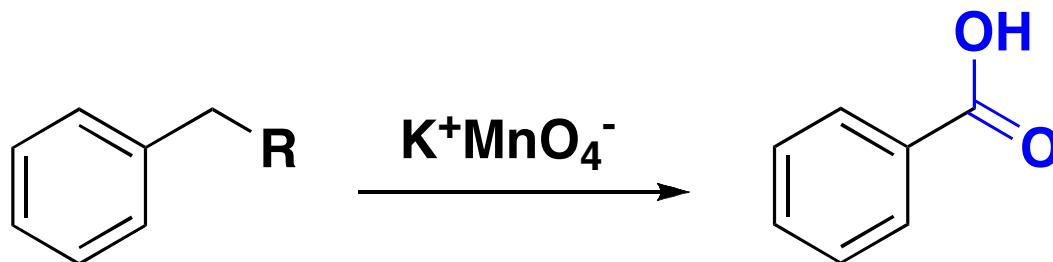
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Intérêt et limites de la réaction

- L'intérêt évident est le branchement de chaîne carboné sur le noyau aromatique. Cette chaîne latérale peut éventuellement par oxydation être convertie en groupe COOH. On peut, par exemple, utiliser le permanganate de potassium



- Trois limitations, les deux dernières étant les plus sérieuses

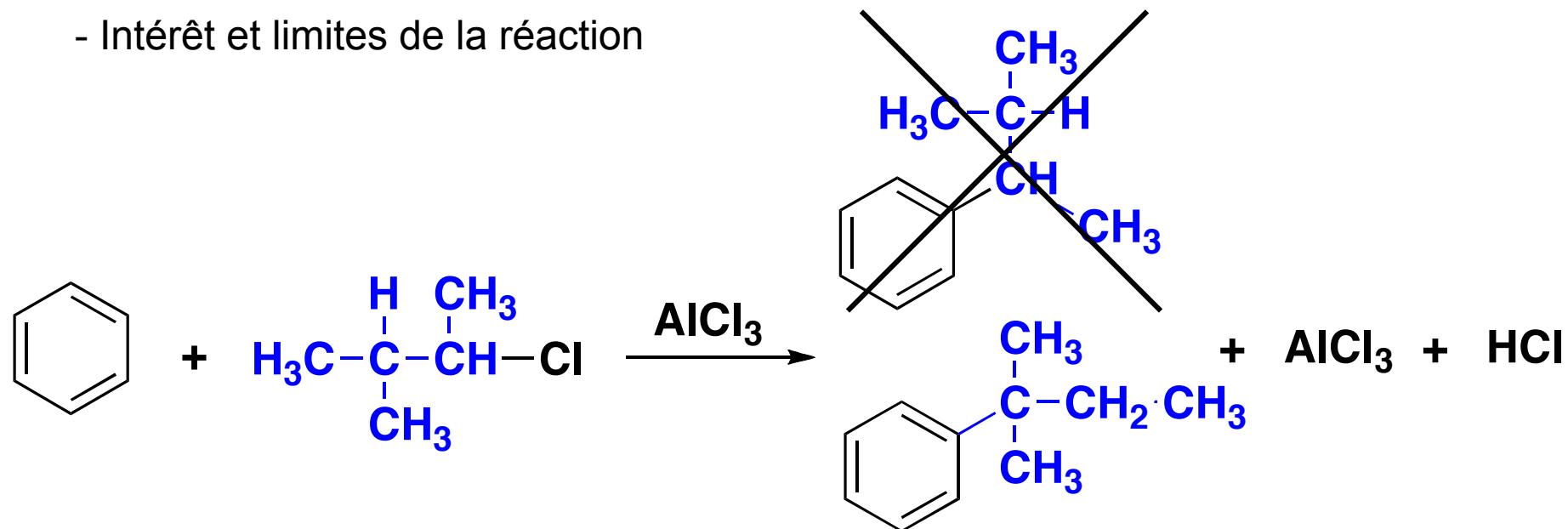
- 1) la réaction ne marche qu'avec le benzène, les halogénobenzènes et les cycles aromatiques activés
- 2) les électrophiles sont des carbocations qui ont tendance à se réarranger
- 3) des polysubstitutions sont généralement obtenus

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

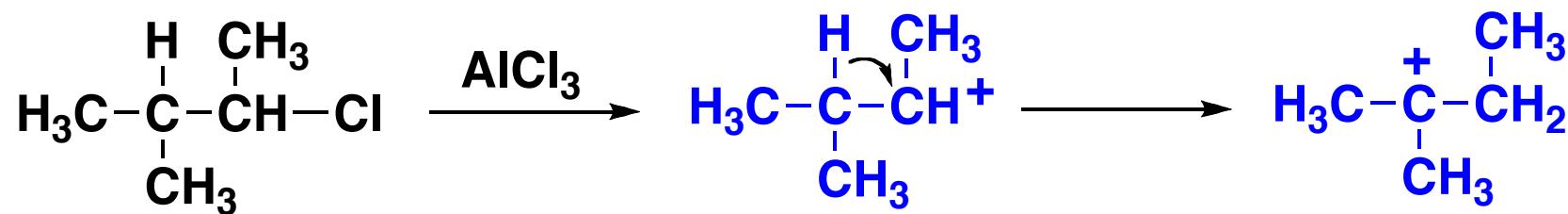
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Intérêt et limites de la réaction



Réarrangement du carbocation intermédiaire

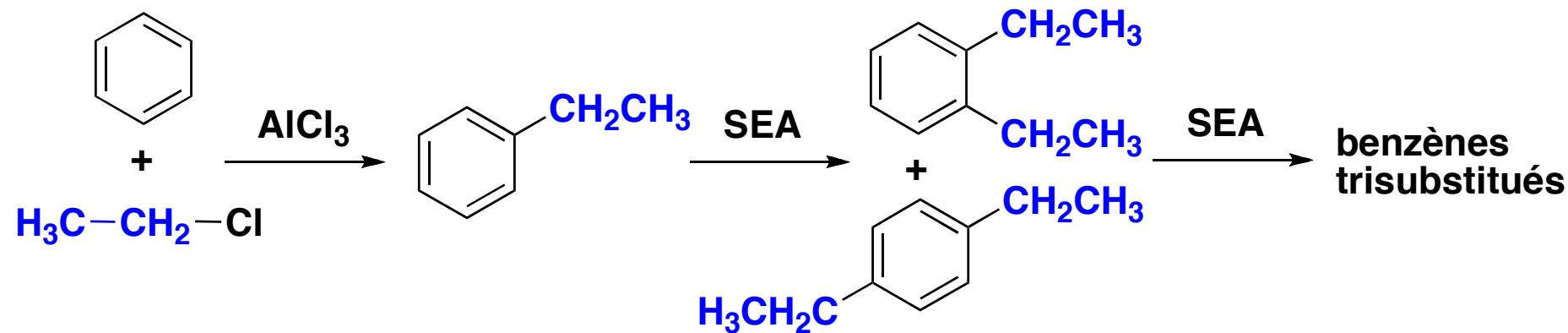


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

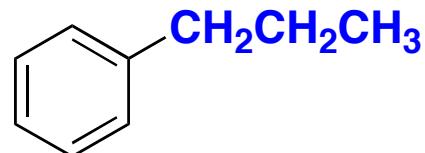
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Intérêt et limites de la réaction



- les groupes alkyles sont donneurs et renforcent donc la nucléophilie du cycle aromatique. Les substitutions successives sont plus rapides que la première.



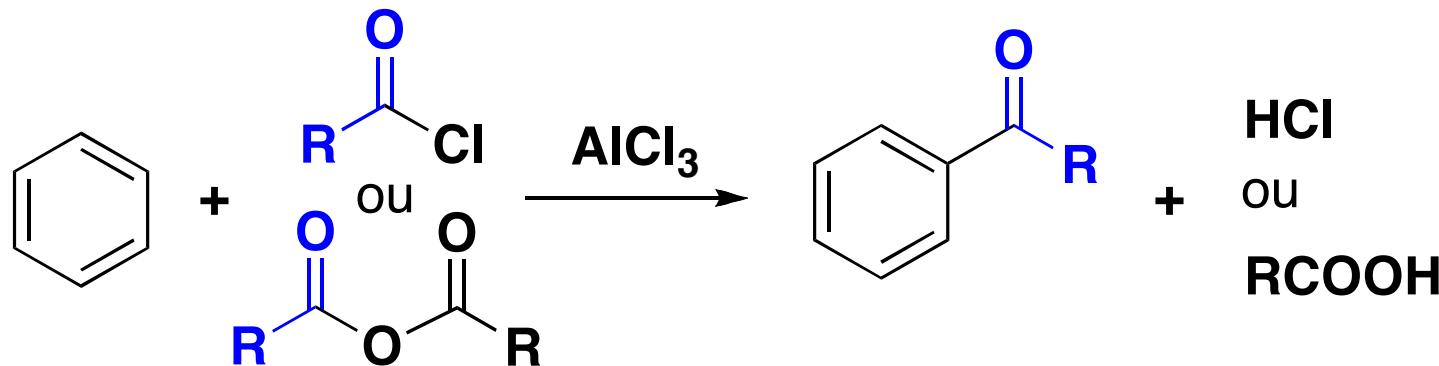
Comment obtenir le propylbenzène ?

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

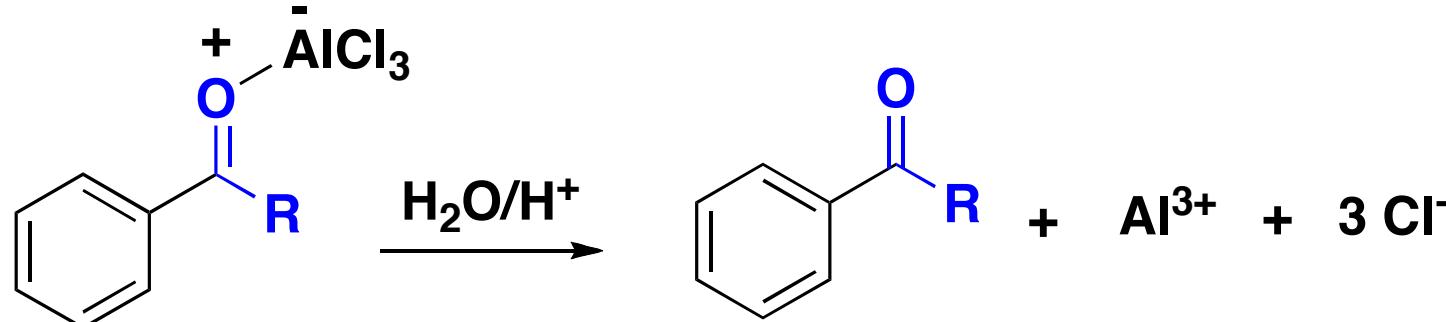
2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- l'acylation est la fixation d'un groupe acyle R-C=O sur le cycle et peut s'effectuer le plus souvent à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide en présence d'un catalyseur acide de Lewis



- un excès d' AlCl_3 est nécessaire due à la basicité de la cétone formée

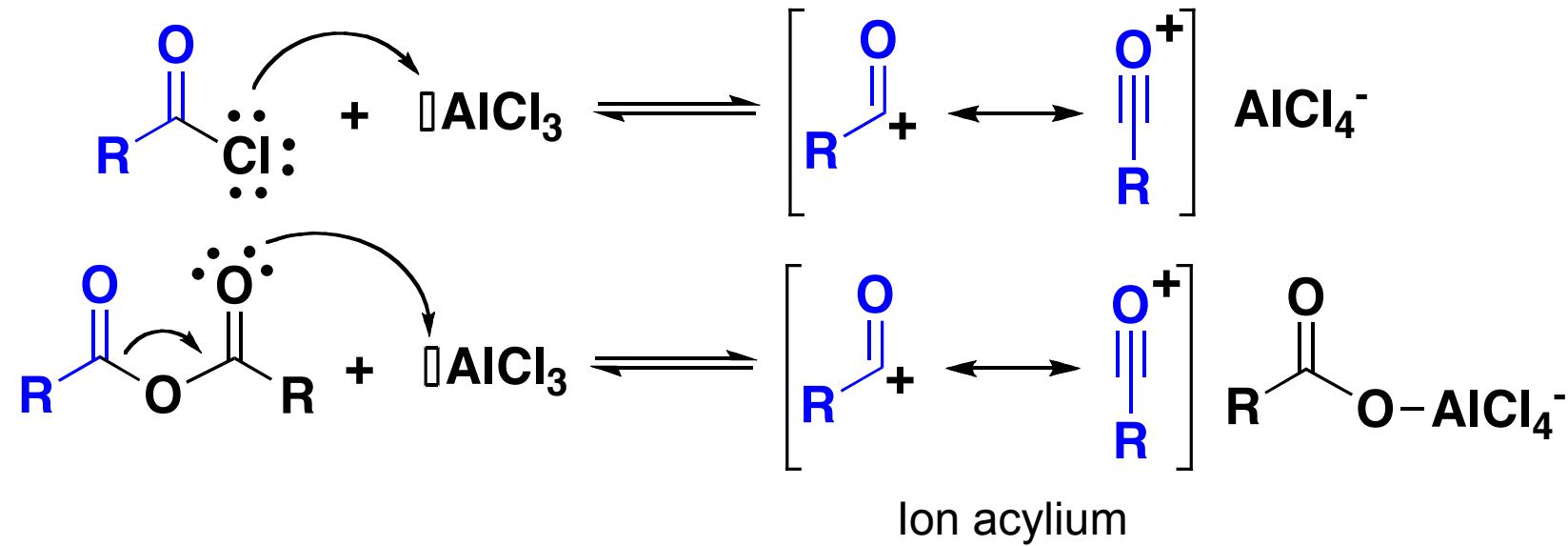


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

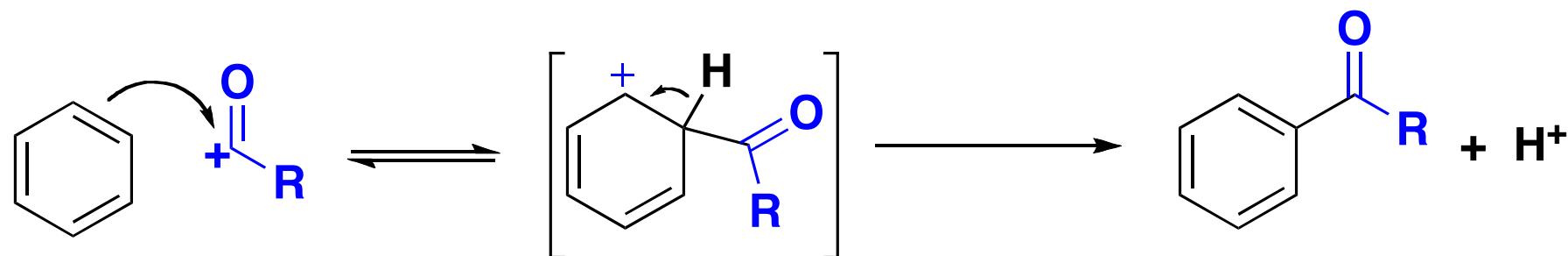
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- formation de l'ion acylium



- mécanisme

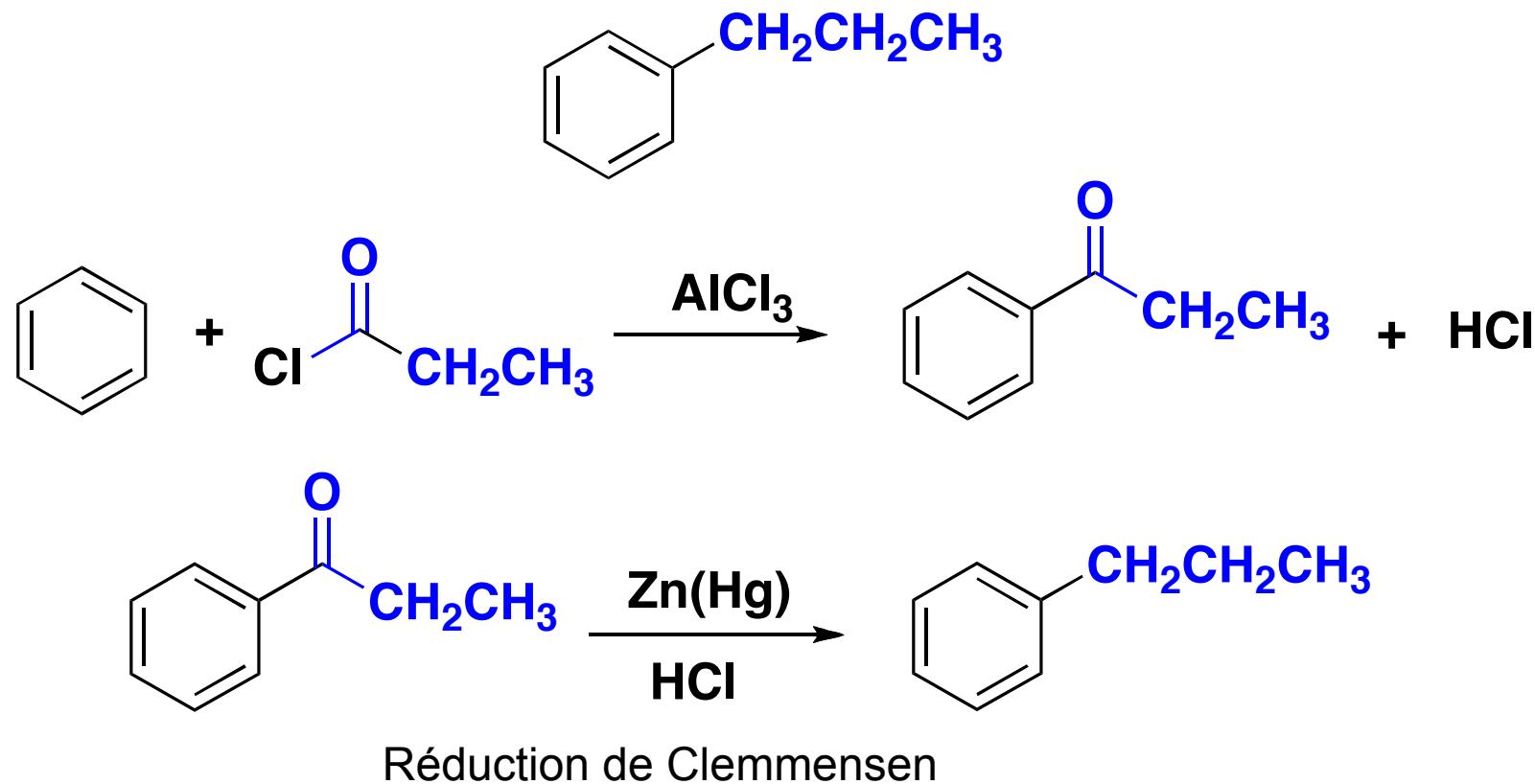


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- intérêt : l'ion acylium ne se réarrange pas, contrairement au carbocation classique. Le groupe acyle est électroattracteur, il désactive le cycle et évite la polyacylation. Cette réaction permet de synthétiser indirectement des alkylbenzènes.

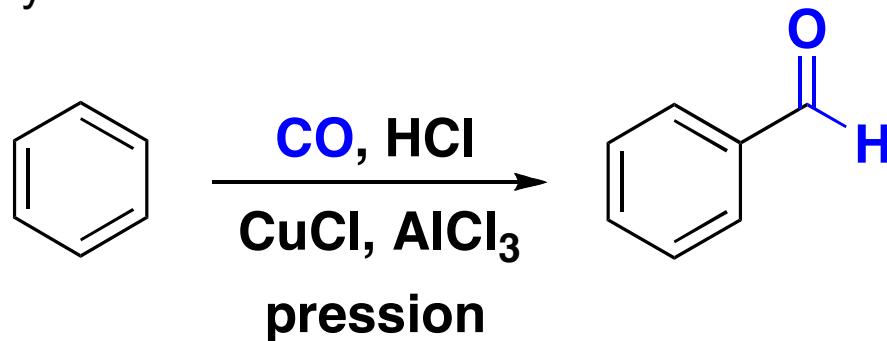


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

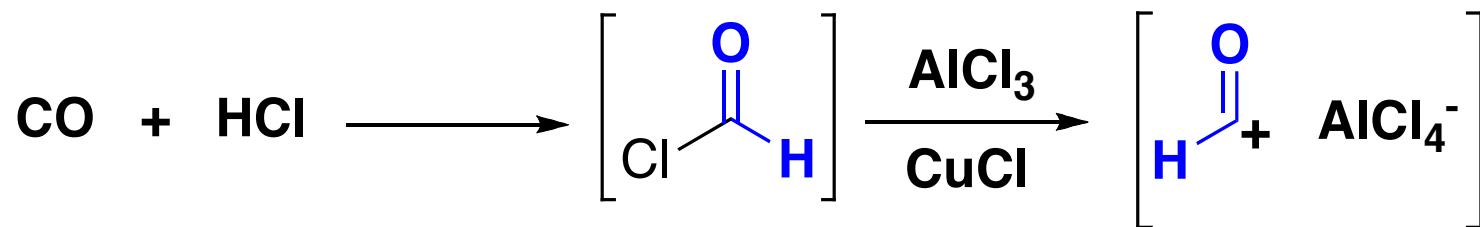
2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- Réaction de formylation de Gatterman-Koch



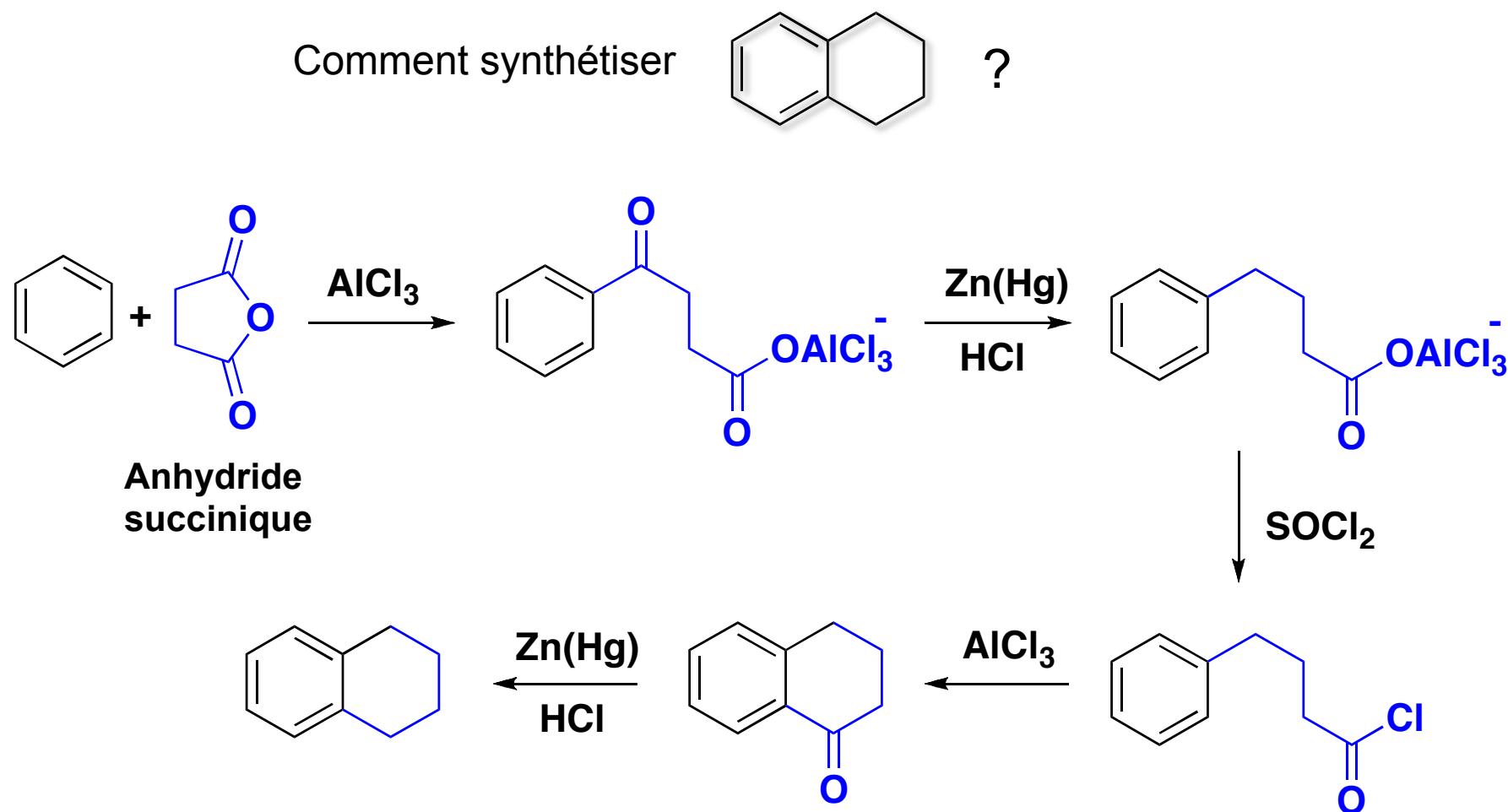
- il semblerait que le mécanisme fasse intervenir la formation du chlorure de formyle qui est ensuite converti en cation formyle



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

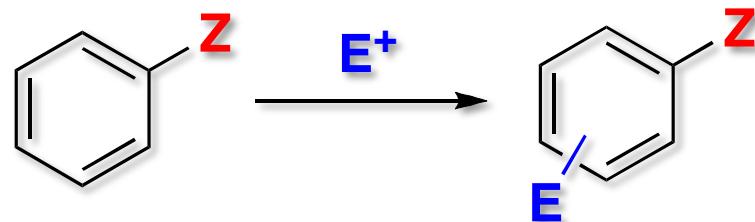
2.5. Acylation de Friedel et Crafts



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution



- Lorsque l'on introduit un second substituant sur un cycle déjà substitué, deux problèmes se posent :

1) La réaction est-elle favorisée ou défavorisée par la présence du substituant ?

Ce problème est celui de l'activation

2) Où se fixe le second substituant ?

Ce problème est celui de l'orientation

- On constate expérimentalement que la réponse à ces deux questions est peu dépendante du substituant entrant (**E**) et dépend essentiellement du substituant fixé (**Z**)

- Règles de Holleman

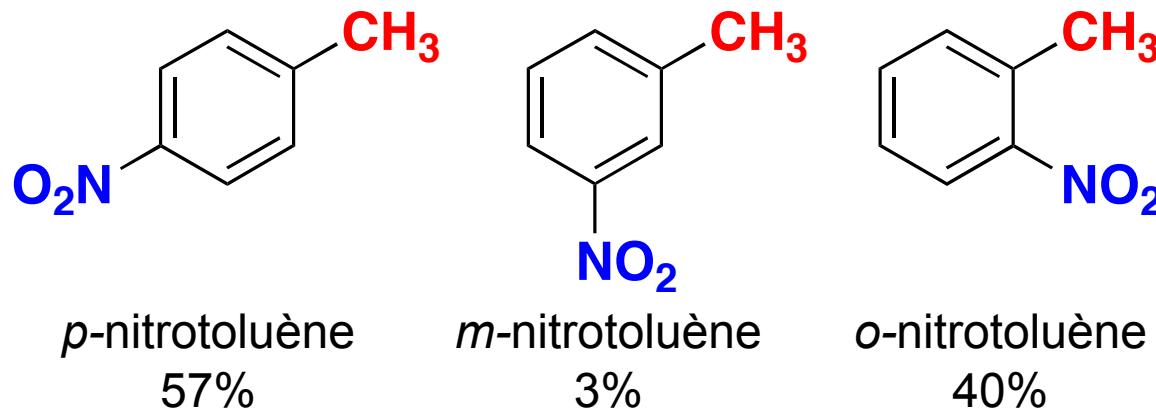
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.1. cas de la nitration du toluène - effet des substituants alkyles

- le toluène régit 25 fois plus vite que le benzène
- la réaction donne trois produits dont deux sont majoritaires



- le groupe méthyle est un groupe activant.
- si la nitration était statistique nous aurions la distribution suivante :
20:40:40 - para:méta:ortho. Le groupe méthyle est donc ortho, para orienteur.

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.1. cas de la nitration du toluène - effet des substituants alkyles

Nature du contrôle

Généralement, les SEA ne sont pas réversibles ce qui implique un contrôle d'ordre cinétique.

Les proportions des différents régioisomères sont donc déterminées par les constantes de leurs vitesses de formation.

Etape déterminante

L'étape déterminante est la formation de l'intermédiaire de Wheland.

D'après le postulat de Hammond, ces vitesses peuvent être comparées en comparant les stabilités des intermédiaires de Wheland.

Conclusion

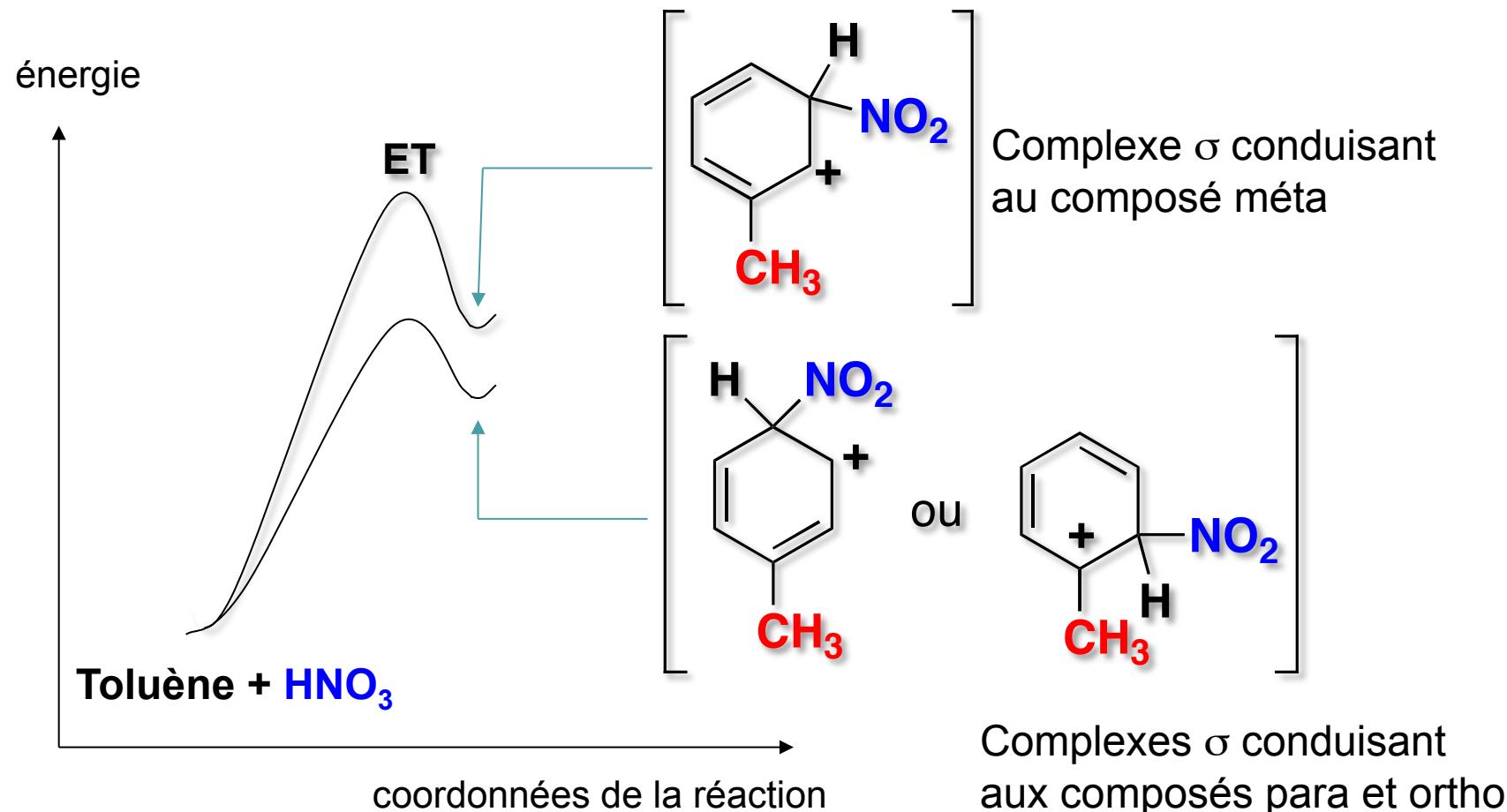
L'orientation de la réaction sera donc déterminée par la stabilité relative des différents intermédiaires de Wheland. De même, l'effet du substituant sur la vitesse sera fonction de son influence sur la stabilité de l'intermédiaire.

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.1. cas de la nitration du toluène - effet des substituants alkyles

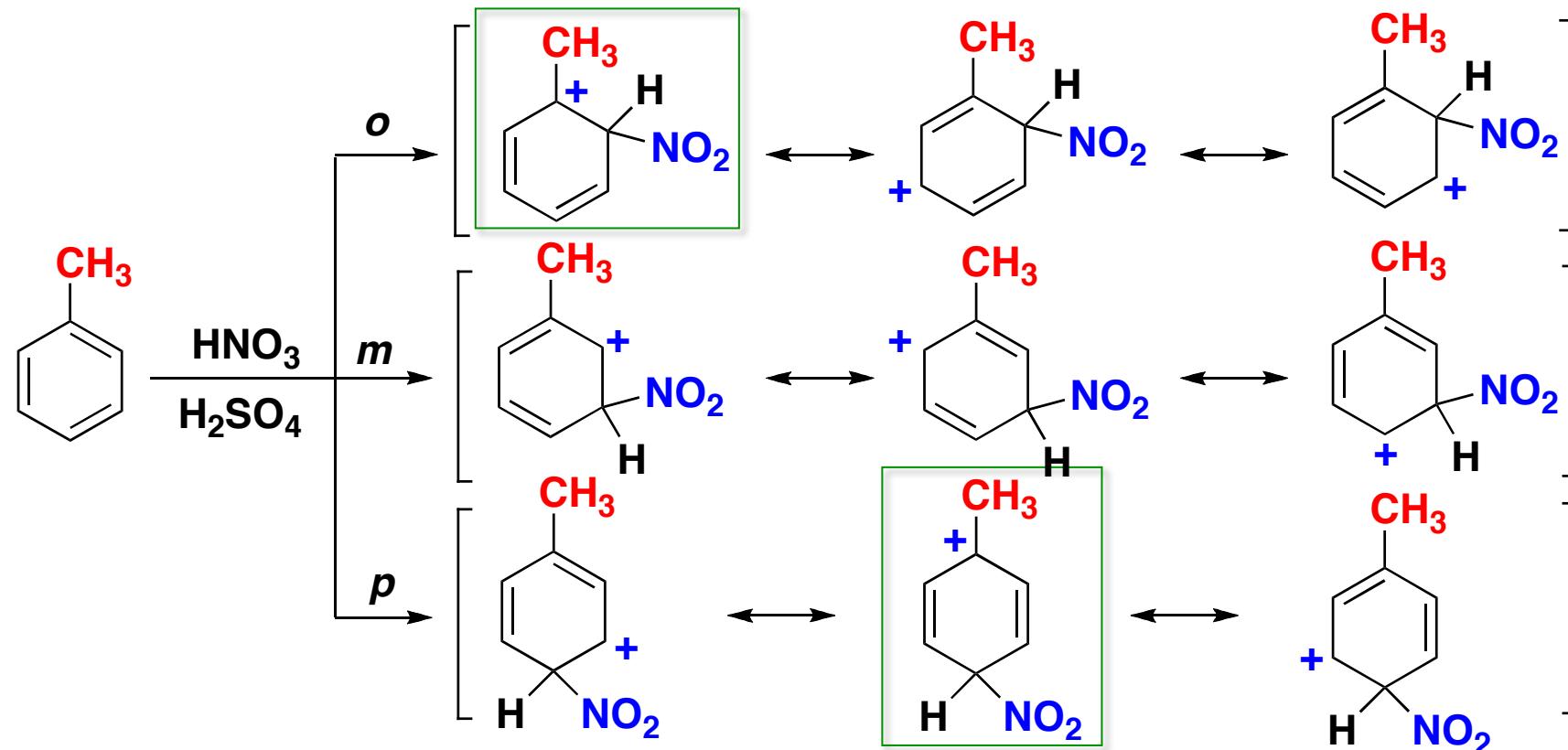


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.1. cas de la nitration du toluène - effet des substituants alkyles



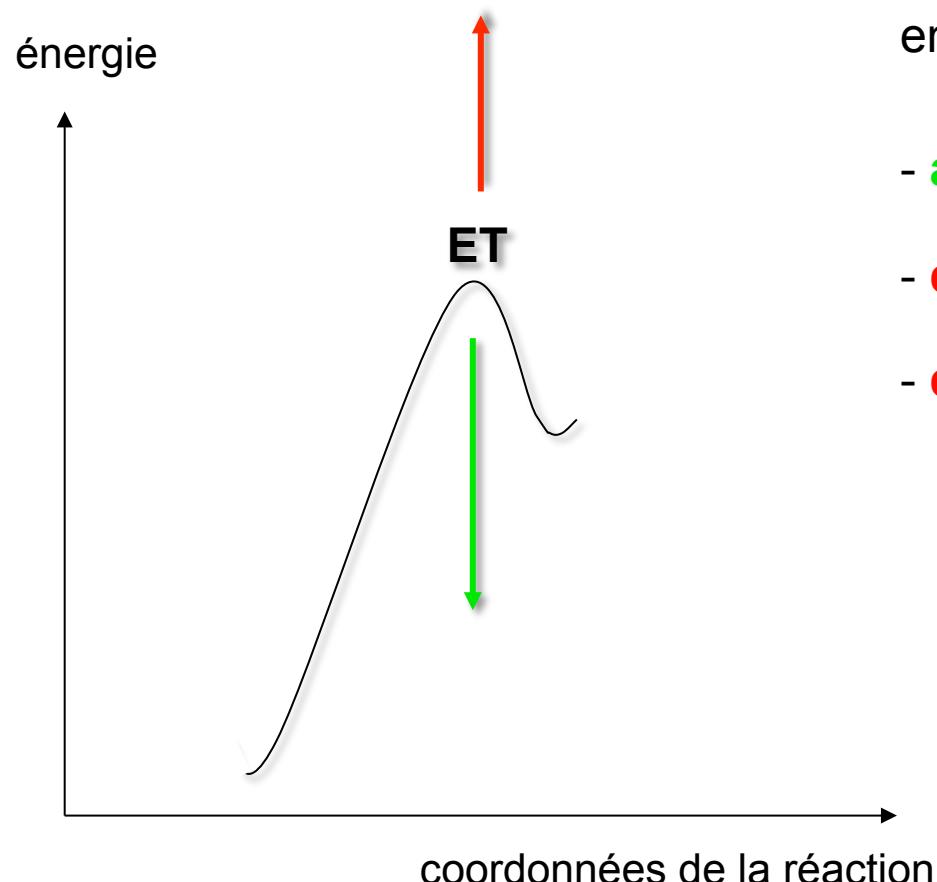
Carbocations tertiaires

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.2. Généralisation



Les substituants peuvent être classés en trois groupes :

- **activant**, ortho, para directeur
- **désactivant**, méta directeur
- **désactivant**, ortho, para directeur

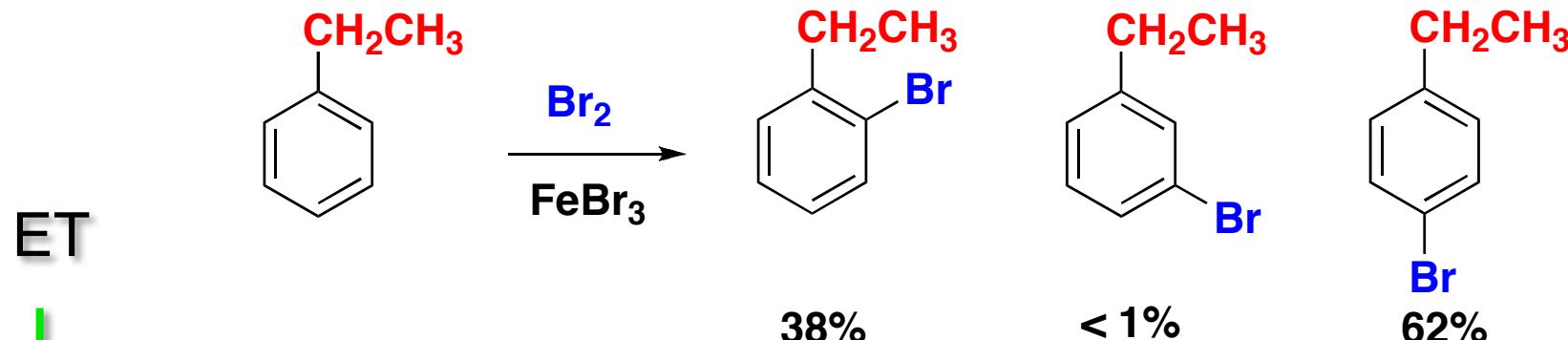
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

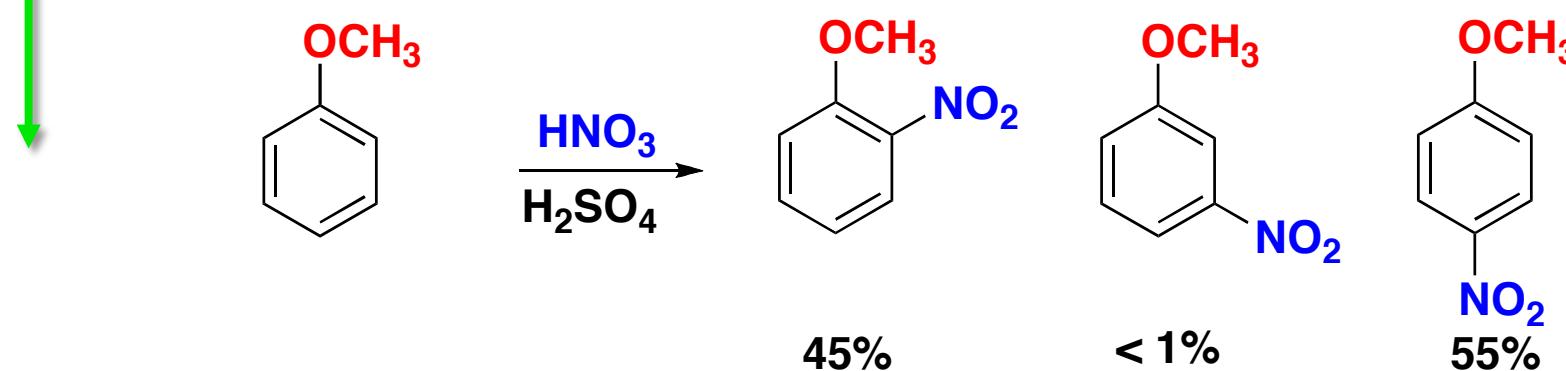
2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs

- Les groupes alkyles



- Les groupes alkoxyles (méthoxyle)



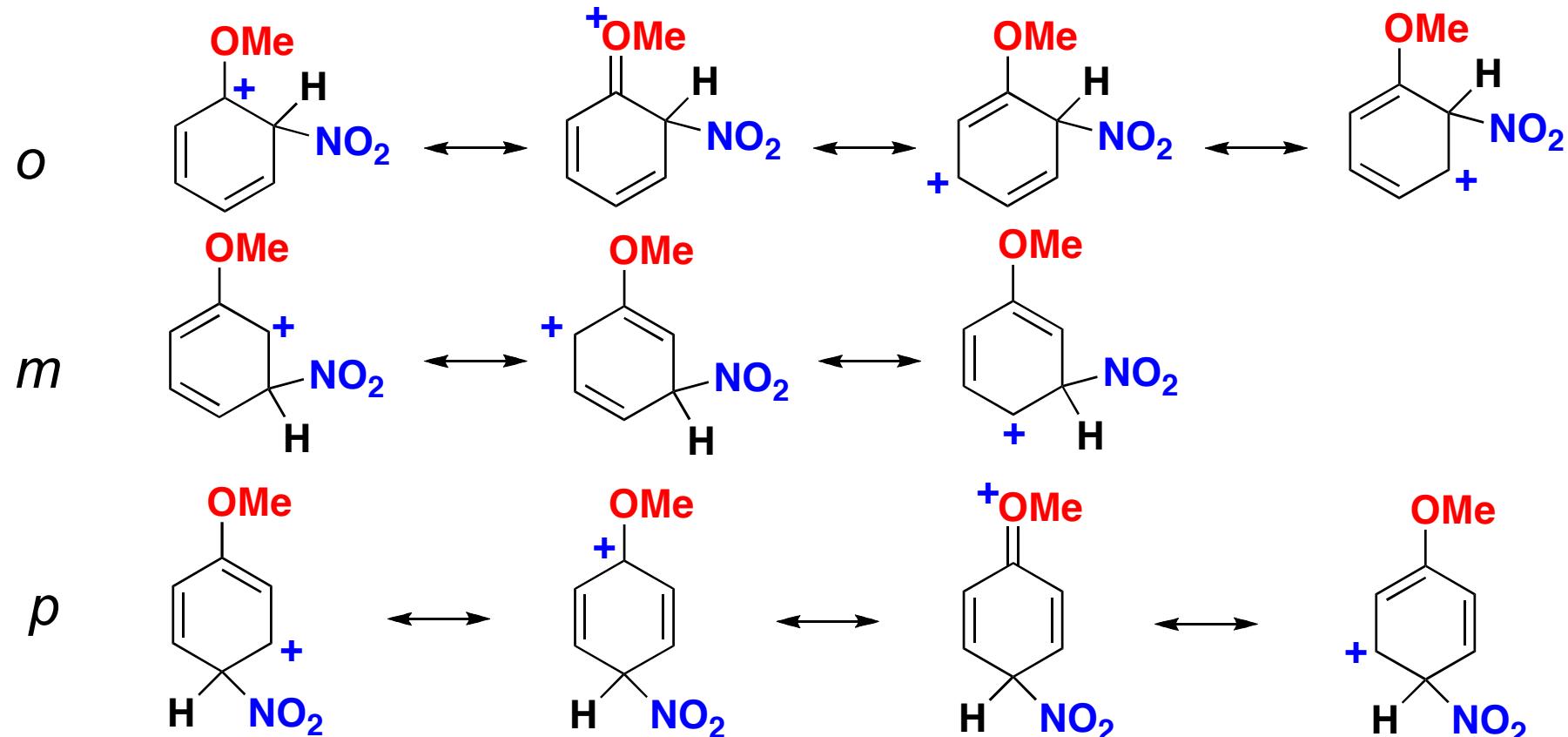
La nitration de l'anisole est 100 000 fois plus rapide que celle du benzène

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

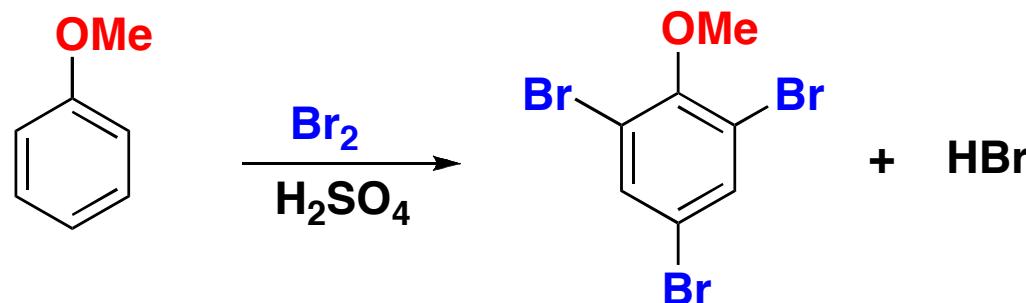
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs

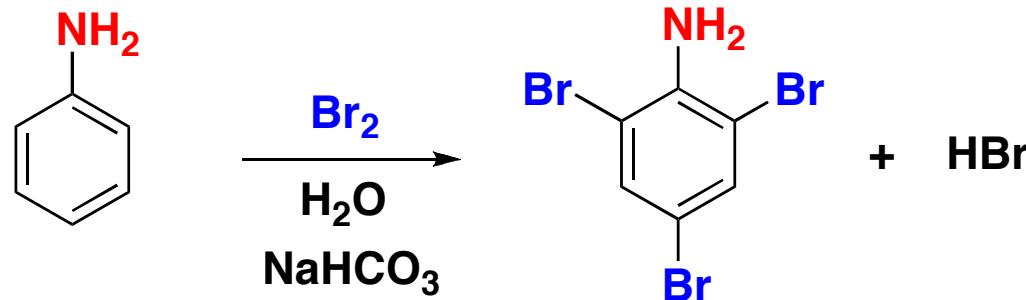
-L'effet mésomère donneur du groupe méthoxyle apporte une stabilité supplémentaire au complexe de Wheland.

-l'anisole est si réactive que sa bromation ne nécessite pas de catalyseur



-l'aniline a un comportement similaire.

Du bicarbonate de sodium est cependant nécessaire.



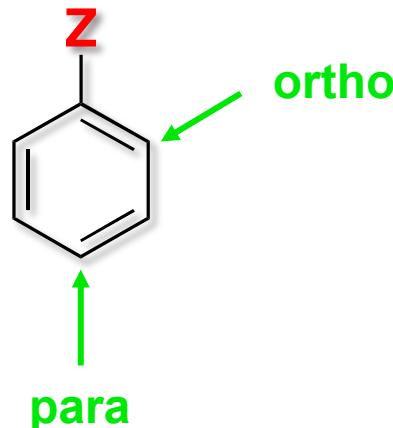
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs

ET



Groupes activants

ortho-para orienteurs

- effet inductif donneur (+I)
- effet mésomère donneur (+M)

- alkyles
- alkoxyles
- amino

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

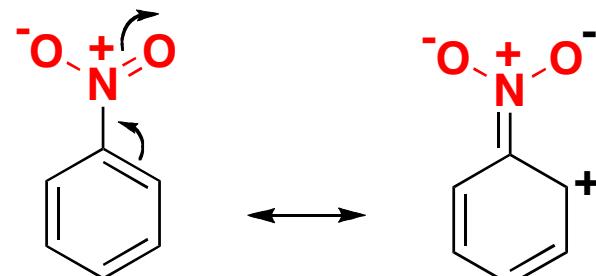
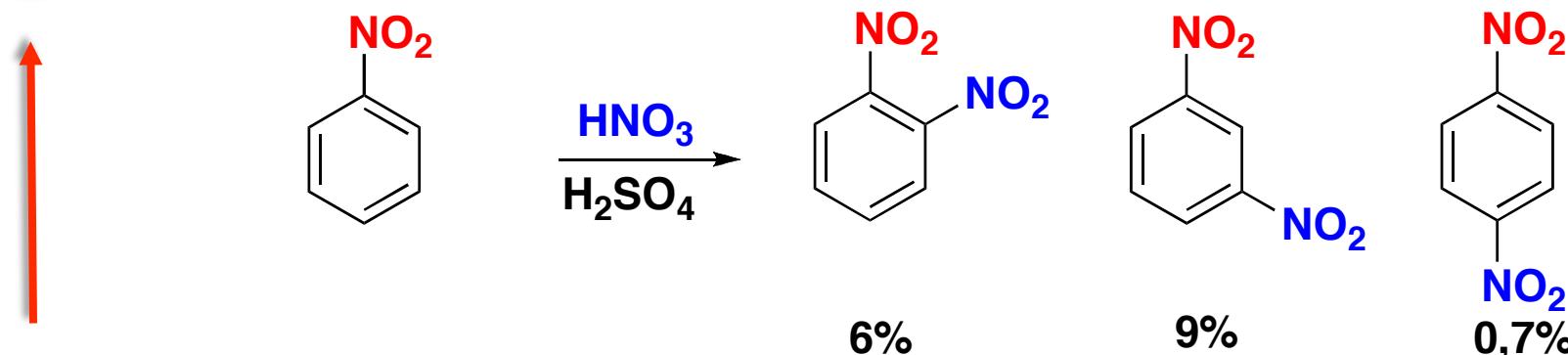
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

-le groupe nitro

ET



Le groupe nitro diminue la densité électronique du noyau aromatique
La cinétique de réaction est donc diminuée

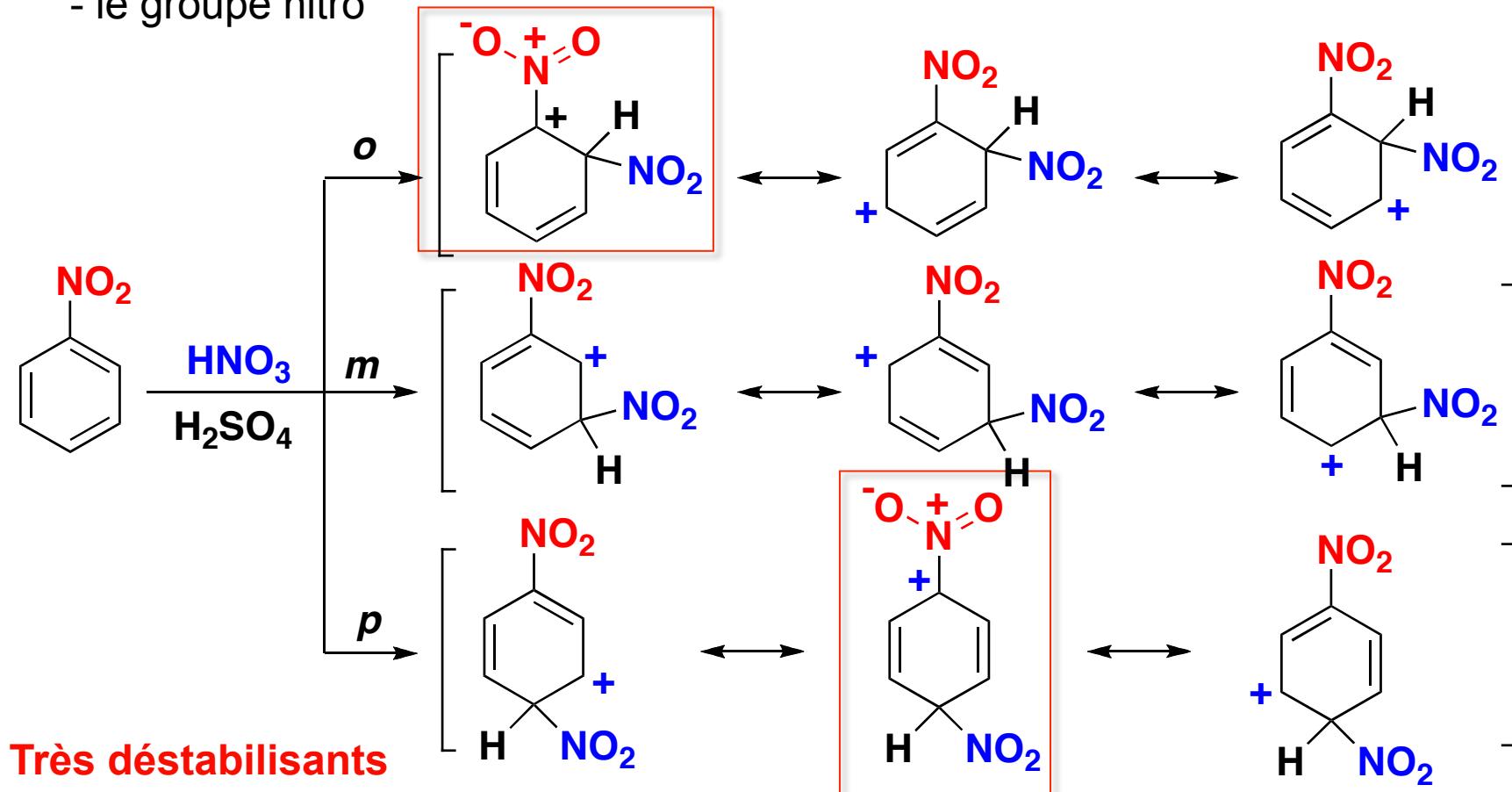
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- le groupe nitro



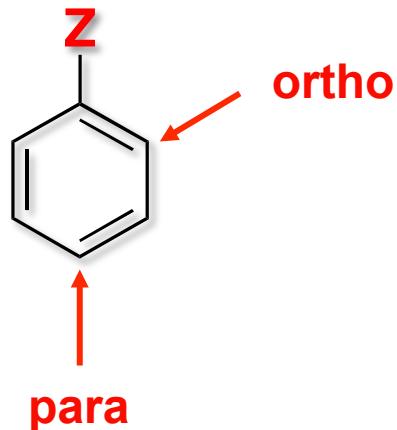
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

ET



Groupes désactivants

méta orienteurs

- effet inductif accepteur (-I)
- effet mésomère accepteur (-M)

- cétones
- esters
- nitriles
- amoniums
- sulfoniques

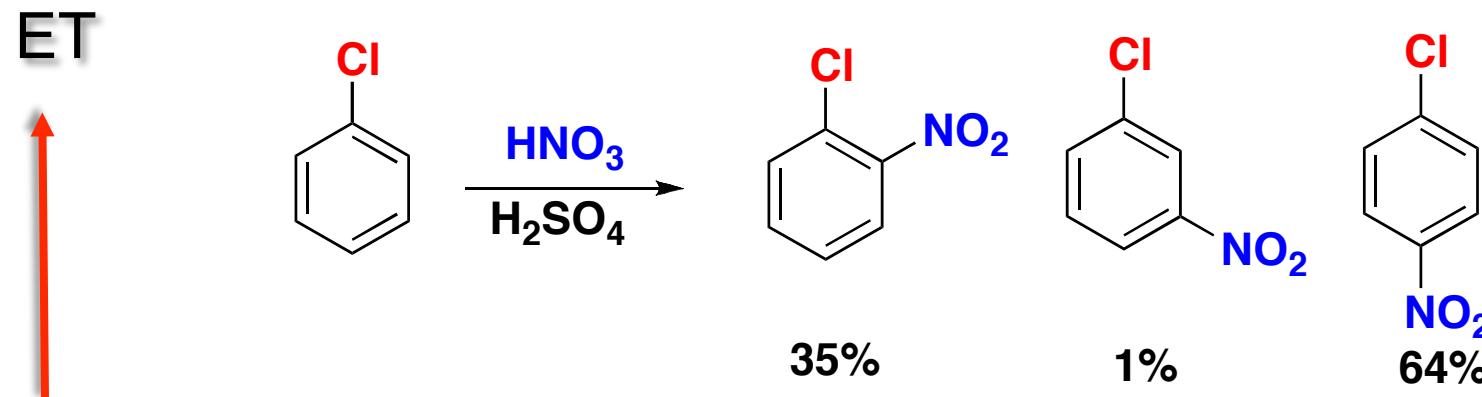
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- les halogènes



Les halogènes ont deux effets opposés : -I et +M mais -I > +M

- Les halogènes diminuent la densité électronique du noyau aromatique par effet -I. La cinétique de réaction est donc diminuée.
- A cause de l'effet +M des halogènes, la densité électronique du noyau aromatique est cependant plus importante au niveau des carbones ortho et para. L'orientation de la substitution se fait donc préférentiellement sur ces deux sommets.

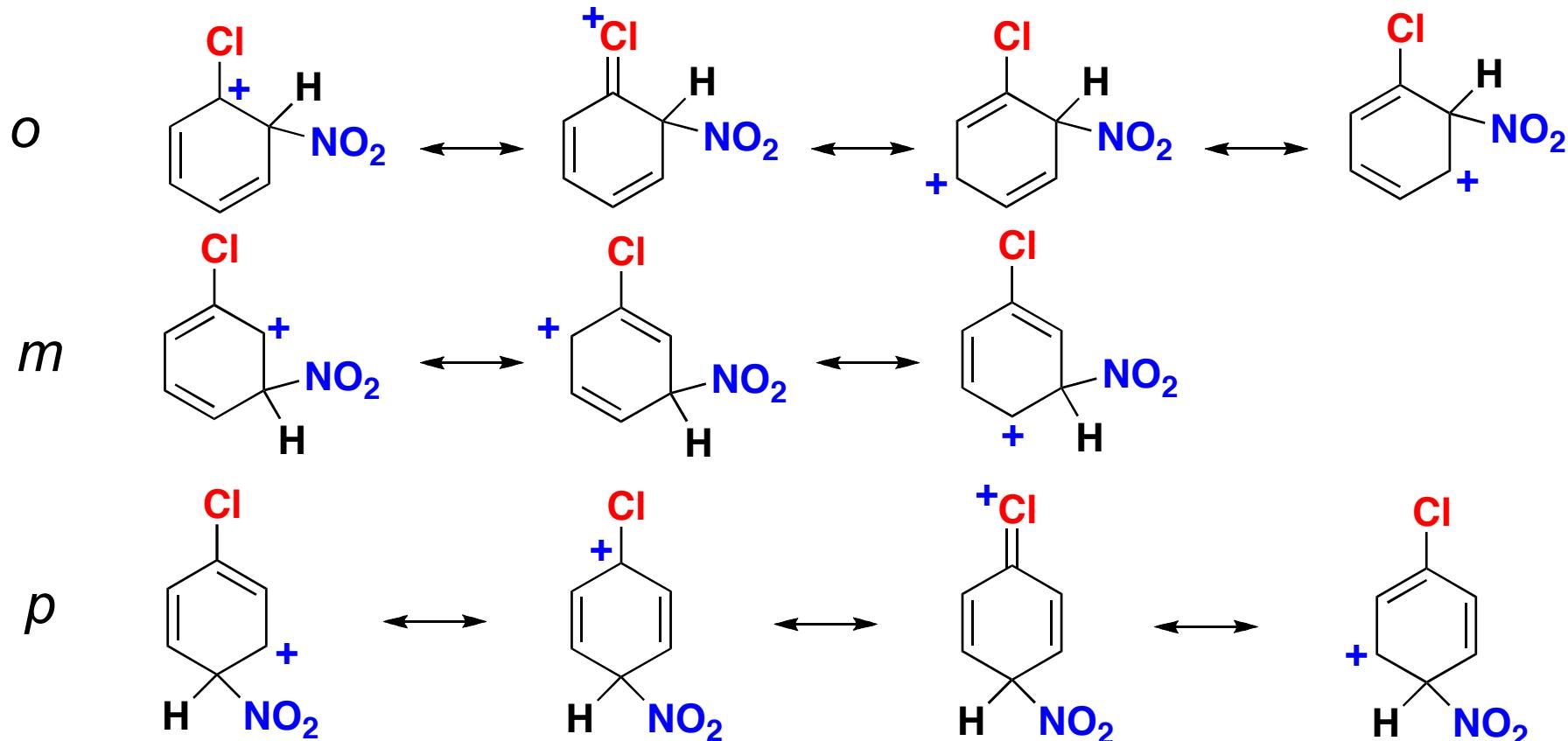
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- les halogènes



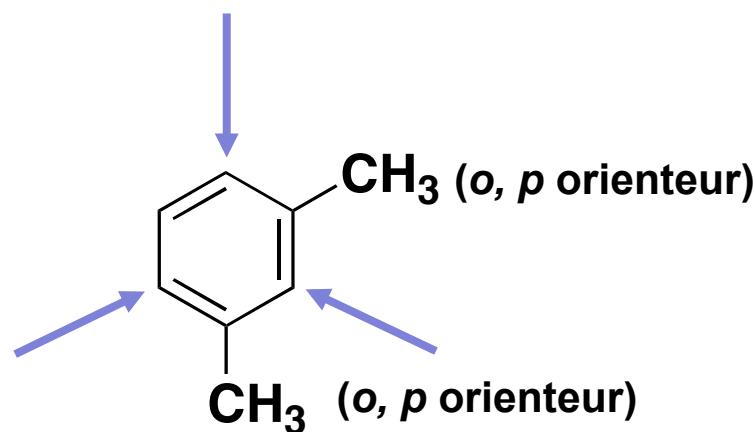
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

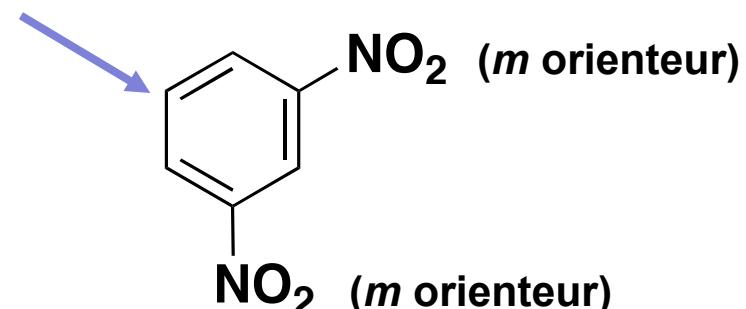
2.6. Polysubstitution

2.6.5. Plusieurs Groupes activants ou/et désactivants

- Lorsque le nombre de substituants est supérieur à un, la vitesse de réaction et la distribution des produits peut être prédis en combinant les effets de chaque groupes



m-xylène
activant



1,3-dinitrobenzène
désactivant

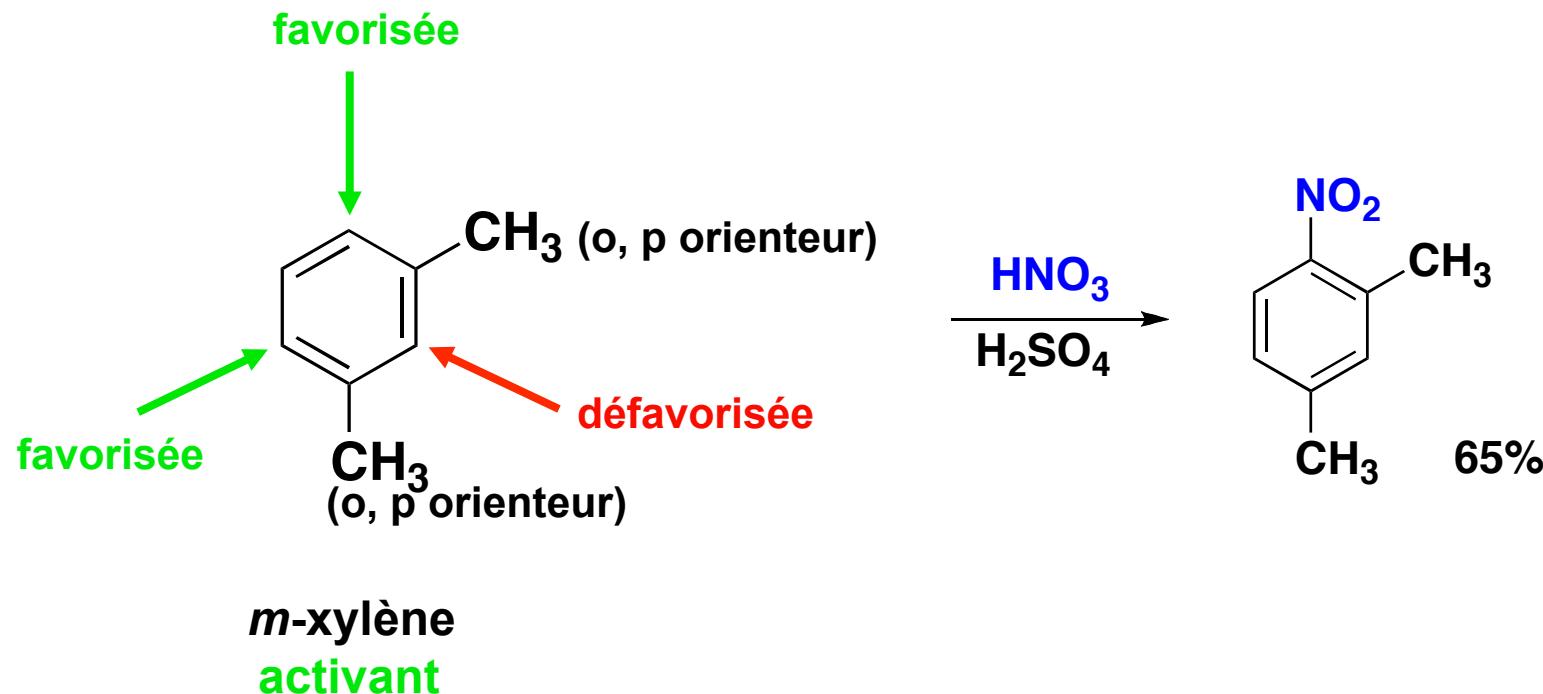
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.5. Plusieurs Groupes activants ou/et désactivants

-la substitution entre deux substituants est défavorisée pour des raisons stériques



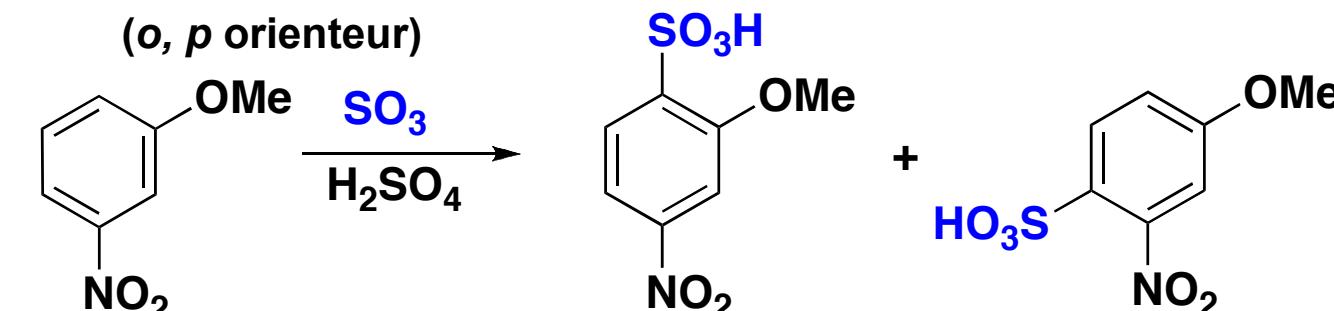
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.5. Plusieurs Groupes activants ou/et désactivants

- Si les deux substituants ont des effets opposés, la prédition est plus difficile
 - les groupes aux effets orienteur
 - les plus forts : les *o*, *p* orienteurs (OR, NH₂, OH)
 - les intermédiaires : les autres *o*, *p* orienteurs (R, X)
 - les plus faibles : *m* orienteur



Orientation *o*, *p* prédomine

Produits majoritaires