

CHIMIE

Chimie Organique Semestre 2

DENIS DEFFIEUX

Table des matières

I Partie A	3
1 Introduction à la chimie organique	3
1.1 Groupements fonctionnels	3
2 Isoméries	4
2.1 Définition d'Isomère	4
2.2 Isomérie de constitution	4
2.3 Géométrie Moléculaire	4
2.4 Stéréoisoméries	4
3 Stéréoisoméries de conformation	5
3.1 Analyse conformationnelle d'une courbe de torsion : cas de l'éthane	5
3.2 Courbe de torsion du butane	5
3.3 Série cyclique	5
4 Stéréoisoméries de configuration	6
4.1 Classification	6
4.2 Énantioméries	7
4.3 Diastéréoisoméries	8
4.4 Propriétés : homochiralité du vivant	9
II Partie B	10
5 Description générale de la réaction chimique	10
5.1 Rappels et généralités	10
5.2 Rupture et création de liaisons	10
5.3 Réactifs électrophiles et nucléophiles	11
5.4 Profils de réaction	12
5.5 Types de réactions	13
6 Effets inductifs ($+I/-I$)	15
6.1 Rappel : électronégativité	15
6.2 Effet inductif	15
6.3 Conséquences de l'effet inductif	16

7 Effet mésomères ($+M/-M$)	18
7.1 Répartition électronique dans les systèmes insaturés	18
7.2 Méthode de la mésomérie	18
7.3 Aromaticité	19
7.4 Formules limites	19
7.5 Substituants à effet mésomère	20
7.6 Propriétés acido-basiques	21
7.7 Réactifs électrophiles et nucléophiles	21
7.8 Carbocations	21
7.9 Carbanions	21
7.10 Carboradicals	21
 III Partie C	 22
8 Chimie des alcanes	22
8.1 Réactivité	22
9 Chimie des alcènes	24
9.1 Propriétés physiques et structurales	24
9.2 Réactivité	24
9.2.1 Règle de Markovnikov	24
9.2.2 Règle Anti-Markovnikov (effet Karash)	24
9.2.3 Résumé	29
10 Chimie des alcynes	30
10.1 Propriétés physiques et structurales	30
10.2 Réactivité	30
11 Chimie des composés aromatiques	31
11.1 Généralité : l'aromaticité, un siècle pour comprendre	31
11.2 Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)	31

Première partie

Partie A

1 Introduction à la chimie organique

H 2,2								He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne	
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar	
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

1.1 Groupements fonctionnels

alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	énol
cétène	éther	péroxyde	péracidé	cétal	amine
nitrile	énamine	organonitré	imine	amide	thiol

2 Isomérie

2.1 Définition d'Isomère

C'est une molécule ayant les mêmes formules brutes mais des géométries différentes. Il y a trois types d'isomères :

- Conformation
- Configuration
- Constitution

2.2 Isomérie de constitution

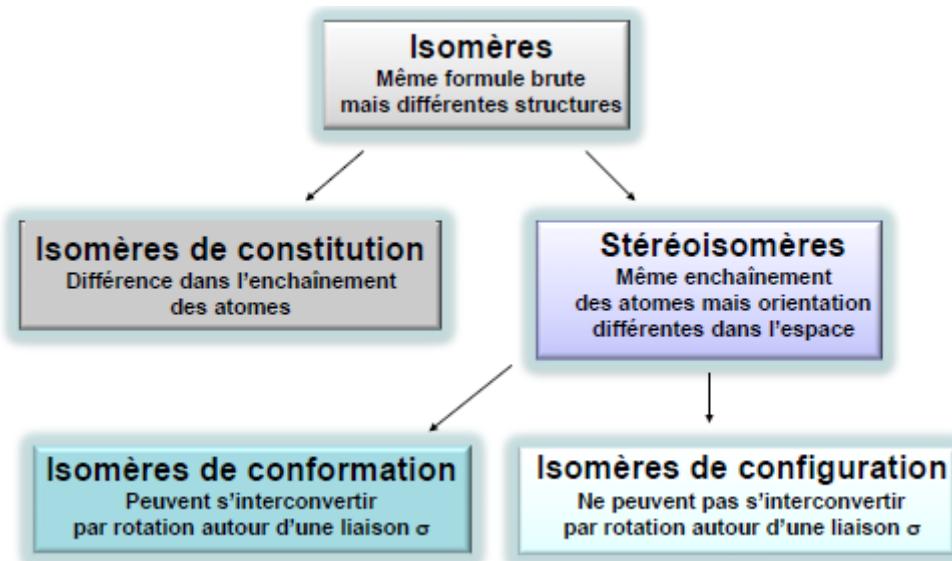
Les molécules ont la même formule brute mais des formules développées différentes, elles diffèrent donc dans l'enchaînement des atomes.

2.3 Géométrie Moléculaire

Voir cours sur l'hybridation de chimie Générale semestre 1.

Une hybridation résulte d'une combinaison linéaire de différentes orbitales ce qui force les atomes à se mettre selon une forme qui limite les interactions. Hormis les liaisons σ un recouvrement axiale ou longitudinal provoque une liaison π (plus simple à briser).

2.4 Stéréoisomérie



3 Stéréoisométrie de conformation

3.1 Analyse conformationnelle d'une courbe de torsion : cas de l'éthane

Les atomes peuvent tourner autour de l'axe principal de la molécule ce qui nous permet d'avoir différentes conformations (de différentes énergies). Elle s'exprime par la **tension de Pitzer** due à la répulsion des nuages électriques des liaisons. L'angle de rotation est l'angle **bièdre**. La **tension de Pitzer** est modélisé par un sinus, lorsqu'elle est maximale on dit que la conformation est **éclipsée**, lorsqu'elle est minimale on dit que la conformation est **décalée**.

3.2 Courbe de torsion du butane

Sur les extrémités la courbe de torsion est similaire à celle de l'éthane.

Sur la liaison centrale présence d'une **interaction de van der Walls/ stériques**.

0°, conformation **éclipsé**, on a Pitzer et les interactions de Van Der Walls.

60°, interactions de **type gauche** on n'a plus Pitzer mais toujours Van Der Walls.

180°, conformation **anti**, aucune interactions.

3.3 Série cyclique

Nouvelle tension d'angle, la **tension de Baeyer** qui intervient dans les cycles lorsque l'on s'éloigne des 109,5°. C'est l'énergie qu'il faut fournir pour déformer l'angle de liaison normal du carbone tétraédrique. Le plus stable est le cyclohexane (et non le cyclopentane qui a pourtant des angles de 108°).

Les molécules ne sont pas planes (sauf pour le cyclopropane).

Cyclopropane : Plane, les hydrogènes sont éclipsés, forte interactions de Pitzer.

Cyclobutane : Coudée, hydrogènes décalés

Cyclopentane : Coudée, hydrogènes décalés et éclipsée.

Cyclohexane : Plus de tension de Pitzer ni de Baeyer, conformation de la chaise (qui peut changer avec une interconversion chaise-chaise).

Inter-conversion chaise-chaise : la branche du dessous remonte vers le haut, 5 atomes arrivent dans le même plan (premier pic), ensuite pour abaisser la tension de Baeyer et Pitzer, il n'y a plus que 4 atomes dans le même plan (l'un s'abaisse un petit peu) on est en bateau croisé (premier creux) puis 4 atomes sont dans le même plan et les 2 autres le sont aussi (bateau) (deuxième pic), puis l'opération inverse se déroule et on repasse en conformation chaise.

Si l'on remplace les hydrogènes par des atomes plus volumineux on induit des interactions de Wan Der Walls ce qui peut faire monter l'énergie nécessaire, si elle dépasse 100 kJ/mol l'interconversion chaise-chaise est impossible. Si l'on remplace un hydrogène par un methyl par exemple en position axiale le methyl provoque des

interactions de van der Waals ainsi le methyl-cyclohexane est moins stable si le methyl est axial que si il est équatorial. **La conformation la plus stable est celle où les substituants sont équatoriaux.**

Lors d'une interconversion :

- Toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales.
- Toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales.
- Les liaisons vers le haut restent vers le haut.
- Les liaisons vers le bas restent vers le bas.

Représentation du cyclohexane en Newman :

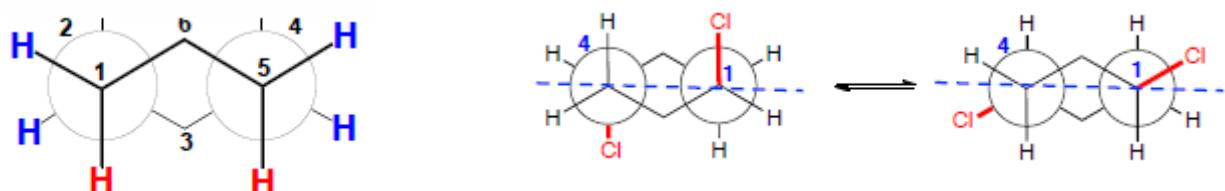


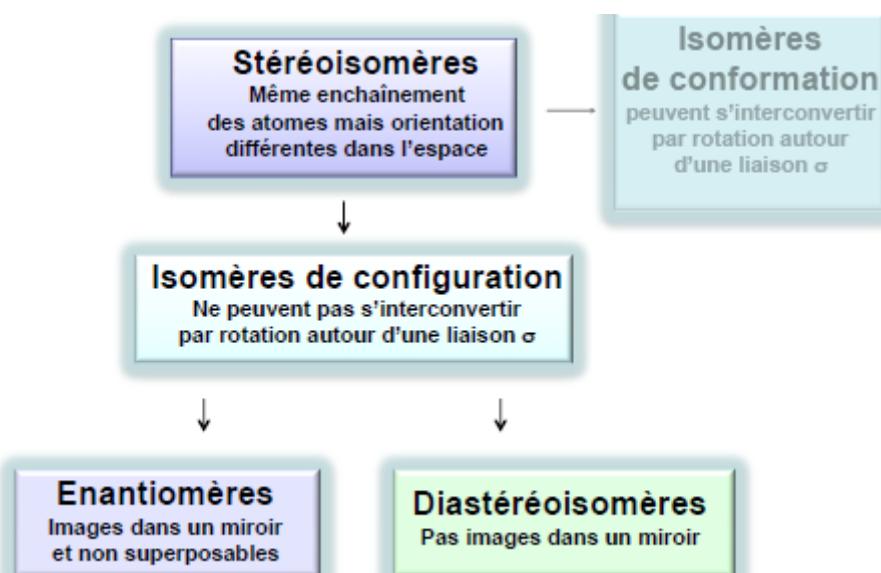
FIGURE 2 – Interconversion chaise - chaise

FIGURE 1 – Représentation de la Chaise

On parle de conformation cis lorsque les deux groupes sont du même côté (tous les deux équatorials ou axiaux) et trans si ils sont alternés (un équatorial et un axial)

4 Stéréoisométrie de configuration

4.1 Classification



4.2 Énantiométrie

Définition : Notion de chiralité : Deux objets sont chiraux si ils sont images dans un miroir et qu'ils ne sont pas superposables.

Une molécule est chirale si elle ne possède ni plan, ni centre de symétrie.

Cependant, la présence d'un carbone asymétrique¹ rend obligatoirement la molécule chirale (réciproque fausse).

Propriétés : Deux énantiomères ont exactement les mêmes propriétés, mis à part l'activité optique². Une déviation dans le sens des aiguilles d'une montre ce nomme **dextroglyre**(d) ou (+). Dans le sens contraire des aiguilles d'une montre ce nomme **lévogyre** (l) ou (-)³

Un mélange équimolaire de deux énantiomères n'a pas de propriétés optiques. C'est un **mélange racémique**⁴

L'activité optique d'un composé ne peut être déterminée qu'expérimentalement. Elle **ne peut pas** être prédite à partir des configurations absolues des centres chiraux.

Si l'on augmente la concentration ou la longueur de la cuve la déviation optique est modifiée.

$$[\alpha]_{\text{Raie D du sodium}}^{\text{Température}} = \frac{\text{rotation optique } \alpha(\circ)}{\text{longueur de la cellule (dm)} l \cdot \text{concentration (g/mL)} C}$$

Projection de Fischer et nomenclature : Le(s) carbone(s) asymétrique(s) occupe(nt) le(s) point(s) d'intersection de deux lignes formant une croix.

1. La chaîne carbonée la plus longue est dessinée verticalement.
2. L'atome de **carbone le plus oxydé** est placé en haut de la verticale.
3. Les groupes sur l'horizontale pointent vers l'avant.

Si le groupe *OH* est à droite, la molécule est appelée **D**. Si il est à gauche elle est appelée **L**

Si la position du groupe est équatorial alors on parle de β , si il est axial on parle de α .

1. C'est un carbone avec 4 substituants différents
 2. L'énantiomère aura une déviation égale mais dans le sens contraire
 3. L'appareil permettant de polariser la lumière est le polarimètre.
 4. l'inverse est un mélange acémique

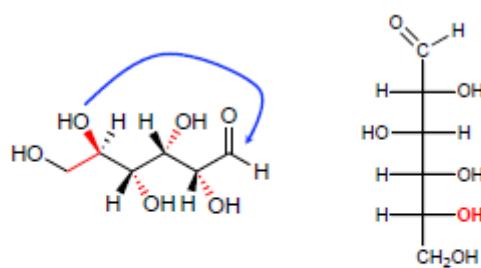
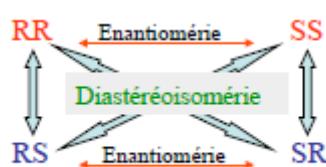


FIGURE 3 – Représentation de Fischer du Glucose

4.3 Diastéréoisomérie



Si il y a n carbones asymétriques. Alors il y a au maximum 2^n stéréoisomères possibles. Soit 2^{n-1} couples d'enantiomères. Un énantiomère à $2^n - 2$ diastéréoisomères.

Intrinsèque : configuration relative thréo/érythro

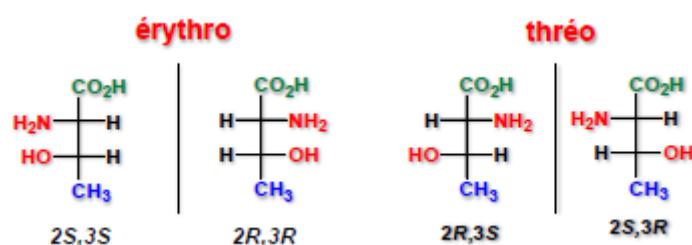
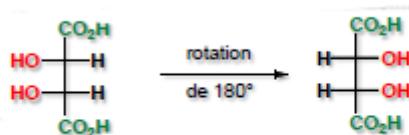
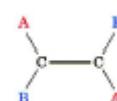
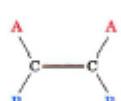


FIGURE 4 – On parle de erythro lorsque les 2 substituants sont du même coté. Sinon on parle de thréo



Intrinsèque : configuration méso :



Torsion Z,E : Naturellement la configuration absolue R et la configuration absolue S apparaissent de manière équiprobable. Ainsi généralement on obtiendra un mélange racémique et il sera difficile de les séparer.

4.4 Propriétés : homochiralité du vivant

On remarque que tous les acides aminés sont de série L alors que tous les sucres sont de série D. C'est ce que l'on appelle l'homochiralité du vivant.

Deuxième partie

Partie B

5 Description générale de la réaction chimique

5.1 Rappels et généralités

Dans toutes réactions on a une **conservation de la matière** et une **conservation de l'énergie**. Une réaction chimique résulte d'un "impact" entre deux entités chimiques ayant une énergie cinétique assez importante, c'est l'**énergie d'activation**.

Si l'énergie des produit est supérieure à celle des réactifs alors elle est **exothermique**. Si c'est l'inverse alors elle est **endothermique**. Si les deux sont égales alors on parle de **athermique**.

5.2 Rupture et création de liaisons

La rupture d'une liaison covalente (σ) entre deux partenaire A-B, peut se produire de deux façons :

Hétérolytique : Les deux électrons de la liaisons sont réassignés à un seul partenaire. La réaction est **ionique ou polaire**.

Homolytique : Un électron reste avec chacun des partenaires la réaction est dites **radicalaire**.

En général, la nature de la rupture dépend de la polarisation de la liaison σ .

Un flèche dite "hameçon" indique une rupture homolytique de liaison.



FIGURE 7 – Flèche "hameçon"

Un flèche dite "normale" indique une rupture hétérolytique de liaison.



FIGURE 8 – Flèche "normale"

Polarisation de la liaison σ et électronégativité : Si la différence d'électronégativité entre deux atomes formant une liaison est supérieur à 0,3 et inférieur à 2,0, la liaison covalente est dite **polarisée** et des charges partielles δ^+ et δ^- sont créées en raison de la distribution non symétrique des électrons de la liaison.

- Si les électronégativités sont égales la liaison covalente est dite **non polarisée**.
- Si la différence d'électronégativité est égale ou supérieur à 2, la liaison est dite **ionique**.

La nature de la rupture dépend également

- Nature des réactifs (acide-bases, nucléophiles...)
- Intermédiaires réactionnels (Carbocations, radicaux libres...)
- Rôle du solvants (polaire, apolaire protique, aprotique...)

Réactions radicalaires : Ce type de réactions est moins fréquent que les réactions de type ionique.

Une **espèce radicalaire** réagit pour compléter à 8 électrons la couche de valence.

- Une **espèce radicalaire** peut rompre une liaison d'une autre molécule pour s'associer à un nouveau partenaire donnant un produit de substitution.
- Une **espèce radicalaire** peut s'additionner sur un alcène pour donner une nouvelle espèce radicalaire, causant une réaction d'addition.

Réactions ioniques :

Electrophile : Une espèce pauvre en électrons, se combine avec un **nucléophile**, une espèce riche en électrons.

Nucléophile : Une espèce chimique qui fournit les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.

Electrophile : Une espèce chimique qui accepte les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.

Un **électrophile** est un **acide de Lewis** alors qu'un **nucléophile** est une **base de Lewis**.

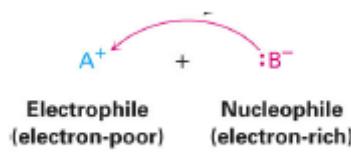


FIGURE 9 – La flèche va toujours du B^- vers le A^+

5.3 Réactifs électrophiles et nucléophiles

Exemple de réactifs nucléophiles

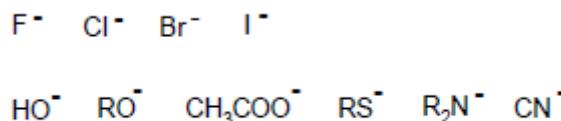


FIGURE 10 – Anions

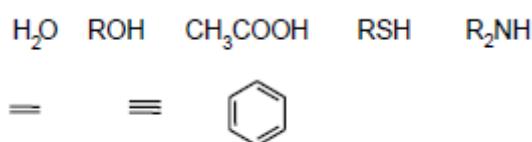


FIGURE 11 – Molécules neutres

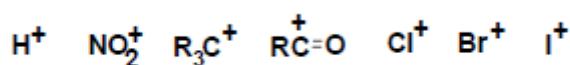


FIGURE 12 – Cations

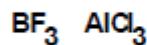
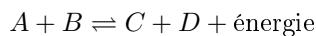


FIGURE 13 – Molécules neutres, acides Lewis

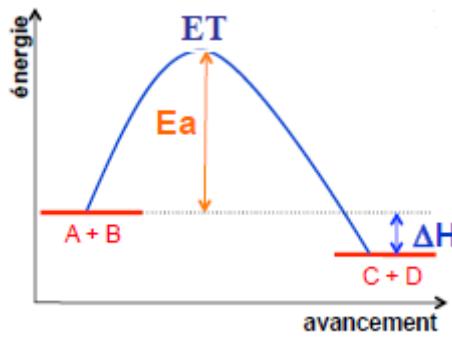
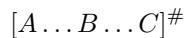
5.4 Profils de réaction

Réaction en une étape ou concentrée : La réaction s'accomplit en un seul acte, à la suite d'une collision qui déclenche à la fois rupture et la formation des liaisons et s'accompagne d'un **état de transition**. Ce processus est appelé **réaction élémentaire**.

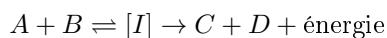
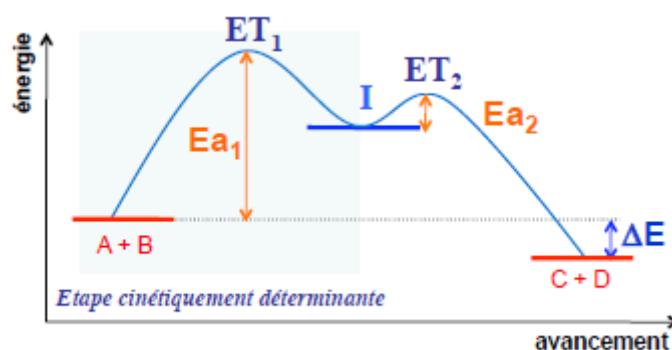


Lorsque la transformation est dans l'état de transition, la liaison n'est pas encore rompue mais elle n'est pas complète, on l'a représenté donc en pointillé.

On note l'état de transition entre crochet, cet état n'a pas de durée de vie, il est représentatif.

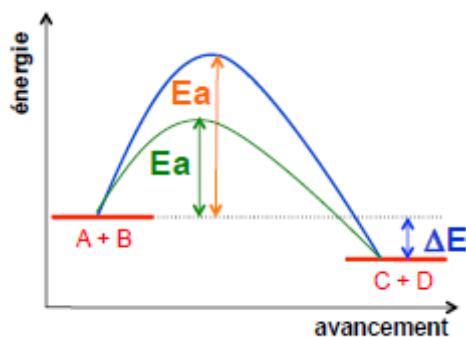


Réaction multiétape ou complexe : Beaucoup de réactions s'effectuent en deux ou plusieurs étapes, par une succession d'actes élémentaires qui conduisent à la formation d'espèces intermédiaires. Ce sont alors des **réactions complexes** ou multi-étapes.



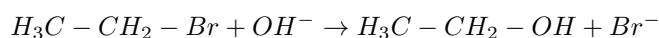
I est une espèce à courte durée de vie qui n'est généralement pas isolée. Elle sera très sensible à son environnement électronique (effet I et M).

Réaction catalysée : Un catalyseur est un corps qui, par sa présence dans un système capable d'évoluer chimiquement, accélère la transformation sans participer à son bilan et en général sans être modifié lui-même. Le catalyseur ne change pas ΔE mais il **diminue l'énergie d'activation** et par conséquent le chemin réactionnel.

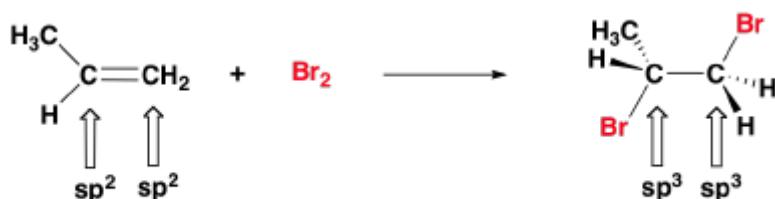


5.5 Types de réactions

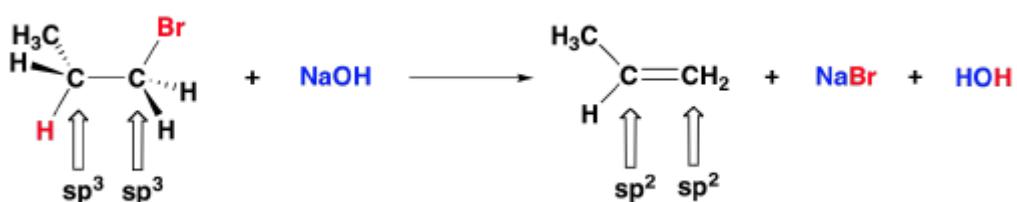
Réaction de substitution : Dans les **réactions de substitution** un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre. Le degré de substitution du carbone reste inchangé.



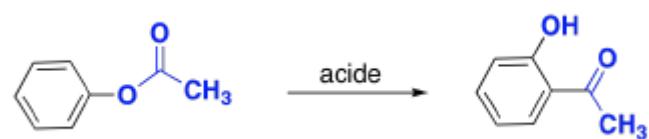
Réaction d'addition : Les **réactions d'addition** impliquent un accroissement du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution du carbone s'accroît.



Réaction d'élimination : Les **réactions d'élimination** impliquent une diminution du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution de carbone décroît.



Réaction de transposition : Dans les réactions de transposition, il y a réarrangement du squelette carboné.



6 Effets inductifs ($+I / -I$)

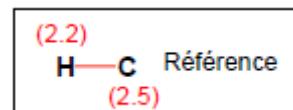
6.1 Rappel : électronégativité

Apparition de charges partielles $\delta(+), \delta(-)$ dues à la différence d'électronégativité des 2 atomes liés.

- Polarisation d'une liaison transmise à plusieurs liaisons voisines
- La polarisation est induit par un atome ou groupe d'atomes (substituant) exerçant un effet inductif.

Effet inductif $-I$ (attracteur d'électrons).

Effet inductif $+I$ (donneur d'électrons).



6.2 Effet inductif

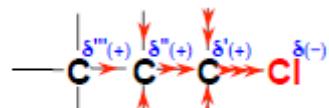
Effet inductif $-I$

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (4) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{F} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (3,2) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (3) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{Br} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (2,7) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{I} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{CXH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{CX}_2\text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{CX}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (3,5) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{OR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (3) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NHR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NR}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ (2,6) $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{SH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{SR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \end{array}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{N}}}^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\overset{\text{+}}{\text{C}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\overset{\text{+}}{\text{O}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\overset{\text{+}}{\text{S}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\overset{\text{+}}{\text{N}} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \end{array}$ $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$

FIGURE 14 – Quelques substituants ayant un effet inductif $-I$

Effet électrostatique induit par un substituant (atome ou groupe d'atomes) plus électronégatif que le C ($\chi = 2.5$) et qui se propage avec amortissement sur 3 à 5 liaisons.

L'effet inductif $-I$ est présent dans des atomes chargés positivement (déficit d'électrons), dans les éléments à droite du tableau.



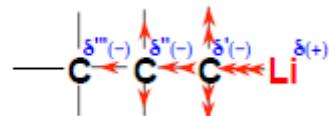
Effet inductif $+I$

Anions:	$\text{C}-\text{C}^-$	$\text{C}-\text{O}^-$	$\text{C}-\text{S}^-$	$\text{C}-\text{N}^-$
Métals:	$\text{C}-\text{Li}$ ⁽¹⁾	$\text{C}-\text{Na}$ ^(0,9)	$\text{C}-\text{Mg}$ ^(1,3)	$\text{C}-\text{Al}$ ^(1,6)
Non metals:	$\text{C}-\text{BH}_2$ ⁽²⁾	$\text{C}-\text{BR}_2$	$\text{C}-\text{Si}$ ^(1,8)	
Alkyles	$\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{C}_\text{R}\text{H}$	$\text{C}-\text{C}_\text{R}\text{H}$	$\text{C}-\text{C}_\text{R}$

FIGURE 15 – Quelques substituants ayant un effet inductif $+I$

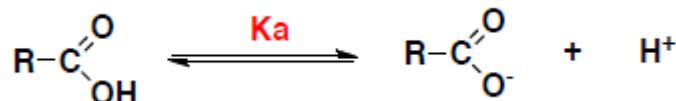
Si le substituant est un électron donneur, il développe, une charge partielle positive et il exerce un effet inductif $+I$.

L'effet inductif $+I$ est présent dans des atomes chargés négativement (surplus d'électron), des atomes situés à gauche du tableau ou des groupes alkyles⁵.



6.3 Conséquences de l'effet inductif

Acidité



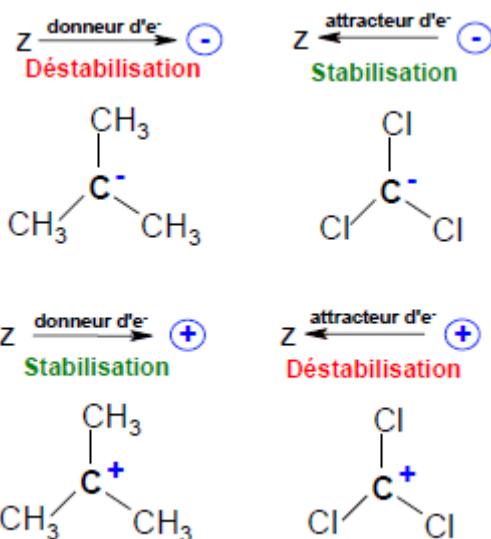
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]} \quad pK_a = -\log(K_a)$$

Un effet $-I$ augmente l'acidité, un effet $+I$ diminue l'acidité.

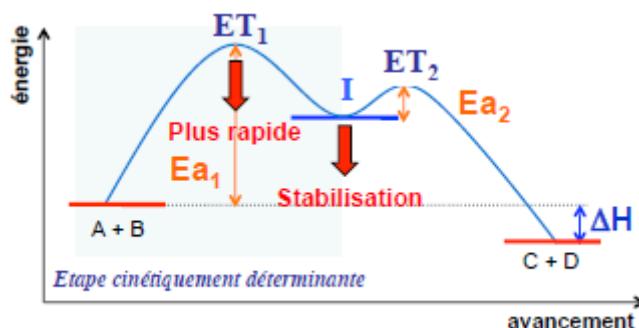
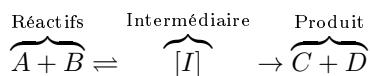
CH_3COOH	$pK_a = 4,74$	ClCH_2COOH	$pK_a = 2,86$
Cl_2CHCOOH	$pK_a = 1,26$	Cl_3CCOOH	$pK_a = 0,64$

5. plus il y a de ramifications plus l'effet $+I$ est important

Stabilisation d'une charge



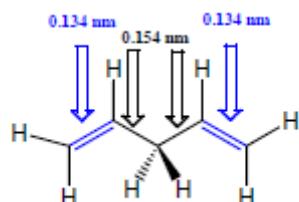
Réaction multiétape ou complexe :



7 Effet mésomères ($+M/-M$)

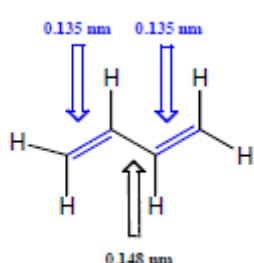
Il existe dans certains cas un effet stabilisant beaucoup plus fort que l'effet inductif : l'effet mésomère⁶.

7.1 Répartition électronique dans les systèmes insaturés



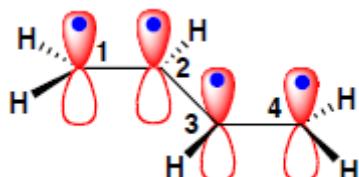
Les liaisons doubles et simples ne sont pas alternées.

Les $C = C$ sont indépendantes.



Les liaisons doubles et simples sont alternées. Les $C = C$ sont conjuguées.

Ainsi la représentation de Lewis est insuffisante à cause de la **mésomérie**.



Donc le diène est plus stable. Le squelette σ est plan et rigide car les axes des orbitales p_z sont parallèles.

7.2 Méthode de la mésomérie

- On décrit un composé conjugué par une série de formules limites où l'on fait apparaître explicitement les électrons σ , π et n .
- Chaque formule limite a un certain poids dans la description de la formule réelle, représentée par l'**hybride de résonance**.

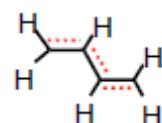


FIGURE 17 – Hybride de résonance

FIGURE 16 – Équivalence de deux molécules

La formule réelle décrite par l'**hybride de résonance** est plus stable que la formule limite.

6. Sauf dans le cas des halogènes

7.3 Aromaticité

En plus de l'énergie de stabilisation due à la conjugaison de trois doubles liaisons (30kJ/mol) le benzène bénéficie de la stabilisation due à l'aromaticité (122kJ/mol). L'énergie de conjugaison totale du benzène est donc : 152kJ/mol

Pour qu'un système soit aromatique, il faut :

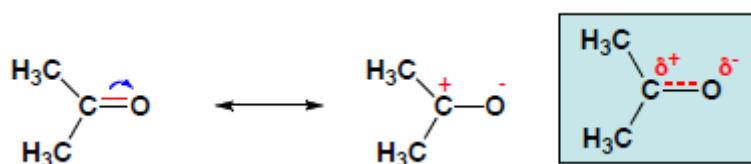
- qu'il soit cyclique, plan, avec conjugaison cyclique.
- que chaque atome du cycle soit un centre π (plan, hybridé sp^2 , avec une orbitale p_z perpendiculaire).
- qu'il ait un ombre d'électrons π ou n conjugués répondant à la **règle de Hückel** :

$$N = 4n + 2$$

Dans un question de gain d'énergie, si le système peut devenir aromatique, il le deviendra.

7.4 Formules limites

1. Le squelette σ est conservé, (il doit être plan pour que la conjugaison soit maximale).
2. On déplace les électrons π et n (à caractère π). Si leur nombre est pair : on les déplace par paires. Si leur nombre est impair (radicaux) : il les déplace un par un (\rightarrow , \leftarrow).
3. La **règle de l'octet** doit toujours être respectée pour les éléments de la 2ème période et le plus souvent pour ceux de la 3ème, lorsqu'ils sont liés au carbone.
4. On conserve l'appariement des électrons.
5. Le système est d'autant plus stabilisé que l'on peut écrire davantage de formules limites significatives de même énergie ou d'énergie proche.
6. La formule limite entièrement covalente (de Lewis) a plus de poids que les formules limites ioniques.
7. Parmi les formules limites ioniques, celle qui présente la plus grande séparation de charges contribue le plus.
8. Le poids d'une F.L ionique est supérieur si les charges portées par les atomes sont en accord avec leur électronégativité.
9. L'énergie de conjugaison est la plus grande lorsque toutes les F.L d'une molécule ou d'un ion sont équivalentes.
10. Les F.L comportant plus de 2 charges formelles sont négligeables et ce, d'autant plus que les charges sont proches.



7.5 Substituants à effet mésomère

Définition :

- Substituants à effet Mésomères $+M \Rightarrow$ **donneurs** d'électrons π ou n .
- Substituants à effet Mésomères $-M \Rightarrow$ **accepteurs** d'électrons π ou n .

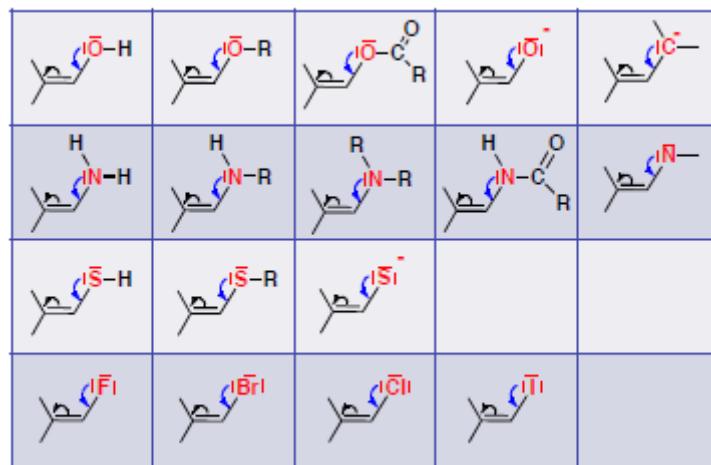


FIGURE 18 – Quelques substituants à effet $+M$

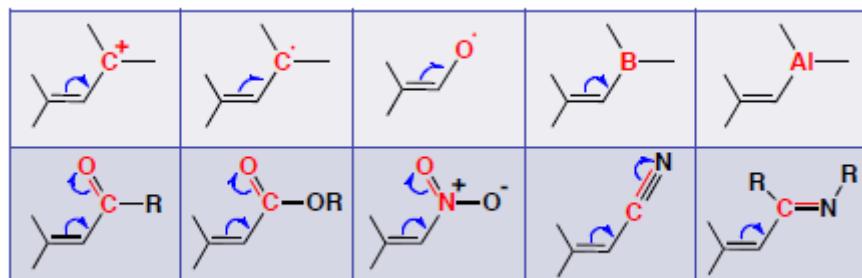


FIGURE 19 – Quelques substituants à effet $-M$

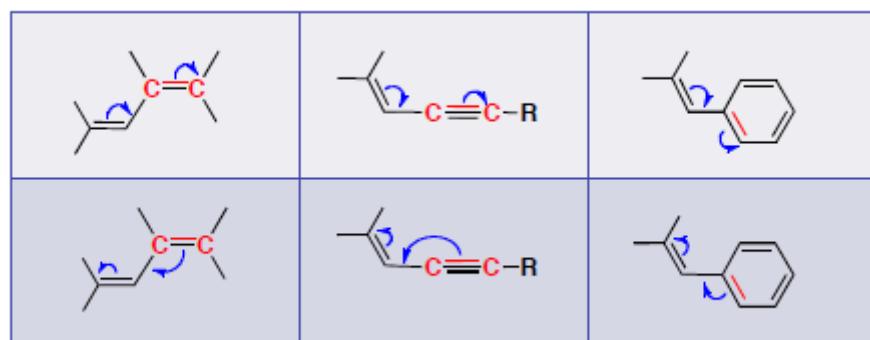


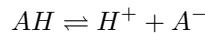
FIGURE 20 – Quelques substituants à effet $+M$ ou $-M$

Les propriétés physiques et chimiques des molécules réelles dépendent en fait de la résultante des 2 effets électroniques.

- Substituants à effet I et M de même signe \Rightarrow ils s'ajoutent
- Substituants à effet $-I$ et $+M$ en compétition : $+M > -I$ tout le temps sauf dans le cas des halogènes.

7.6 Propriétés acido-basiques

On considère très souvent en chimie organique l'acidité selon ronsted. Un acide fort donnera une base conjuguée faible et inversement.



- Un pK_a élevé implique une base forte et un acide conjugué faible.
- Un pK_a faible implique une base faible et un acide fort.
- La force relative des acides et des bases peut être appréhendée par les effets inductifs et mésomères.
- Plus la charge négative est localisée, plus la base est forte et inversement.
- Plus la vacance positive est localisée, plus l'acide est fort et inversement.

7.7 Réactifs électrophiles et nucléophiles

- Il y a un parallélisme entre pouvoir électrophile (nucléophile) et acidité (basicité)
- Un nucléophile est d'autant plus fort que sa charge est localisée
- Les 4 facteurs qui contribuent à la force d'un nucléophile (électrophile) sont : la **charge**, l'**électronégativité**, les **interactions stériques** et la nature du solvant.
- Un nucléophile chargé est plus fort que son acide conjugué.
- Pour une même période de la classification, le pouvoir nucléophile varie comme la basicité.
- Le pouvoir nucléophile est sensible à l'effet stérique.

7.8 Carbocations

Ils proviennent d'une rupture hétérolytique d'une liaison $C - X$ ou d'un protonation d'une double liaison. Ils sont en général plan (hybridation sp^2).

7.9 Carbanions

Ils proviennent de l'action d'une base sur un hydrogène aide d'un liaison $C - H$. Ils sont en général hybridées sp^3 mais ils peuvent s'hybrider sp^1 si ils sont conjugués.

7.10 Carboradicals

Ils proviennent d'une dissociation homolytique de la liaison $C - X$ ou d'une addition d'un radical sur la double liaison. Les radicaux sont en général hybridés sp^2 (ou sp^3).

Troisième partie

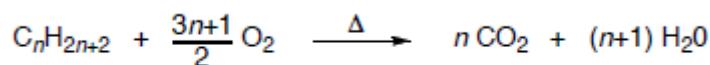
Partie C

8 Chimie des alcanes

8.1 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 et des composés aromatiques par reformage catalytique.

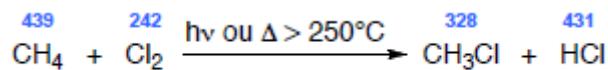
Combustion : Cette réaction radicalaire est largement exploitée pour produire de l'énergie.



Cette réaction est très **exothermique**

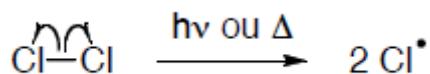
Halogénéation : C'est une réaction de substitution radicalaire qui implique un dihalogène qui doit être irradié avec de la lumière UV ou chauffé.

Cas de chloration du méthane :

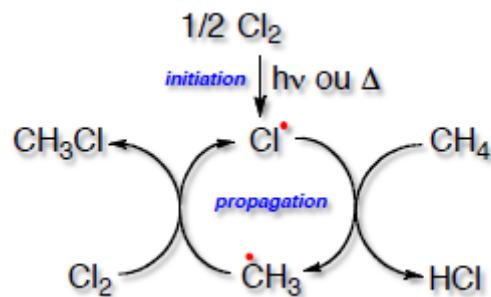


C'est une réaction radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison) :

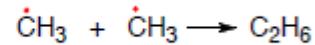
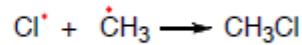
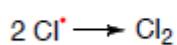
Initiation : Rupture d'une partie des liaisons les plus faibles dans les réactifs.



Propagation : Réactions auto-entretenues.



Terminaison : Couplage de deux radicaux.



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

On calcule la réactivité relative par le rapport :

$$\frac{\text{Réactivité relative H secondaire}}{\text{Réactivité relative H primaire}}$$

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. La fluoration radicalaire est très exothermique et est difficile à contrôler.

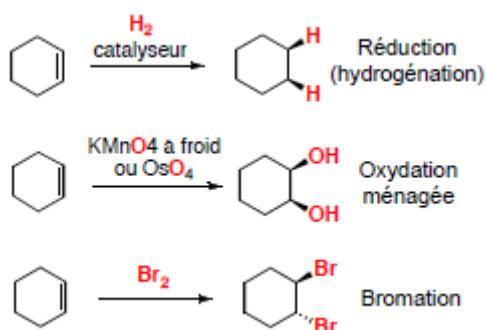
9 Chimie des alcènes

9.1 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 contiennent plusieurs doubles liaisons dans la nature comme par exemple le mycrène dans le laurier. 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 $\sigma C - C$ n'est pas coupée.

9.2 Réactivité

Généralité : 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.



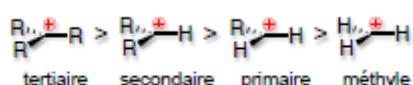
Hydrohalogénéation : Une addition électrophile (composée de deux étapes successives : une protonation suivie d'une addition nucléophile)

9.2.1 Règle de Markovnikov

Le nucléophile se fixe sur le carbone le plus substitué.

La réaction est régiosélective : c'est une addition préférentielle du H^+ sur un des deux sites possibles. Les substituants électrodonneurs stabilisent l'intermédiaire carbocation (augmentation de la densité électronique), la réaction est plus rapide (Ea_1 diminue).

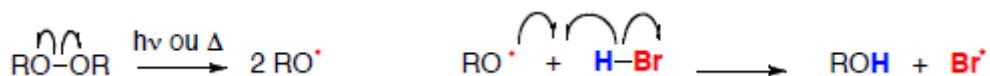
Il y a une stabilité décroissante de l'intermédiaire carbocation.



9.2.2 Règle Anti-Markovnikov (effet Karash)

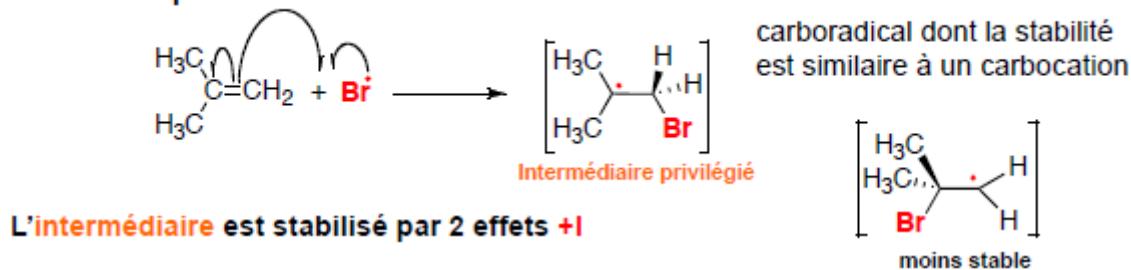
Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction. En conditions radicalaires il y a trois étapes, initiation, propagation et terminaison

Initiation : Rupture d'une partie de liaisons les plus faibles dans les réactifs.

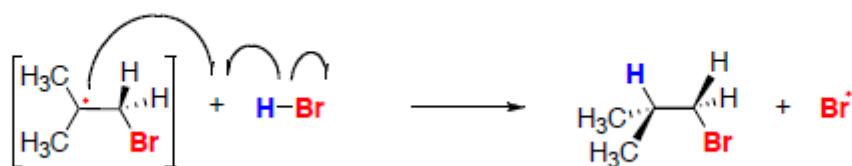


Propagation : La réaction est auto-entretenue

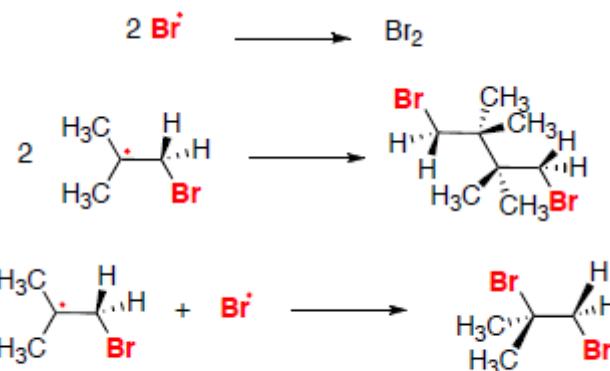
Première étape



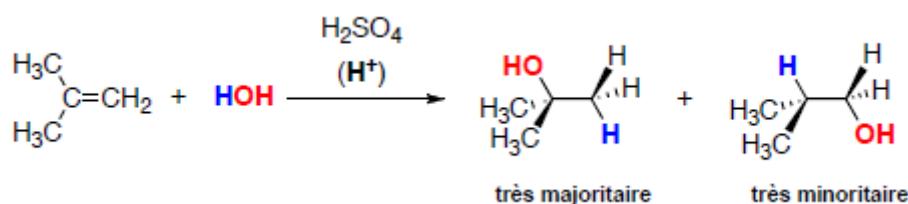
Deuxième étape



Terminaison : Couplage de deux radicaux

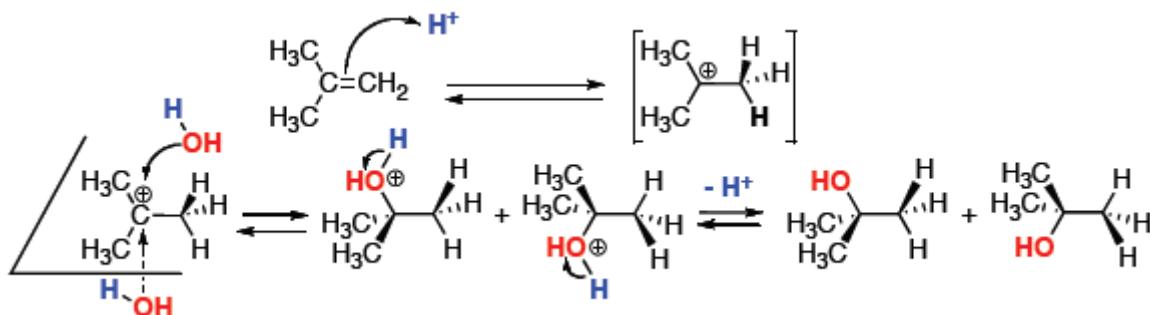


Hydratation : L'addition électrophile de H_2O sur les alcènes catalysée par les acides conduit sélectivement à l'alcool le plus substitué. Cette réaction suit la règle de Markovnikov.

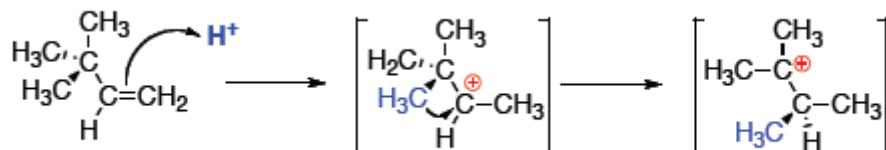


Cette hydratation suit le mécanisme suivant : une addition électrophile (composée de trois étapes successives :

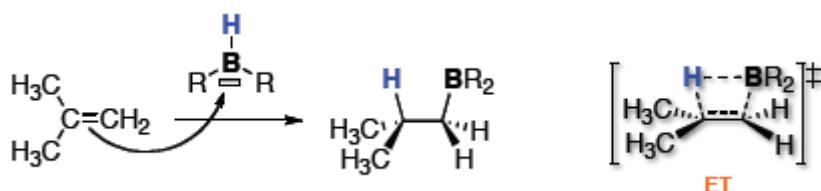
une protonation suivie d'une addition nucléophile et d'une déprotonation)



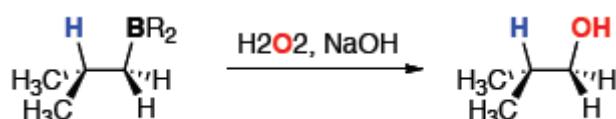
- Réaction régioselective (addition de type Markovnikov) mais pas stéréosélective.
- Réaction réversible, l'alcool peut redonner l'alcène par élimination.
- Réarrangement du carbocation intermédiaire possible dans certains cas.



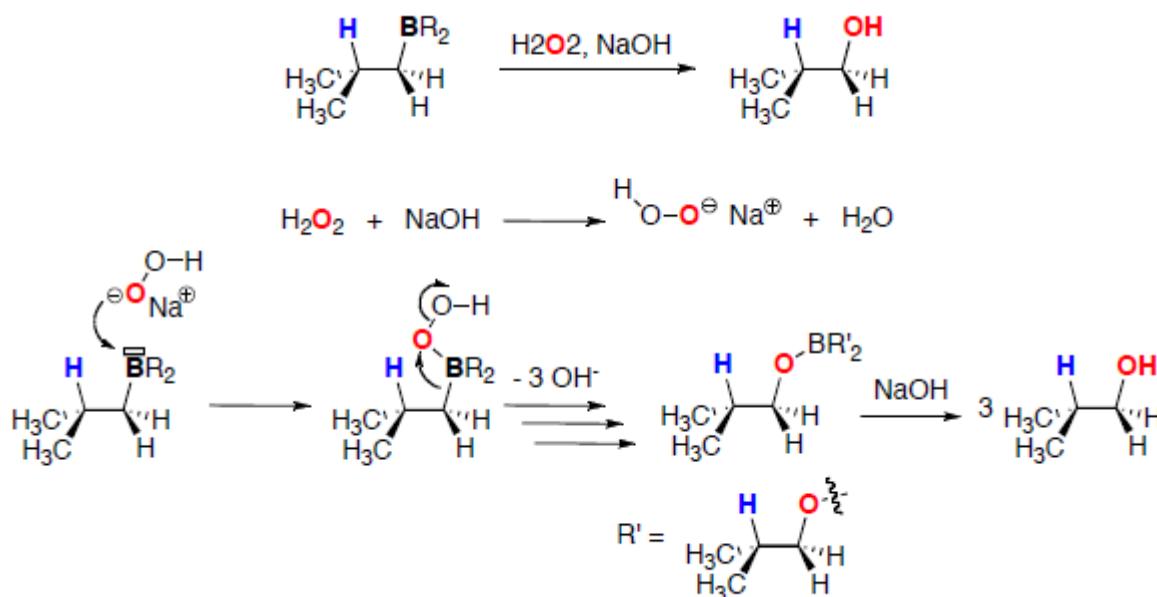
Hydroboration suivie d'oxydation : une addition de $H-OH$ anti-Markovnikov. La première réaction est une addition électrophile d'un organoborane R_2BH . R_2BH est un acide de Lewis possédant une lacune électronique sur l'atome de bore. Hydroboration est une réaction concertée qui se fait en une seule étape. Le bore se lie au carbone le moins substitué (moins de gêne stérique). Addition **syn** (du même côté du plan de l'alcène) de l'hydrogène et du bore.



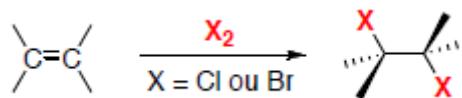
La seconde réaction est une oxydation de l'alkylborane formé précédemment par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique pour donner l'alcool.



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



Dihalogénéation : Une addition **anti** (en dessous et au dessus du plan de l'alcène). Elle provient d'une 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**. Cette addition **anti** est stéréospécifique. De plus en présence d'autres nucléophiles que X^- , ces derniers peuvent s'additionner sur l'ion halonium.



Oxydations :

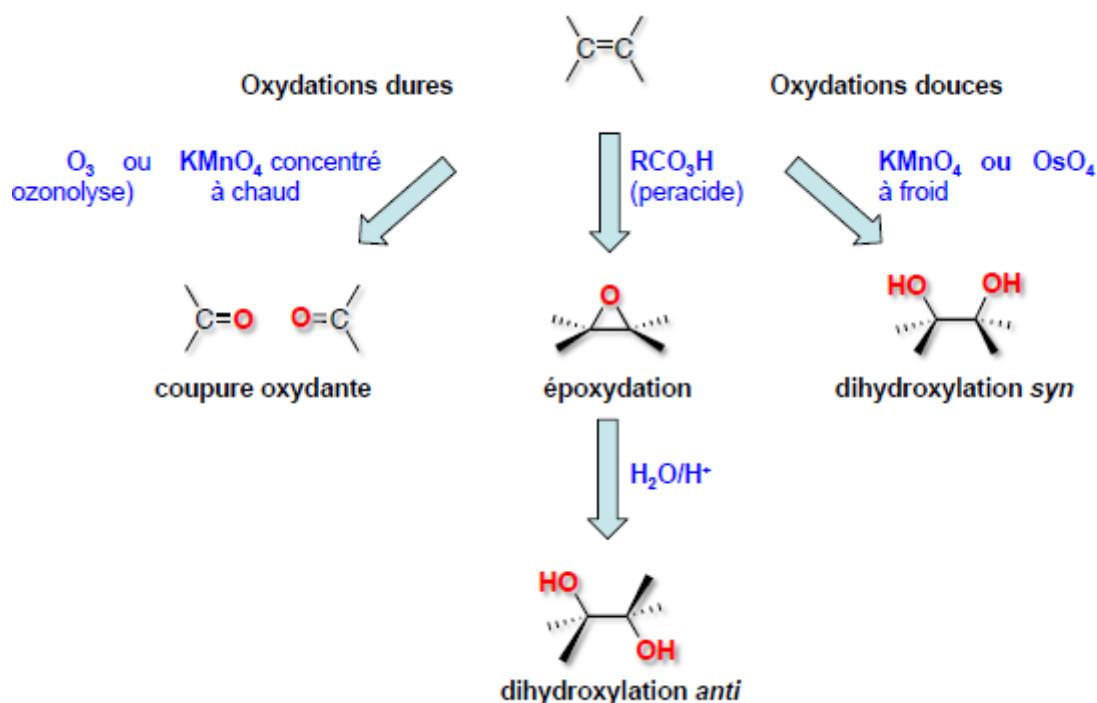


FIGURE 21 – Epoxydation

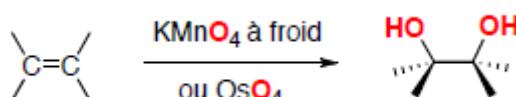


FIGURE 22 – Douces

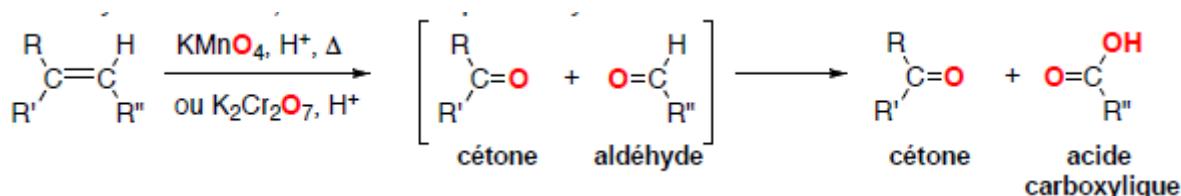
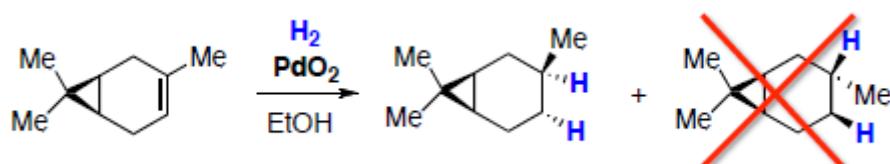
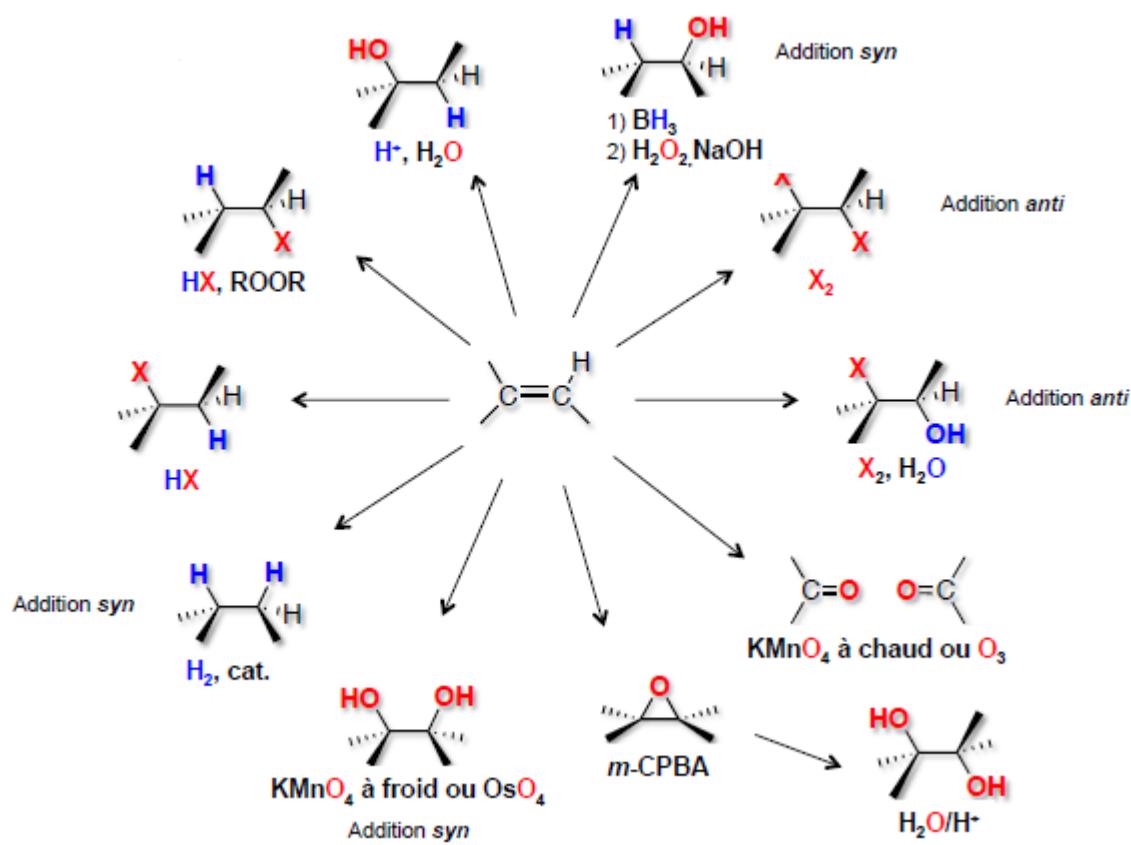


FIGURE 23 – Dures

Hydrogénéation : C'est une addition **syn** en une seule étape (réaction "concerté" et stéréospécifique)



9.2.3 Résumé



10 Chimie des alcynes

10.1 Propriétés physiques et structurales

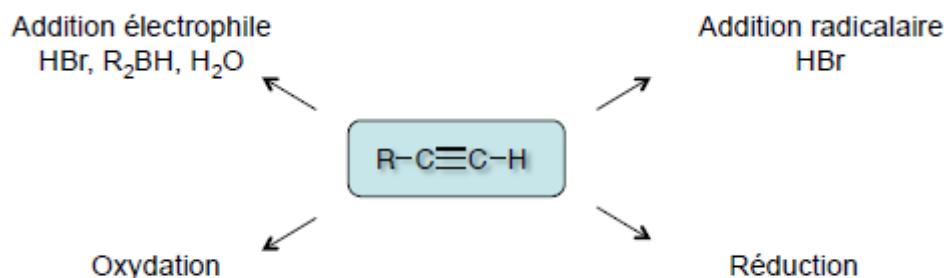
Les alcynes sont des hydrocarbures qui possèdent une triple liaison. Ils sont peu présent dans la nature.

- Hydrocarbure insaturé.
- Les alcynes terminaux sont appelés également alcynes vrais.
- Sous forme de gaz, liquide ou solide.
- Avec des hybridations *sp*.
- Une triple liaison fait environ 1.203 angström.

Chaleur de combustion : La combustion d'un alcynes permet de libérer une grande quantité d'énergie et donc de chaleur (chalumeau oxacétylénique, $T > 2500^{\circ}C$)

10.2 Réactivité

Des liaisons π :



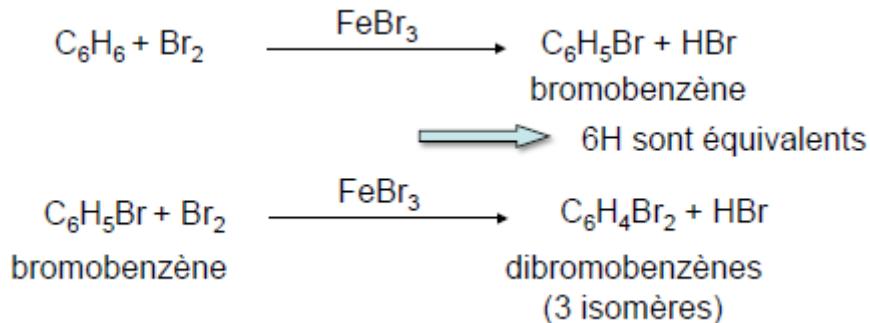
Des alcynes terminaux : Les alcynes vrais possèdent un proton acide ($pK_a = 25$). Ils peuvent être déprotonés par des bases très fortes (amidures métalliques : R_2N^- , M^+ ou un réactif organométallique : RLi ou RMgX).



11 Chimie des composés aromatiques

11.1 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.

1872 : August Kekulé propose une nouvelle structure du benzène.

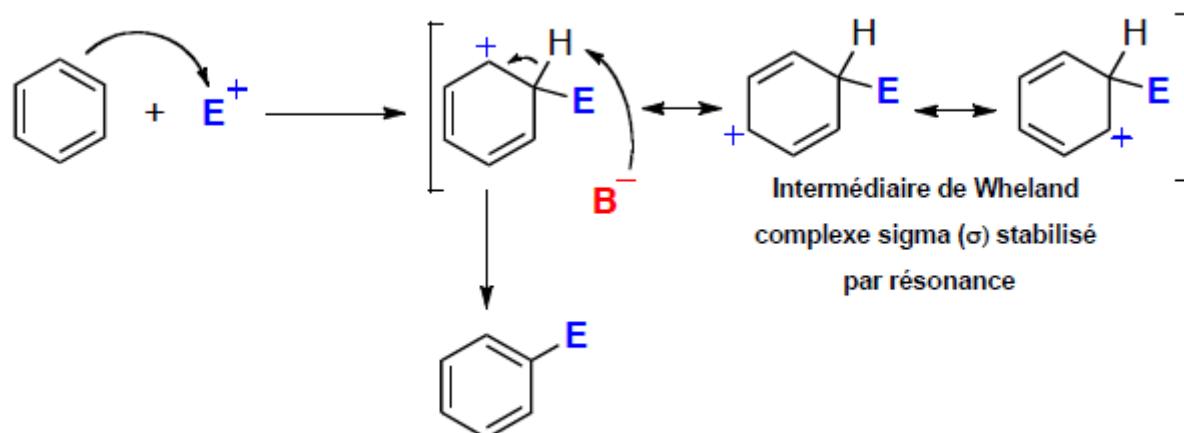
1897 : Thomson découvre les électrons.

1930s : Linus Pauling développe le concept de l'hybridation d'OA et de la résonance. (Le benzène est plan)

11.2 Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

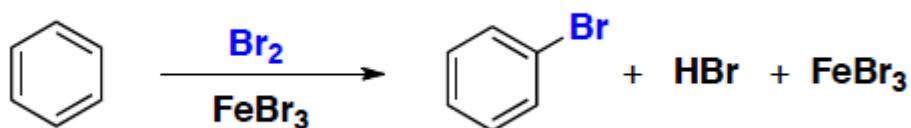
Généralité, mécanisme :

- 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 restaure l'aromaticité du cycle.

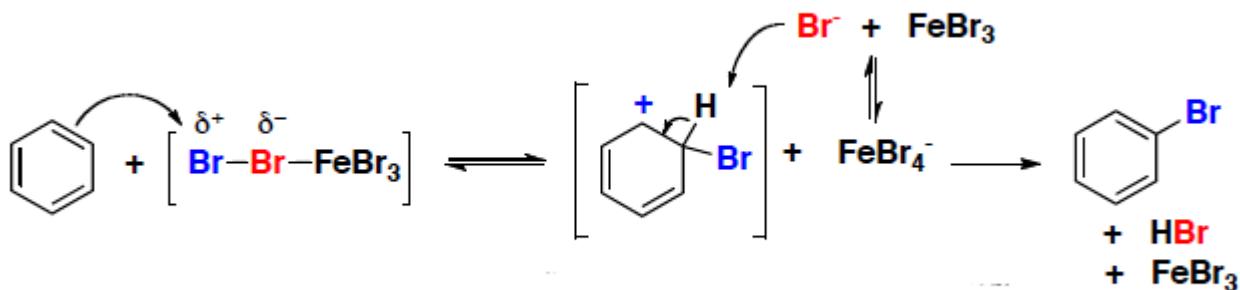


Réactions d'halogénéation du benzène :

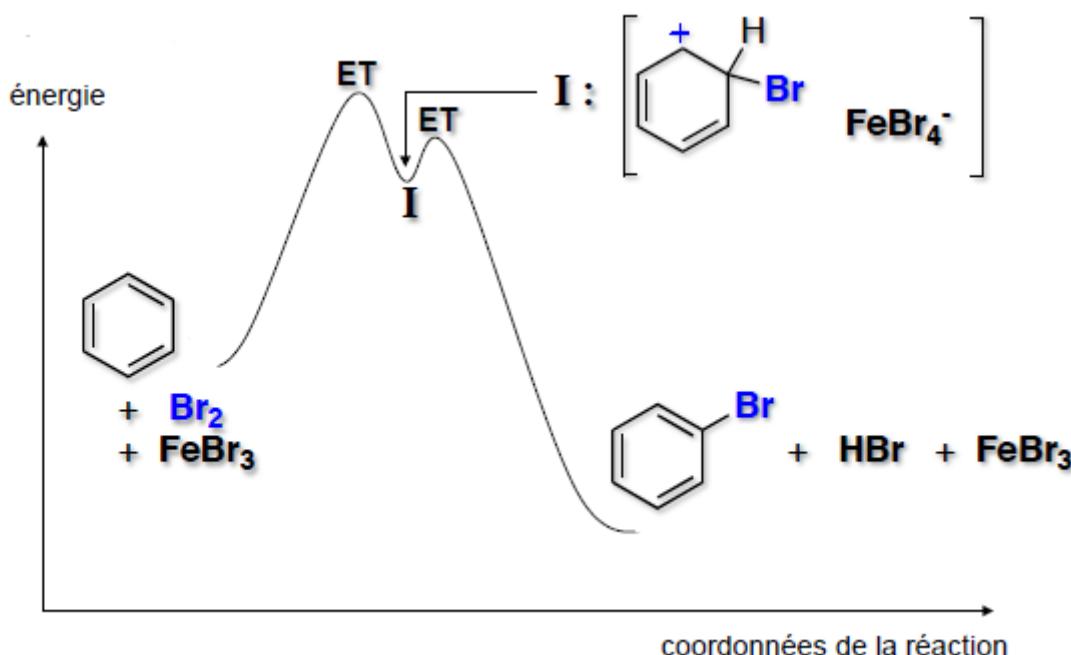
Bromation : Pour avoir une SEA avec du brome il doit être couplé avec un acide de Lewis



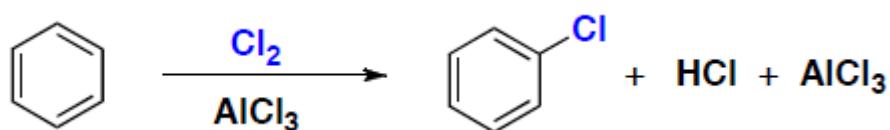
Dans un premier temps le complexe $\text{Br}_2 - \text{FeBr}_3$ se forme, il devient donc électrophile.



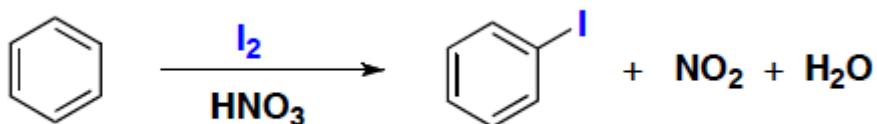
La formation du complexe sigma est endothermique, mais la réaction est dans son ensemble exothermique.



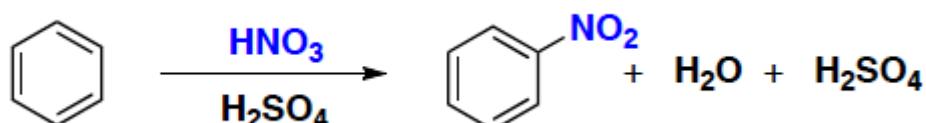
Chloration : Cette réaction est similaire à celle de la bromation cependant l'acide de Lewis AlCl_3 est utilisé comme catalyseur.



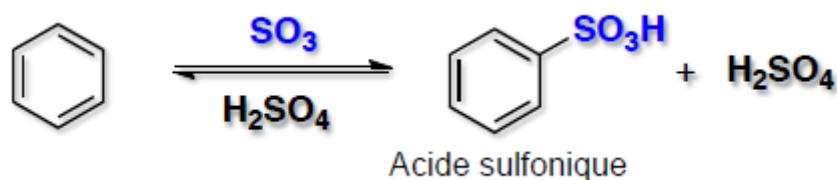
Iodation : Dans cette réaction le HNO_3 est un initiateur et non un catalyseur.



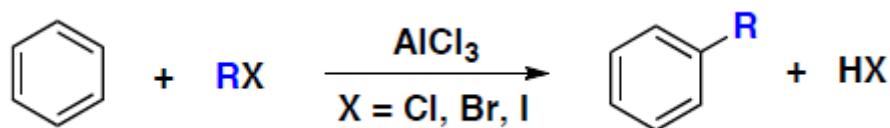
Nitration du benzène : Si l'acide nitrique est utilisé seul, la nitration du benzène est une réaction lente l'ajout d'acide sulfurique augmente la vitesse de cette réaction.



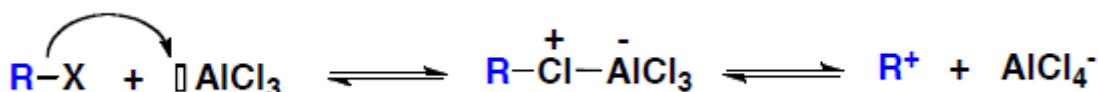
Sulfonation du benzène : Dans la plupart des cas l'électrophile est le trioxyde de soufre SO_3



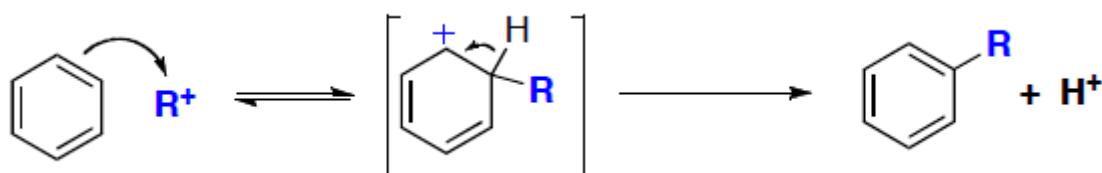
Alkylation de Friedel et Crafts : Le réactif alkylant le plus souvent utilisé est le chlorure d'alkyle RCl ou plus généralement un halogénure d'alkyle RX



On a ensuite la 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. Le réactifs alkylant peut provenir de la protonation d'un alcool ou d'une double liaison. Le mécanisme est le suivant :



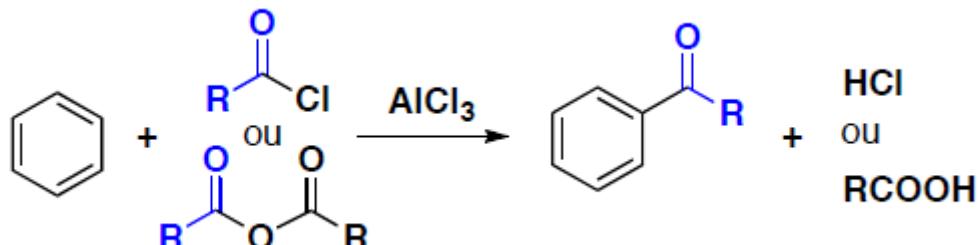
Dans la dernière étape le proton est fixé par la base la plus forte du milieu, soit $AlCl_4^-$ lorsqu'on utilise $RCl + AlCl_3$. On a alors formation d' HCl et régénération d' $AlCl_3$.

L'intérêt de cette réaction est le branchement de chaîne carboné sur le noyau aromatique. Cette chaîne latérale peut éventuellement par oxydation être convertie en groupe $COOH$. De plus les groupes alkyles sont donneurs et renforcent donc la nucléophilie du cycle aromatique. Les substitutions successives sont plus rapides que la première.

Cette réaction est cependant limité :

- La réaction ne marche qu'avec le benzène, les halogénobenzènes et les cycles aromatiques activés.
- Les électrophiles sont des carbocations qui ont tendance à se réarranger.
- Des polysubstitutions sont généralement obtenus.

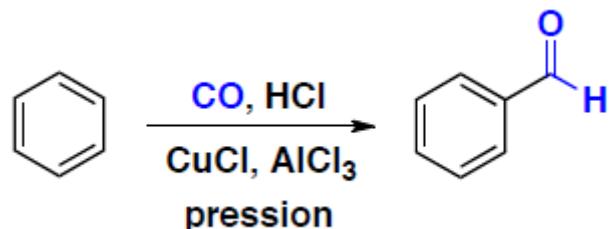
Acylation de Friedel et Crafts : L'acylation est la fixation d'un groupe acyle $R - C = O$ sur le cycle et peut s'effectuer le plus souvent à partir du chlorure d'acyle ou de l'anhydride d'acide en présence d'un catalyseur (acide de Lewis).



Un excès d' $AlCl_3$ est nécessaire due à la basicité de la cétone formée.

L'intérêt de cette réaction est que 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.

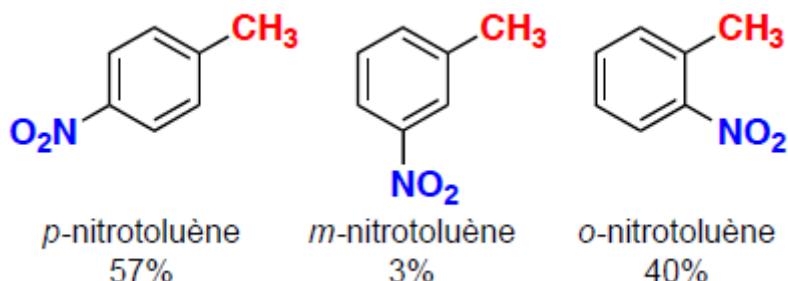
Cette réaction permet la réaction de formylation de Gatterman-Koch



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

- La réaction est elle favorisée ou défavorisée par la présence du substituant ?
- Où se fixe le second substituant ?

Cas de la nitration du toluène : Le toluène réagit 25 fois plus vite que le benzène, la réaction donne trois produits dont deux sont majoritaires.

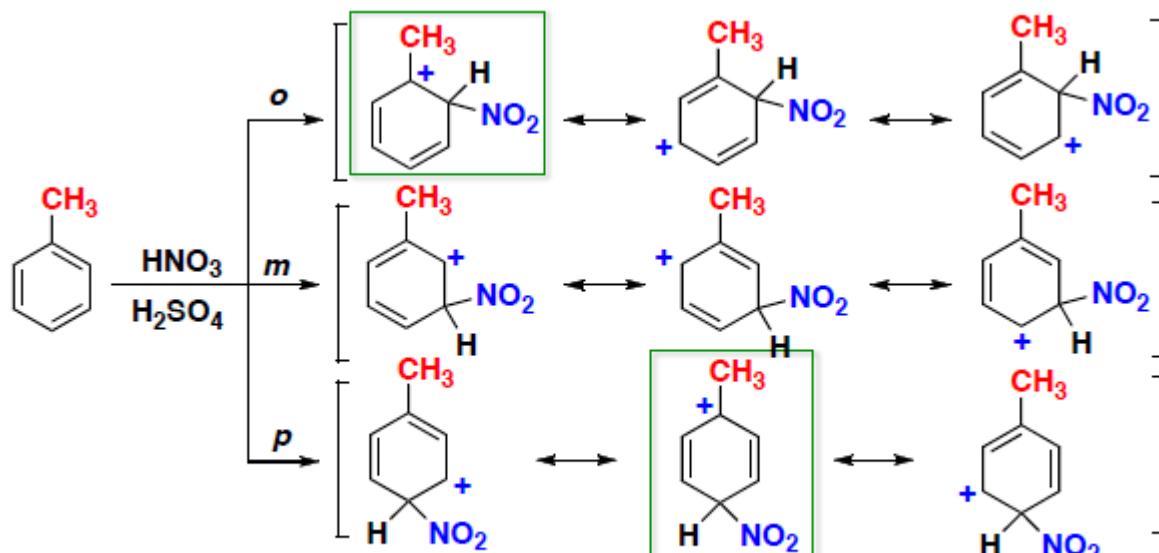


. Le groupe méthyle est un groupe activant. Si la nitration était statistique on aurait 20 % para, 40% méta et 40% ortho. Le groupe méthyle est donc ortho,para orienteur.

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.

Étape 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.



Carbocations tertiaires

Généralisation : Les substituants peuvent être classés en trois groupes : **activant** (ortho, para directeur), **désactivant** (méta directeur), **désactivant** (ortho, para directeur)

Groupe activant, ortho para orienteurs : Ce sont les groupes alkyles, alkoxyles (méthoxyle). 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. Ce sont donc les ortho-para orienteurs, possédants un effet inductif donneur ou un effet mésomère donneur.

Groupe désactivant, méta orienteurs : Ce sont les cétones, esters, nitriles, ammoniums ou sulfoniques. Ce sont donc les méta orienteurs ayant un effet inductif accepteur ou un effet mésomère accepteur.

Cas des halogènes : 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.

Plusieurs groupe activant et/ou désactivants : Lorsque le nombre de substituants est supérieur à un, la vitesse de réaction et la distribution des produits peut être réduite en combinant les effets de chaque groupes. La substitution entre deux substituants est défavorisée pour des raisons stériques.

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)

Jean-Luc Pozzo (Jl.pozzo@ism.u-bordeaux1.fr)

Denis Deffieux – Chimie Org. 1 – semestre 2

Denis Deffieux – Chimie Org. 1 – semestre 2

SYLLABUS

- **16 cours**

- **17 TD (2 groupes - Jean Luc Pozzo groupe A1
- Denis Deffieux groupe A2)**

-1 DS (0,15)

- 2 à 3 Tests durant les cours (0,10)

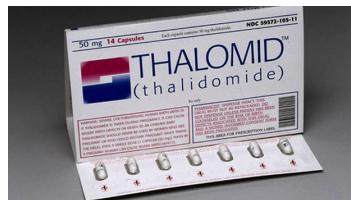
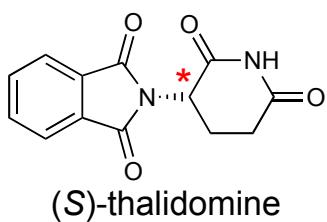
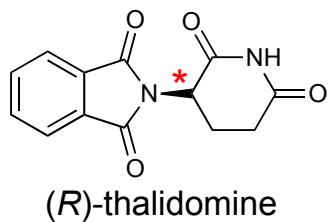
- Examen final DST (0,25)

- Boites de modèles moléculaires (17 euros)

- Moodle (espace formation ENT)

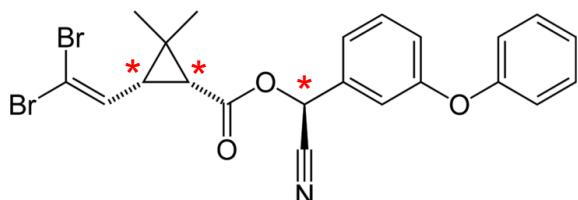
- Application Socrative

Thalidomide : antiémétique



tératogène

Deltaméthrine : insecticide



énanthiomère : inactif



Denis Deffieux – D1CP2008

Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques

Structure de ces molécules

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

Enantiomérie

Diastéréoisomérie

Partie II. (5 cours)

Introduction à la notion de réactivité - Structure électronique

Types de réactions
Profils de réaction

Effets électriques :
Effets inductifs
Effets mésomères

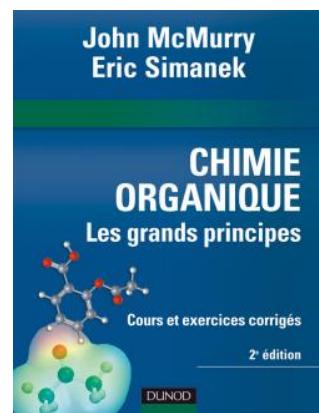
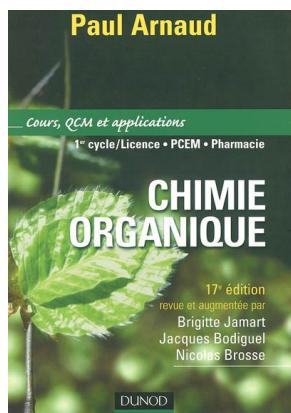
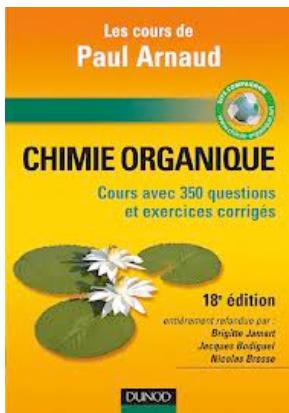
Types de réactifs :
Bases et Acides
Nucléophiles et Electrophiles
Intermédiaires réactionnels

Partie III. (6 cours)

Réactivité :

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

Lecture obligatoire



"Chimie Organique", Paul Arnaud (18^e et 17^e éditions)

PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE GÉNÉRALE

Denis Deffieux – D1CP2008

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

Isométrie de conformation
Ethane, butan-2-ol
Cyclohexane
Sucres – forme cyclique

Stéréochimie
Enantiomérie
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 : rappels - généralités sur la chimie organique

1. Définition

2. Eléments constitutifs des molécules organiques

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																																		
http://www.kif-split.hr/periodni/fr/																																		
PÉRIODE	GROUPE																																	
1	H HYDROGÈNE 1.0079 3 6.941 4 9.0122																																	
2	Li LITHIUM 2 22.990 12 24.305																																	
3	Na SODIUM 3 22.99 11 24.305																																	
4	K POTASSIUM 4 39.098 20 40.078																																	
5	Rb RUBIDIUM 5 85.468 38 87.62																																	
6	Sr STRONTIUM 55 132.91 56 137.33																																	
7	Cs CESIUM 6 138.91 72 178.49																																	
7	Ba BARYUM La-Lu Lanthanides 7 138.91 57-71 72 178.49																																	
7	Fr FRANCIUM RADIUM Ac-Lr Actinides 7 138.91 88-103 89-101																																	
TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENS																																		
NUMÉRO DU GROUPE RECOMMANDATIONS DE L'IUPAC (1985) NUMÉRO DU GROUPE CHEMICAL ABSTRACT SERVICE (1986)																																		
NOMBRE ATOMIQUE SYMBOLE NOM DE L'ÉLÉMENT																																		
13 IIIA B BORE																																		
5 IVA B BORE																																		
6 VVA C CARBONE																																		
7 VIA N AZOTE																																		
8 VIIA O OXYGÈNE																																		
9 VIIIA F FLUOR																																		
10 VIA Ne HELIUM																																		
11 IB Al ALUMINIUM																																		
12 IB Si SILICIUM																																		
13 IB P PHOSPHORE																																		
14 IB Cl CHLORÉ																																		
15 IB Ar KRÖNICK																																		
16 IB Kr KRÖNICK																																		
17 IB Xe KRÖNICK																																		
18 IB Rn RÖNTGEN																																		
19 IB Lu LUTÉTUM																																		
20 IB Ru RÔTHERM																																		
21 IB Os OSMIUM																																		
22 IB Hf HAFNIUM																																		
23 IB Ta TANTALE																																		
24 IB W TUNGSTÈNE																																		
25 IB Re RHÉNIUM																																		
26 IB Os OSMIUM																																		
27 IB Ir IRIDIUM																																		
28 IB Pt PLATINE																																		
29 IB Au MERCURE																																		
30 IB Hg MERCURE																																		
31 IB Tl THALLIUM																																		
32 IB Pb PLOMBE																																		
33 IB Bi BISMUTH																																		
34 IB Po POLONIUM																																		
35 IB At ASTATE																																		
36 IB Rn RÖNTGEN																																		
37 IB Lu LUTÉTUM																																		
38 IB Y YTTERBIUM																																		
39 IB Yb YTTERBIUM																																		
40 IB Lu LUTÉTUM																																		
41 IB Lu LUTÉTUM																																		
42 IB Lu LUTÉTUM																																		
43 IB Lu LUTÉTUM																																		
44 IB Lu LUTÉTUM																																		
45 IB Lu LUTÉTUM																																		
46 IB Lu LUTÉTUM																																		
47 IB Lu LUTÉTUM																																		
48 IB Lu LUTÉTUM																																		
49 IB Lu LUTÉTUM																																		
50 IB Lu LUTÉTUM																																		
51 IB Lu LUTÉTUM																																		
52 IB Lu LUTÉTUM																																		
53 IB Lu LUTÉTUM																																		
54 IB Lu LUTÉTUM																																		

Tableau Périodique des éléments et électronégativité approchée

H 2,2								He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne	
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar	
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

A savoir

Chapitre 1 : rappels - généralités sur la chimie organique

- 1. Définition**
- 2. Eléments constitutifs des molécules organiques**
- 3. Formules moléculaire brute**
- 4. Formules développée plane**
- 5. Nomenclature - *Paul Arnauld* : Chapitre 7**
- 6. Groupements fonctionnels**

Quelques groupements fonctionnels

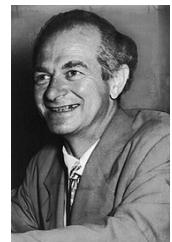
alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	énol
cétène	éther	péroxyde	péracide	cétal	amine
nitrile	énamine	organonitré	imine	amide	thiol

Chapitre 2 : l'isomérie

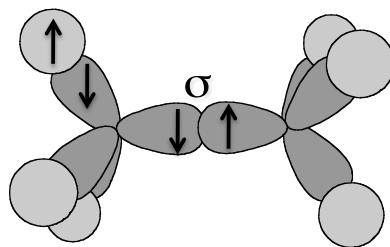
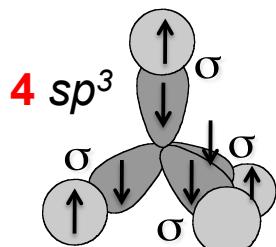
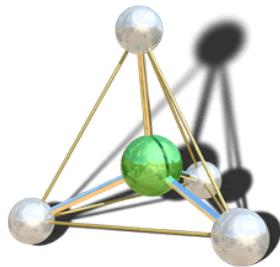
1. Définition

2. Isomérie de constitution

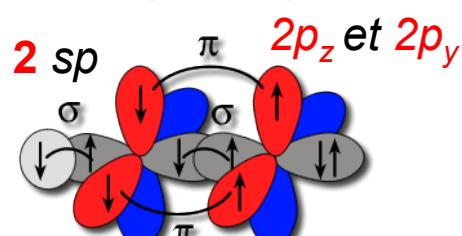
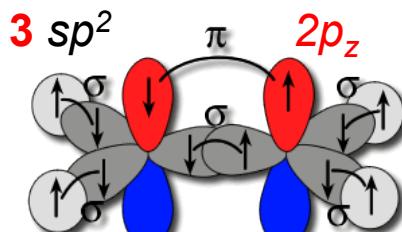
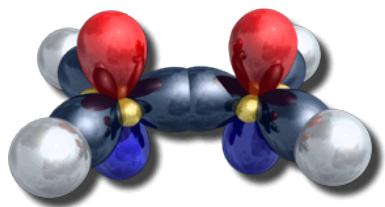
3. Géométrie moléculaire



Rappels : géométrie moléculaire



L. Pauling
en 1954



C-H 1,07 Å
439 kJ/mol

C-C 1,54 Å
377 kJ/mol

C=C 1,34 Å
682 kJ/mol

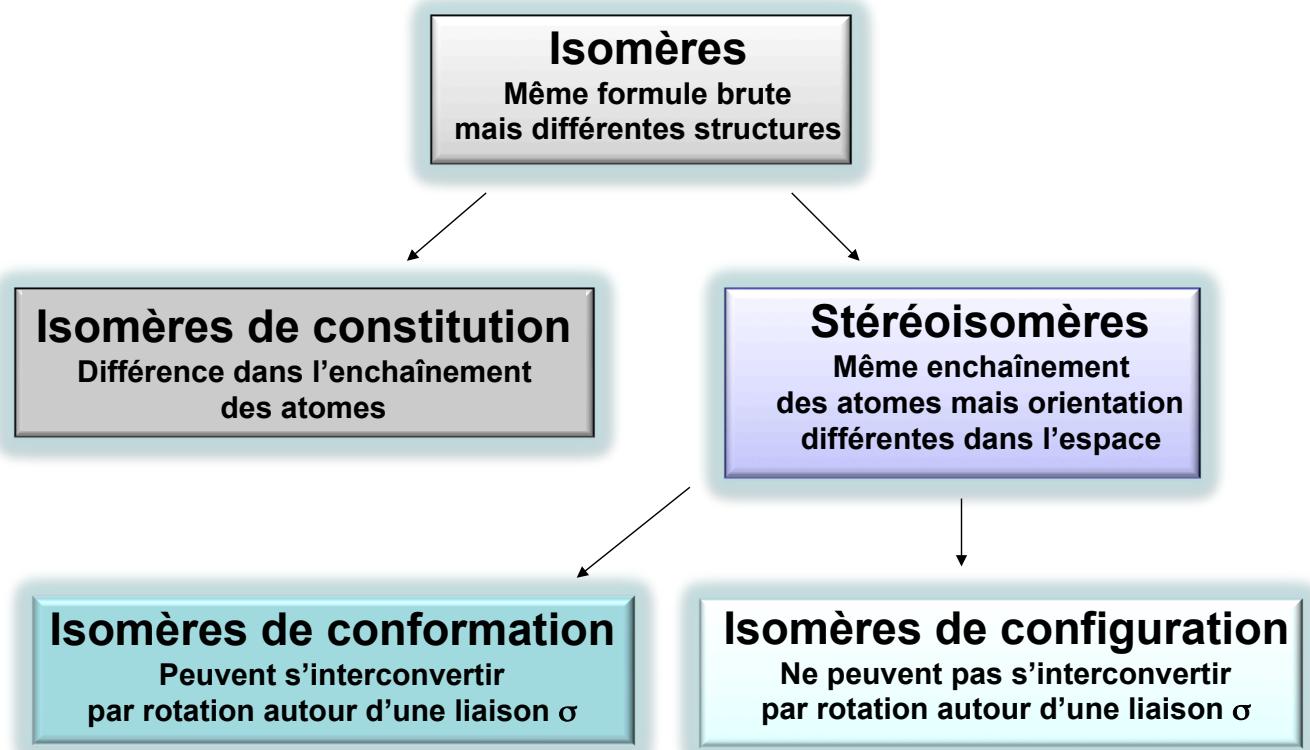
C≡C 1,20 Å
962 kJ/mol

Denis Deffieux – Chimie Org. 1 – semestre 2

Chapitre 2 : l'isomérie

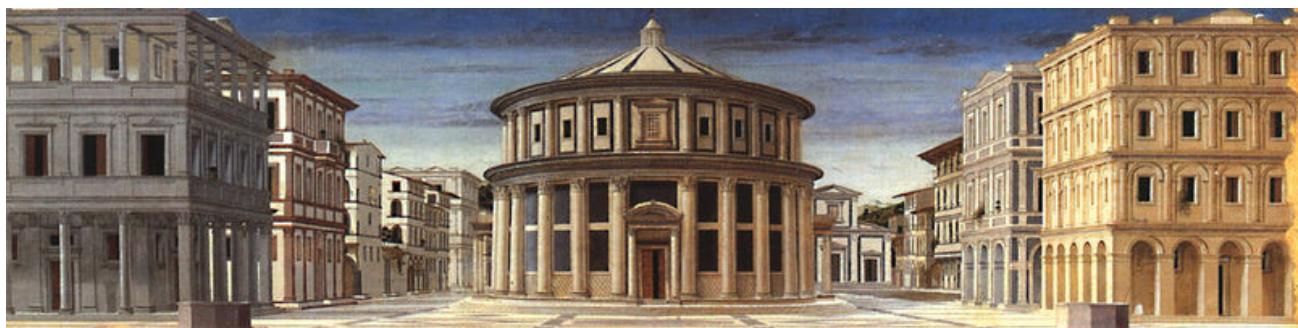
1. Définition
2. Isomérie de constitution
3. Géométrie moléculaire
4. Stéréoisométrie

Chapitre 2 : l'isomérie



Chapitre 2 : l'isomérie

5. Méthodes de représentation graphique des molécules



La Cité idéale (1475), Piero della Francesca



L'École d'Athènes, (1510-1511) Raphaël Palais du Vatican

Denis Deffieux – Chimie Org. 1 – semestre 2

Partie I

Denis Deffieux – Chimie Org. 1 – semestre 2

Chapitre 2 : l'isomérie

5. Méthodes de représentation graphique des molécules

a. Représentation de Cram



b. Projection de Newman

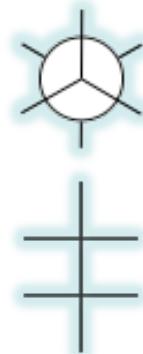
- Adaptée à l'étude des conformations

c. Projection de Fischer

- Adaptée à l'étude des configurations

- Sucres

- Acides aminés



Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

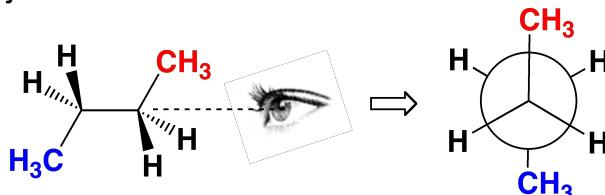
1. Analyse conformationnelle d'une courbe de torsion : cas de l'éthane

a. Principe de la libre rotation

Energie de torsion ou **tension de Pitzer**

due à la répulsion des nuages électroniques des liaisons C-H et C-H ou C-H et C-CH₃ en conformation éclipsée :

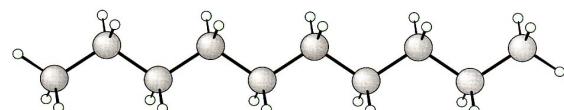
b. Projection de Newman



c. Courbe de torsion de l'éthane (anim.)

2. Courbe de torsion du butane (anim.)

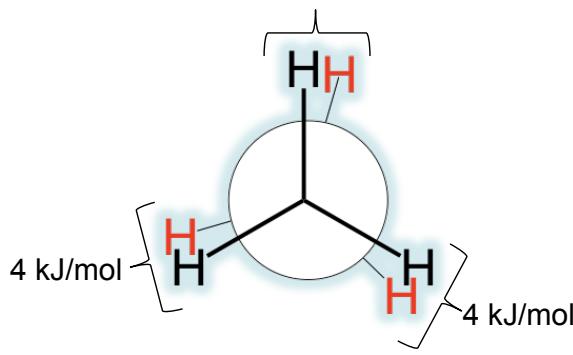
3. Généralisation aux alcanes linéaires



Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

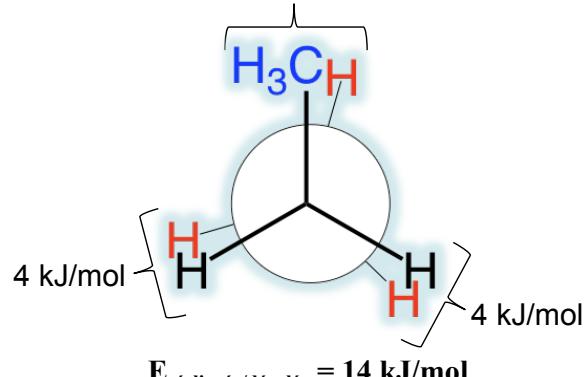
Ethane (conformation éclipsée)

4 kJ/mol

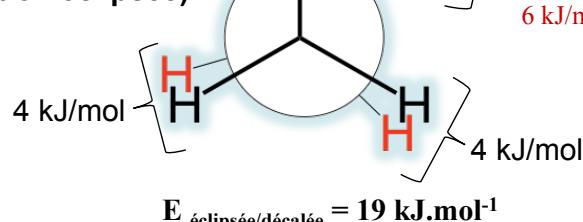


Propane (conformation éclipsée)

6 kJ/mol



Butane (conformation éclipsée)



11 kJ/mol

5 kJ/mol (interaction stérique CH₃/CH₃)
6 kJ/mol (tension de Pitzer)

Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

a. Stabilité - enthalpie de combustion



60°



90°



108°

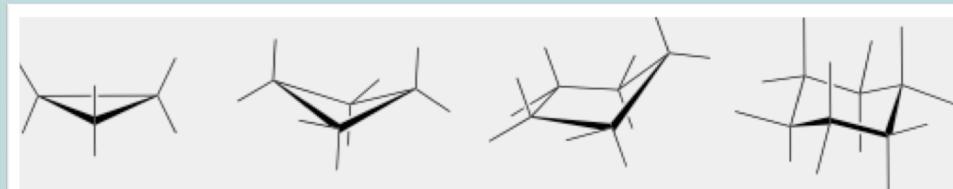


120°

-Tension d'angle ou tension de Baeyer

-Tension de Pitzer

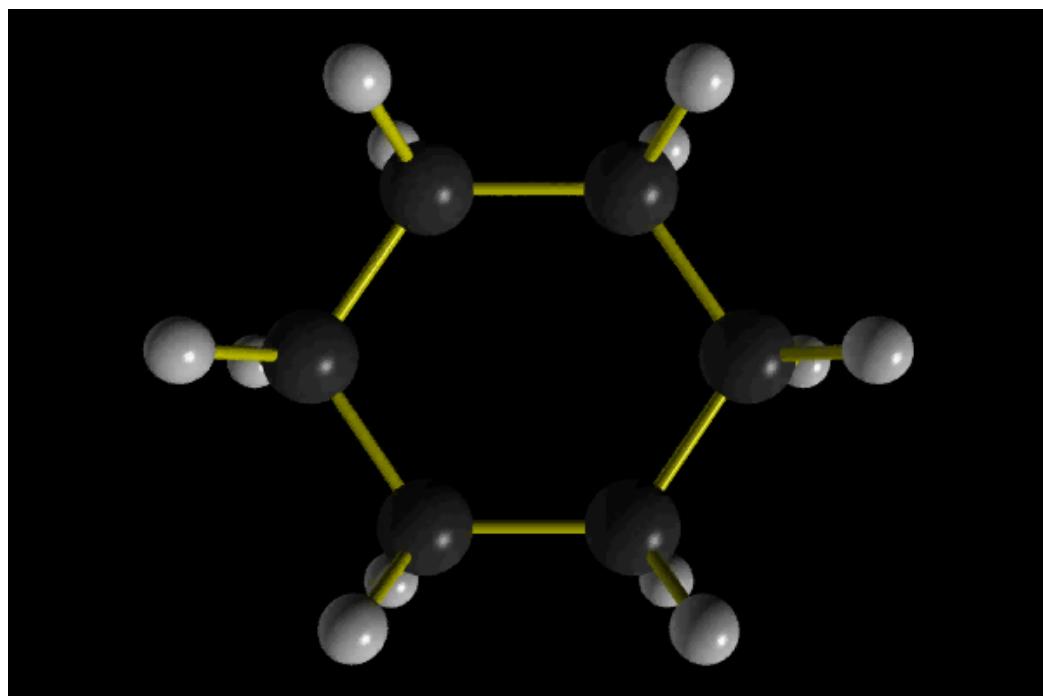
-Tension de Van der Waals



Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

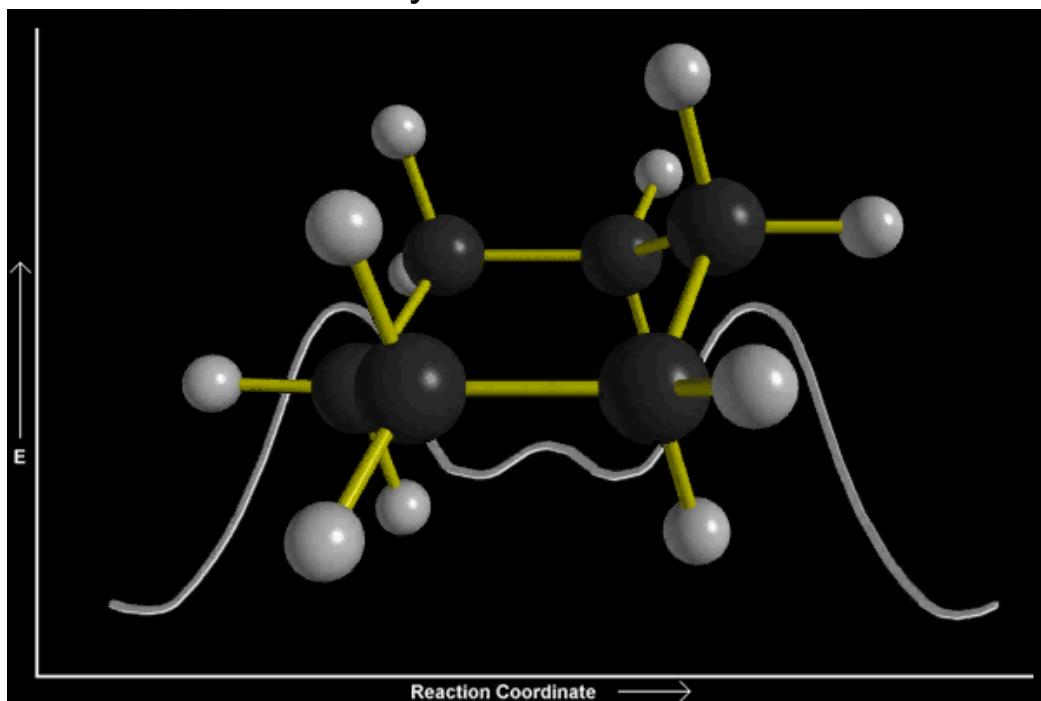
b. Cas du cyclohexane



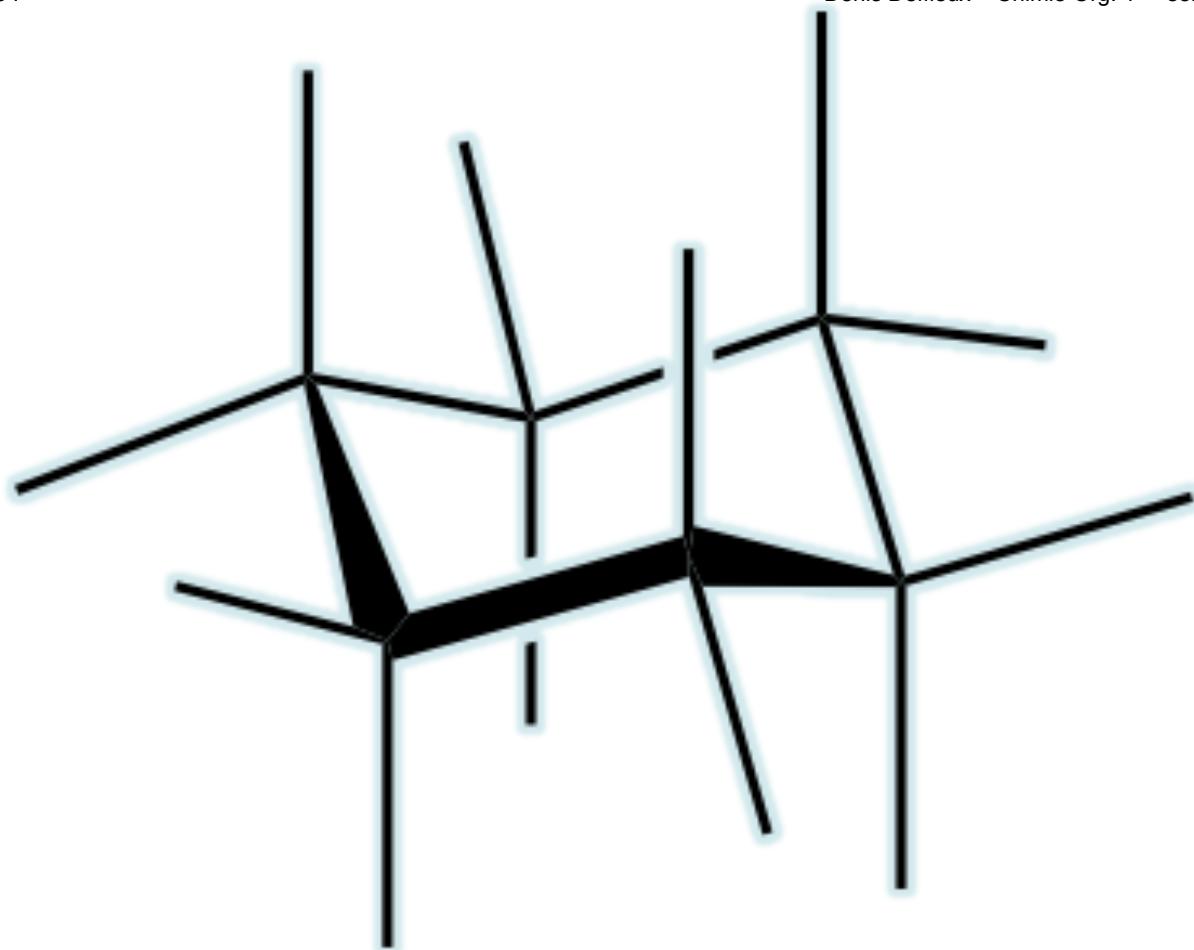
Chapitre 3 : stéréoisomérie de conformation

4. Série cyclique

b. Cas du cyclohexane



Barrière de potentiel = $44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

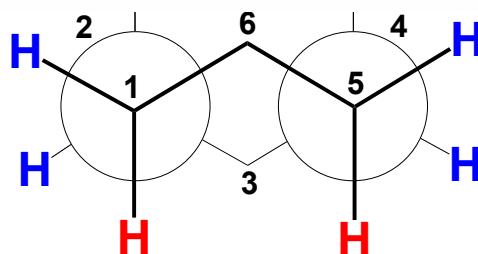
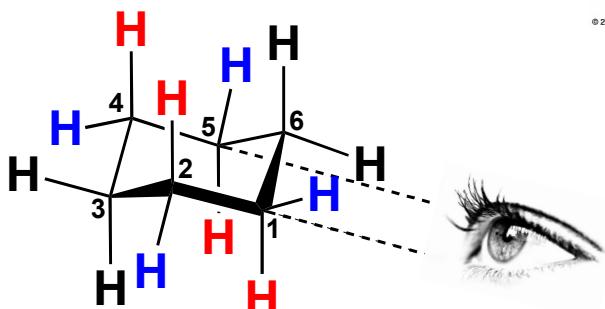
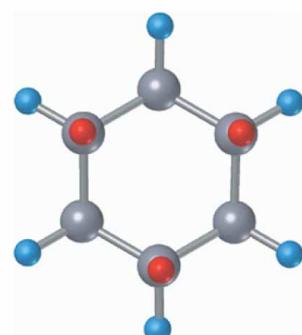
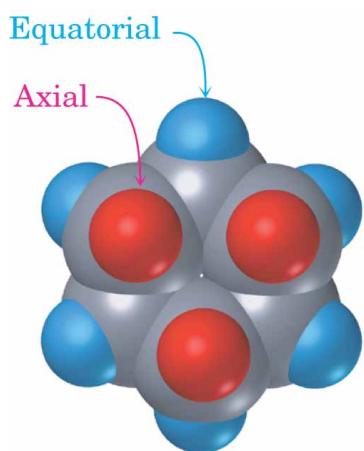
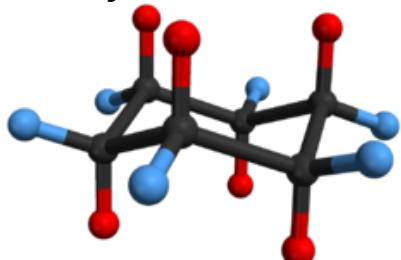


Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

d. Cas du cyclohexane

Projection de Newman

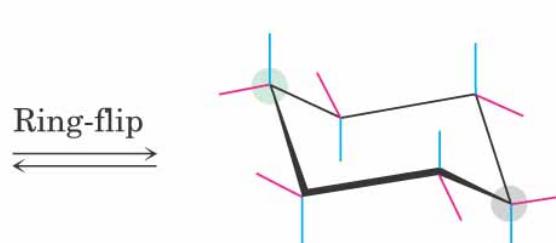
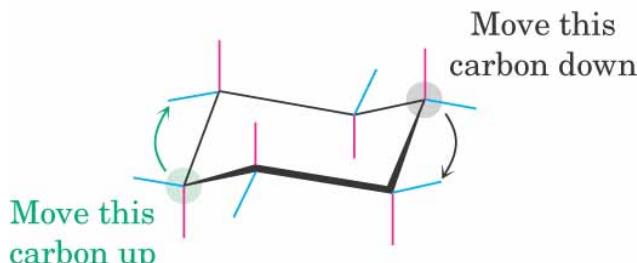
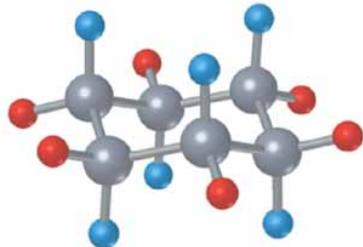
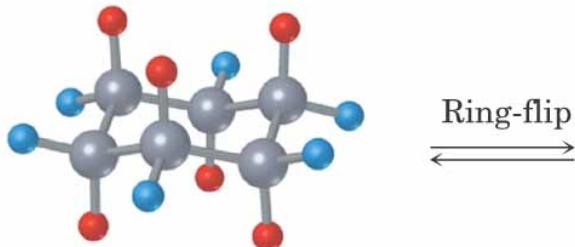


Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

b. Cyclohexane

Interconversion chaise-chaise

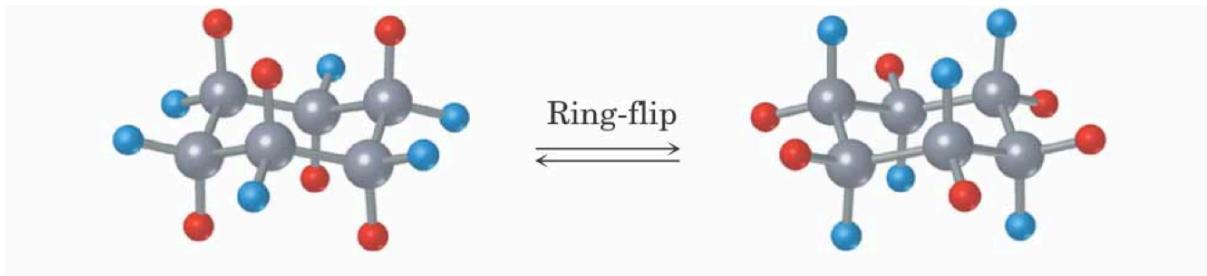


Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

b. Cyclohexane

Interconversion chaise-chaise

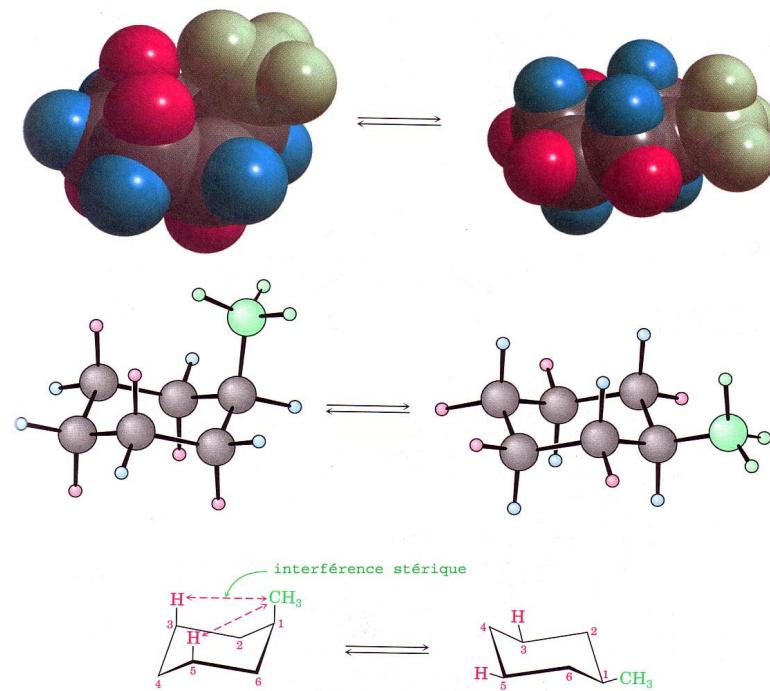


- Toutes les liaisons axiales deviennent équatoriales
- Toutes les liaisons équatoriales deviennent axiales
- Les liaisons vers le “haut” restent vers le “hauté”
- Les liaisons vers le “bas” restent vers le “bas”

Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

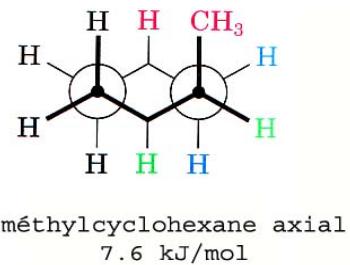
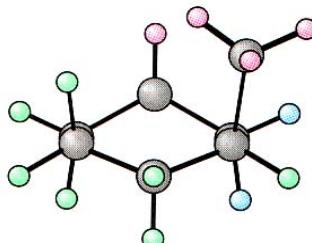
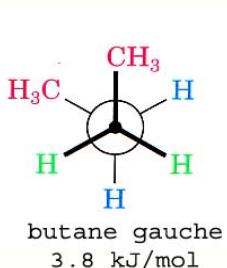
c. Cas du méthylcyclohexane



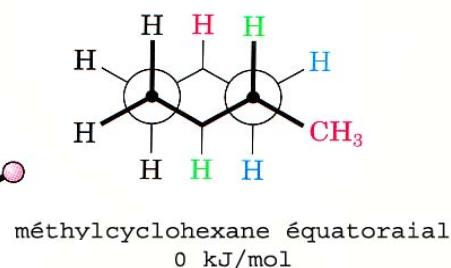
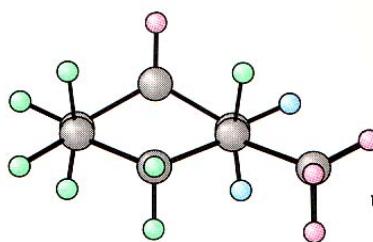
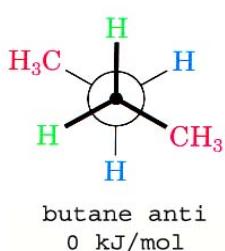
Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

c. Cas du méthylcyclohexane



2 interactions 1,3-diaxiales

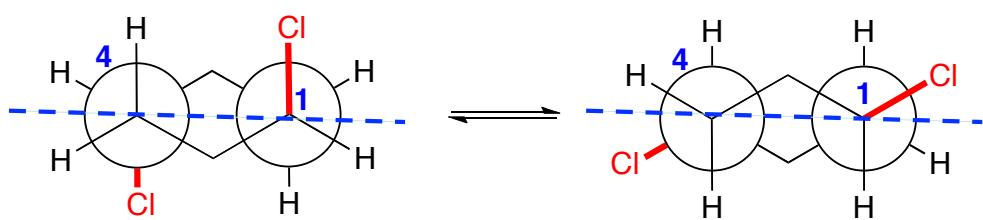
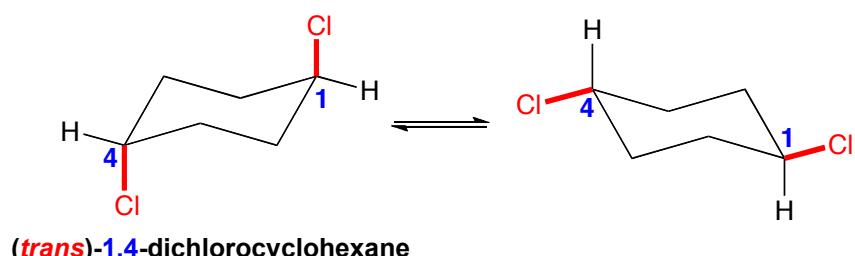
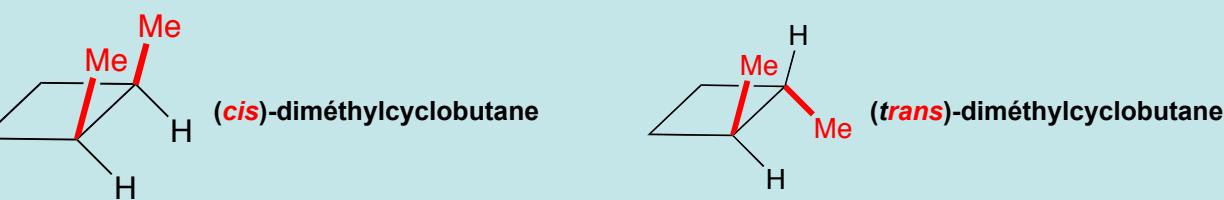


Règle de BARTON

Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

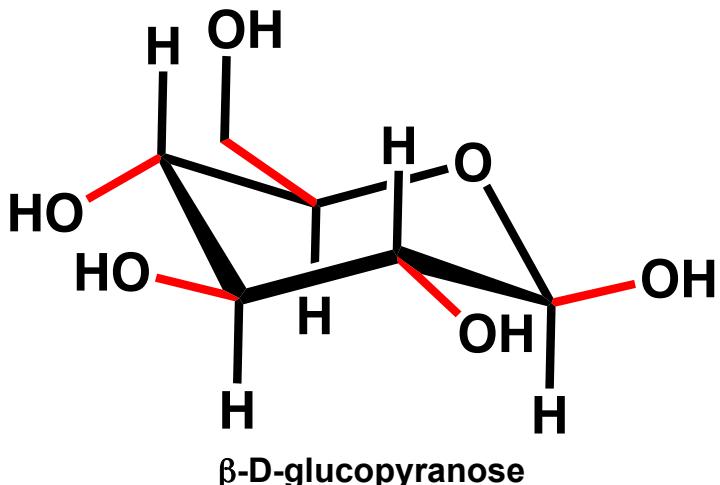
d. Nomenclature (*cis* – *trans*)



Chapitre 3 : stéréoisométrie de conformation

4. Série cyclique

e. Cas du glucose ($C_6H_{12}O_6$)



Conformation la plus stable

Tous les substituants sont en position équatoriale

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

1. Classification

Stéréoisomères
Même enchaînement des atomes mais orientation différentes dans l'espace

Isomères de conformation peuvent s'interconvertir par rotation autour d'une liaison σ

Isomères de configuration
Ne peuvent pas s'interconvertir par rotation autour d'une liaison σ

Enantiomères
Images dans un miroir et non superposables

Diastéréoisomères
Pas images dans un miroir

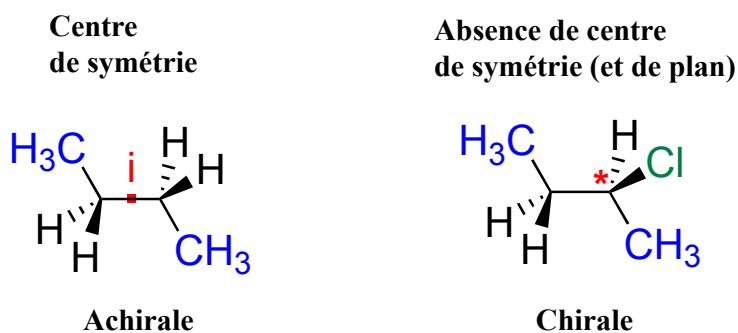
Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiomérie

a. Définition

Un objet est chiral lorsque son image spéculaire (à travers un miroir) ne lui est pas superposable (anim.)

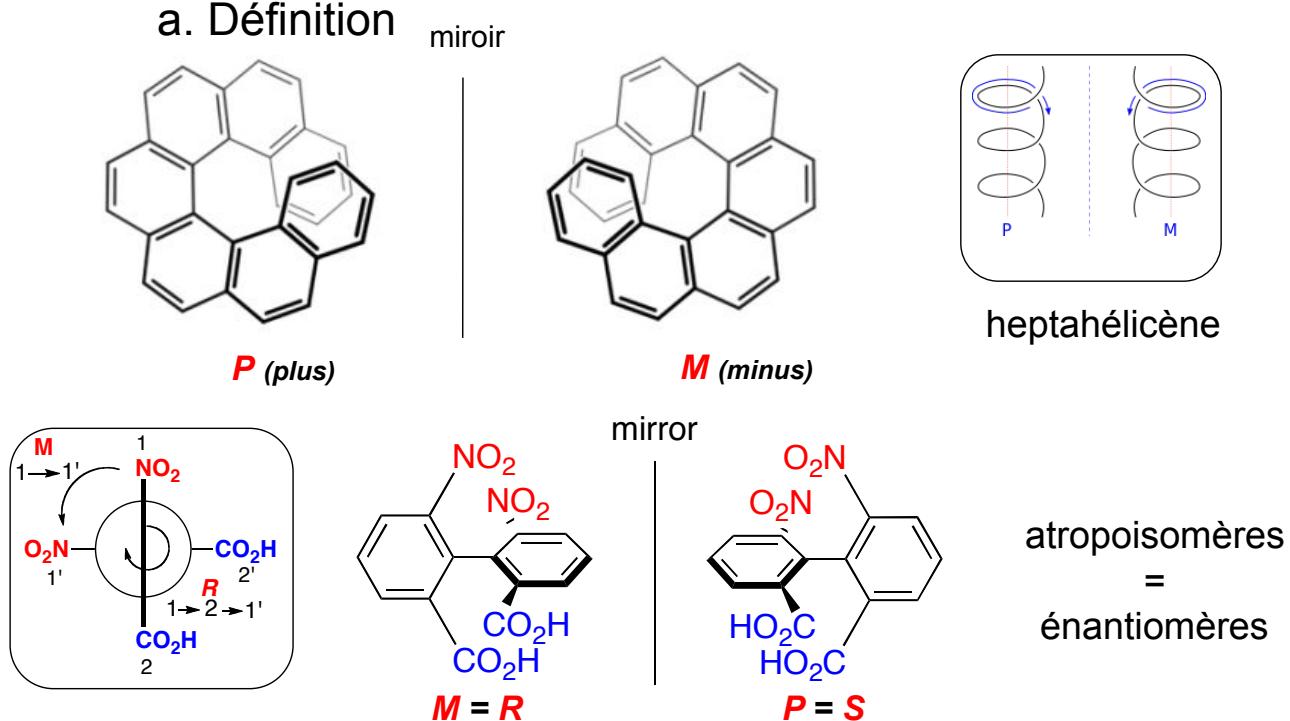
Une molécule est chirale si elle ne possède ni plan, ni centre de symétrie



Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiomérie

a. Définition

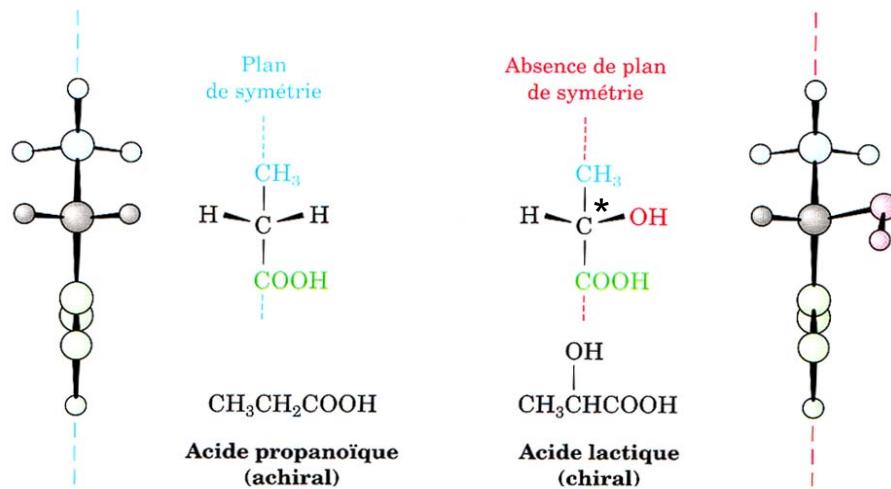


Cependant, la présence d'un carbone asymétrique rend obligatoirement la molécule chiral

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiomérie

b. Carbone asymétrique

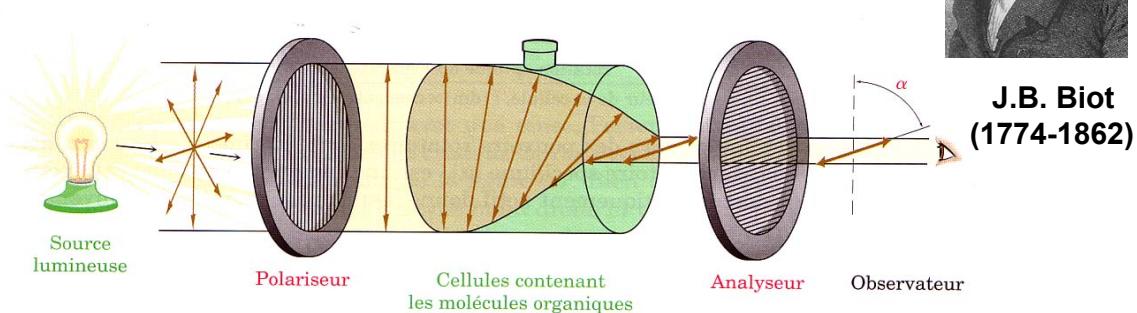


Carbone central de l'acide lactique est un centre chiral : carbone asymétrique *

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Enantiomérie

c. Propriétés (anim.)



Pouvoir rotatoire spécifique (loi de BIOT)

rotation optique α ($^{\circ}$)

$$[\alpha]_D^T = \frac{\alpha}{\text{longueur de la cellule, } l \text{ (dm)} \times \text{concentration, } C \text{ (g.mL)}} = \alpha / l \times C$$

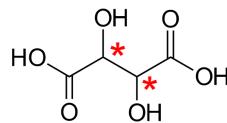
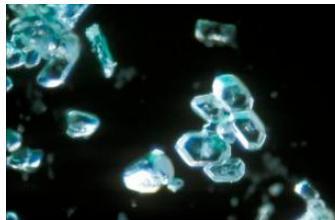
Longueur d'onde de la raie D du sodium = 589,6 nm , T = 25°C

$\alpha > 0$: dextrogyre : d ou (+)

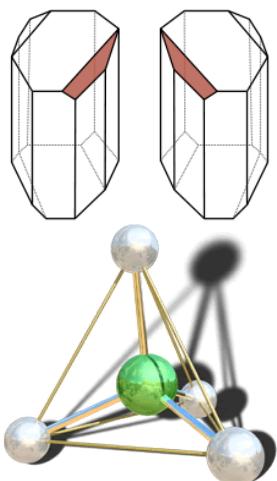
$\alpha < 0$: lévogyre : l ou (-)

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Enantiométrie d. Historique



L. Pasteur
(1822-1895)
Racemic tartaric acid



J. H. van't Hoff
(1852-1911)

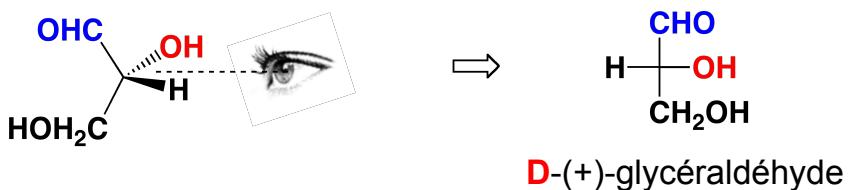


J.A. Le Bel
(1847-1930)

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Enantiométrie

e. Projection de Fischer et nomenclature



Le(s) carbone(s) asymétrique(s) occupe le point d'intersection de deux lignes formant une croix

1. La chaîne carbonée la plus longue est dessinée verticalement
2. L'atome de **carbone le plus oxydé** est placé en haut de la verticale
3. Les groupes sur l'horizontale pointent vers l'avant

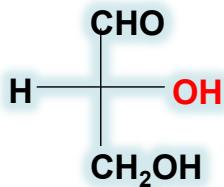
Si le groupement **OH** est à droite la molécule est appelée **D**
(si le groupement **OH** est à gauche, la molécule est appelée **L**)

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

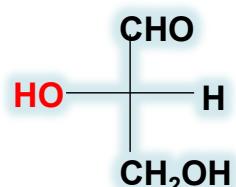
2. Enantiomérie

e. Projection de Fischer et nomenclature

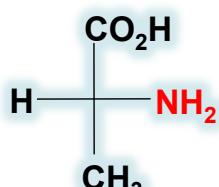
Série D et L pour les sucres et les α -amino acides



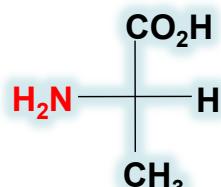
D-(+)-glycéraldéhyde



L-(-)-glycéraldéhyde



D-(-)-alanine

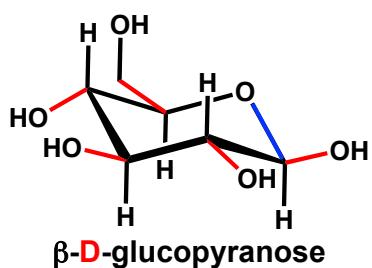


L-(+)-alanine

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

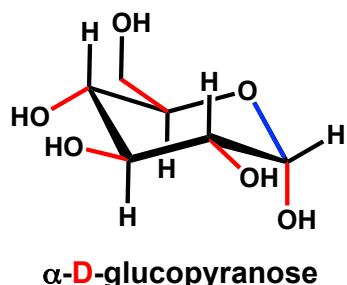
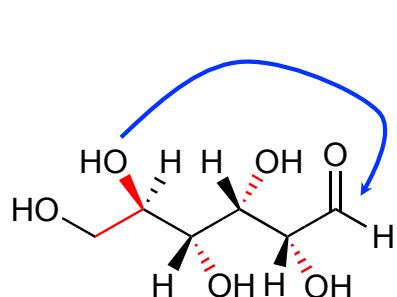
2. Enantiomérie

e. Projection de Fischer et nomenclature

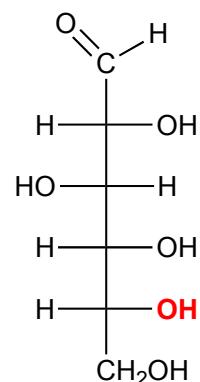


β -D-glucopyranose

Le glucose ($C_6H_{12}O_6$)



α -D-glucopyranose



65 % de β -D-glucopyranose
35 % d' α -D-glucopyranose
0,5 % de D-glucose linéaire

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

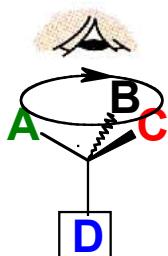
2. Enantiométrie

f. Nomenclature : **R,S** (Cahn, Ingold, Prelog) 1956

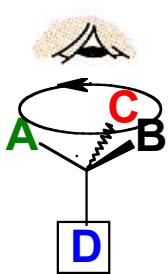
•1- On classe les 4 substituants par priorité décroissante,

selon les règles vues ci-après : **A > B > C > D**

•2- On regarde du côté opposé à **D**



Si la séquence **A → B → C** tourne dans le sens des aiguilles d'une montre (**sens rectus**),
la configuration est « **R** »



Si la séquence **A → B → C** tourne vers la gauche (**sens sinister**),
la configuration est « **S** »

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Enantiométrie

c. Nomenclature : **R,S** (Cahn, Ingold, Prelog) 1956

Classement des substituants Règle séquentielle de CIP

•1- Rang des atomes liés au centre chiral :

**•2- Les atomes de rang 1 sont classés par priorité décroissante
dans l'ordre des numéros atomiques**

$$\text{Cl} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{H}$$

$$Z = 17 \quad 8 \quad 7 \quad 6 \quad 1$$

**•3- S'il y a égalité au rang 1, la comparaison est reportée au rang 2
et ainsi de suite jusqu'à ce qu'une décision intervienne**

Tableau Périodique des éléments et électronégativité approchée

H 2,2								He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne	
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar	
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

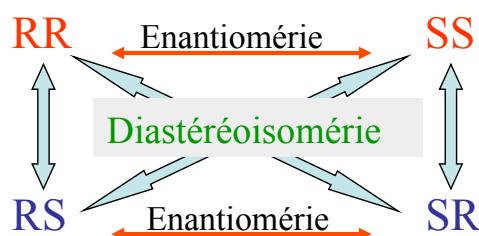
Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

Intrinsèque (nC^*) - de torsion (double liaison)

a. intrinsèque

•ex. $\text{H}_3\text{C}-\overset{*}{\text{CHCl}}-\overset{*}{\text{CHF}}-\text{CH}_3$: $2 C^* \Rightarrow 4 = 2^2$ stéréoisomères possibles



Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

a. intrinsèque

Généralisation

Si n C* : $\Rightarrow 2^n$ stéréoisomères possibles (au maximum car des symétries peuvent diminuer ce nombre)

(soit 2^{n-1} couples d 'énantiomères)

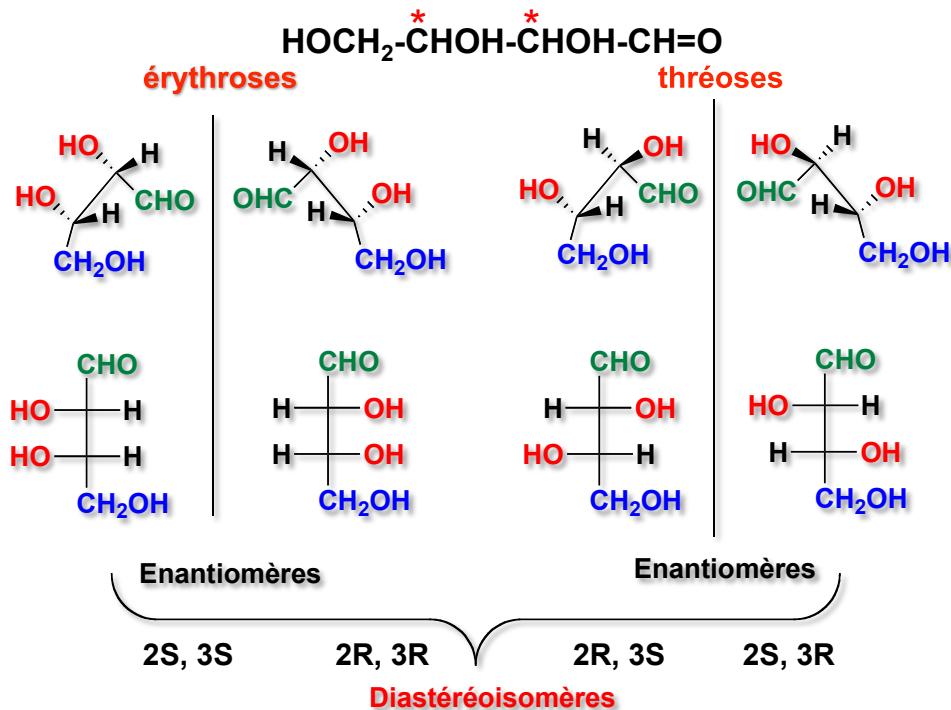
un énantiomère a $2^n - 2$ diastéréoisomères

Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

a. Intrinsèque : configuration relative thréo/érythro

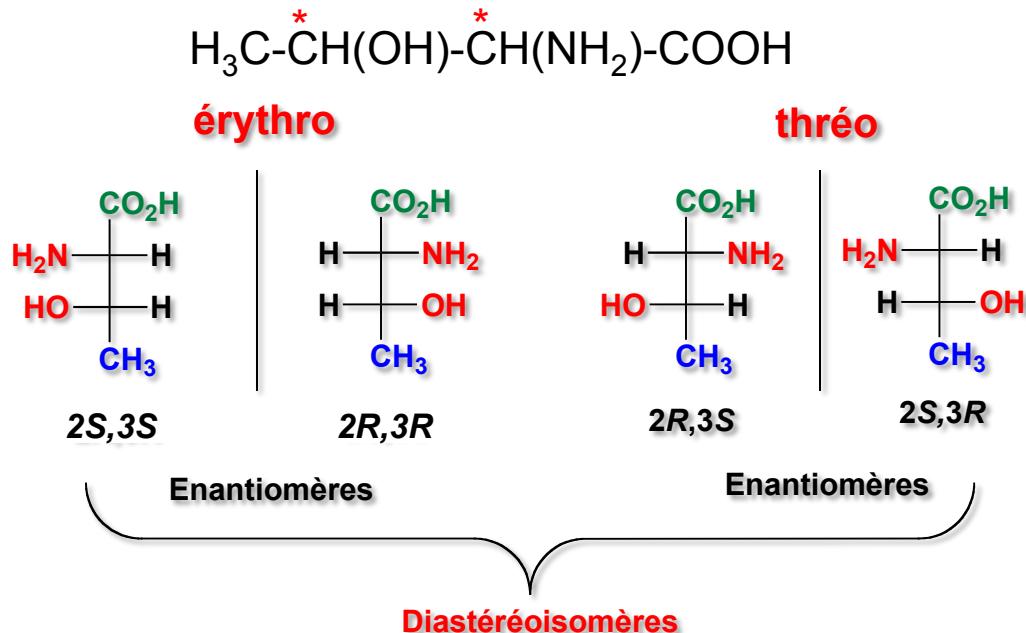
Les 4 stéréoisomères du 2,3,4-trihydroxybutanal :



Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

a. Intrinsèque : configuration relative thréo/érythro Extension



Seul l'isomère $2S,3R$ (-) de la thréonine existe à l'état naturel

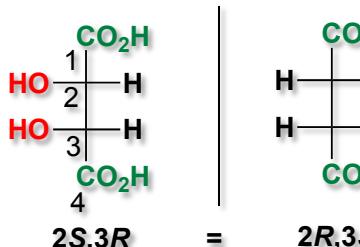
Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

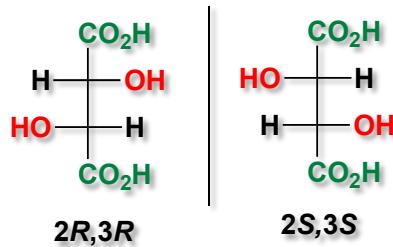
a. Intrinsèque : thréo/érythro et mésô



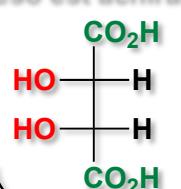
érythro (mésô)



thréo



le mésô est achiral



rotation
de 180°

Enantiomères



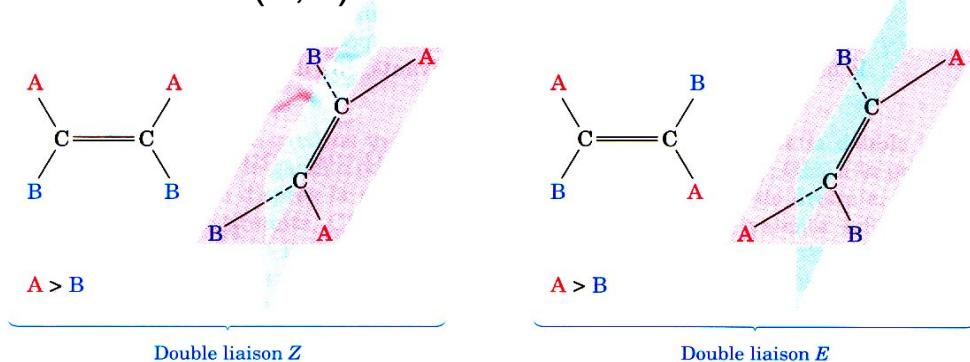
identique

un seul stéréoisomère mésô

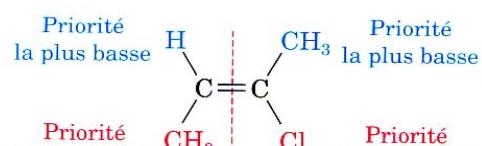
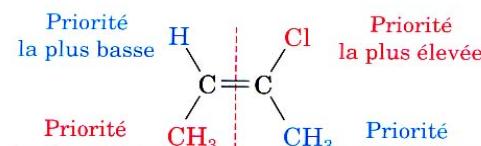
Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

b. De torsion (Z,E)



Par exemple :

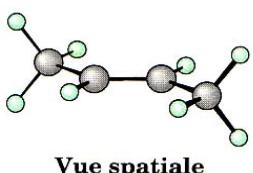
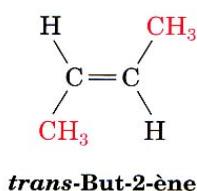
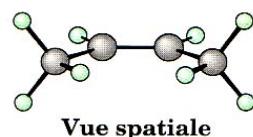
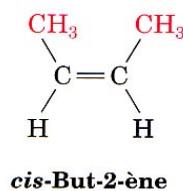


Chapitre 4 : stéréoisomérie de configuration

2. Diastéréoisomérie

b. De torsion (Z,E)

Dans certains cas *cis*, *trans*

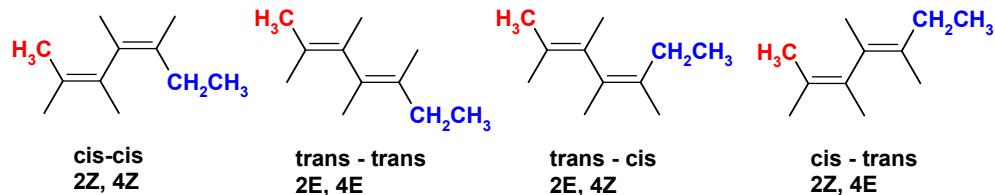


Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Diastéréoisomérie

C. $n \text{ C}=\text{C}$

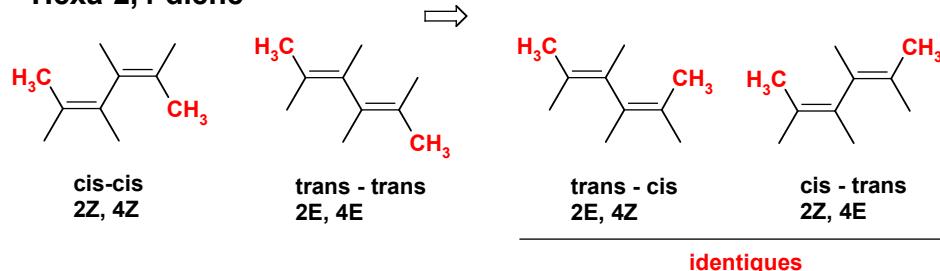
Cas du Hepta-2,4-diène



S'il y a $n \text{ C}=\text{C}$ présentant l'isométrie Z/E, il y a 2^n stéréoisomères au maximum

Ce nombre diminue, s'il y a des symétries :

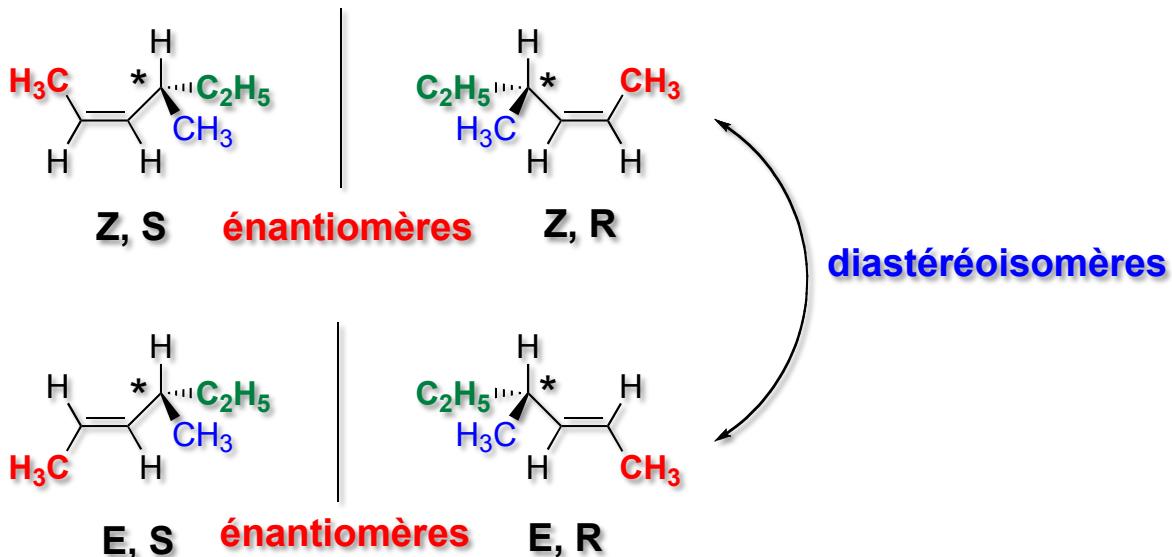
Hexa-2,4-diène



Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

2. Diastéréoisomérie

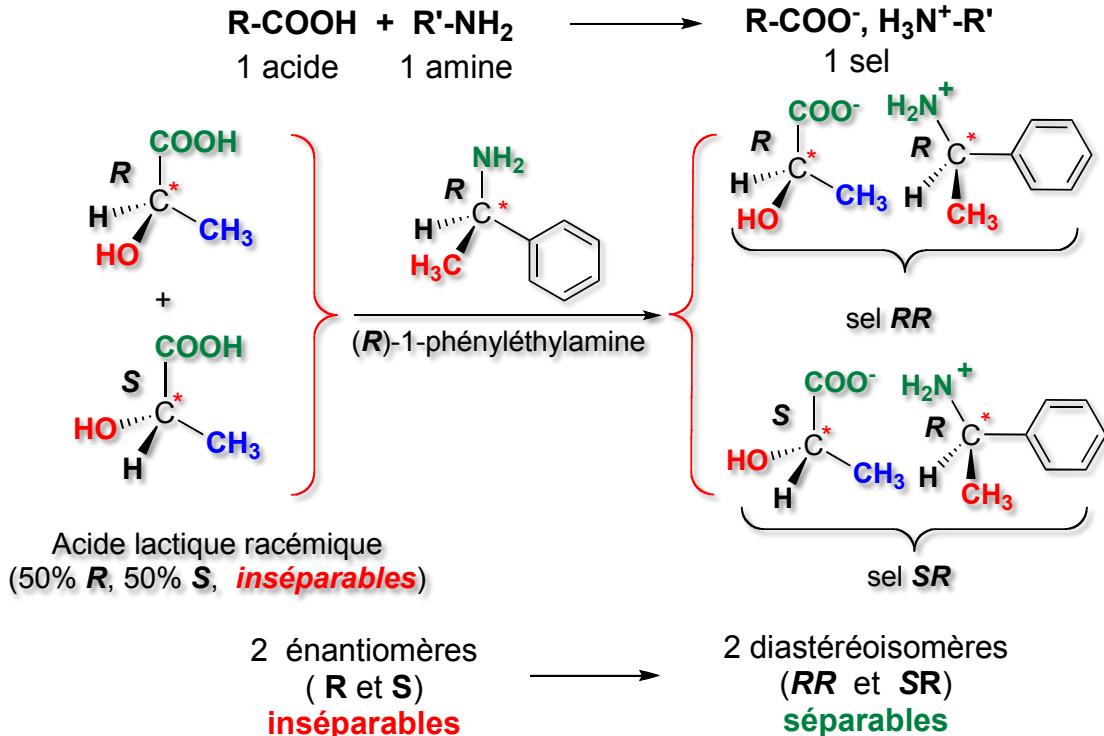
d. $n \text{ C}=\text{C} + m \text{ C}^*$



$n \text{ C}=\text{C} + m \text{ C}^*$ donne 2^{n+m} stéréoisomères au maximum

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

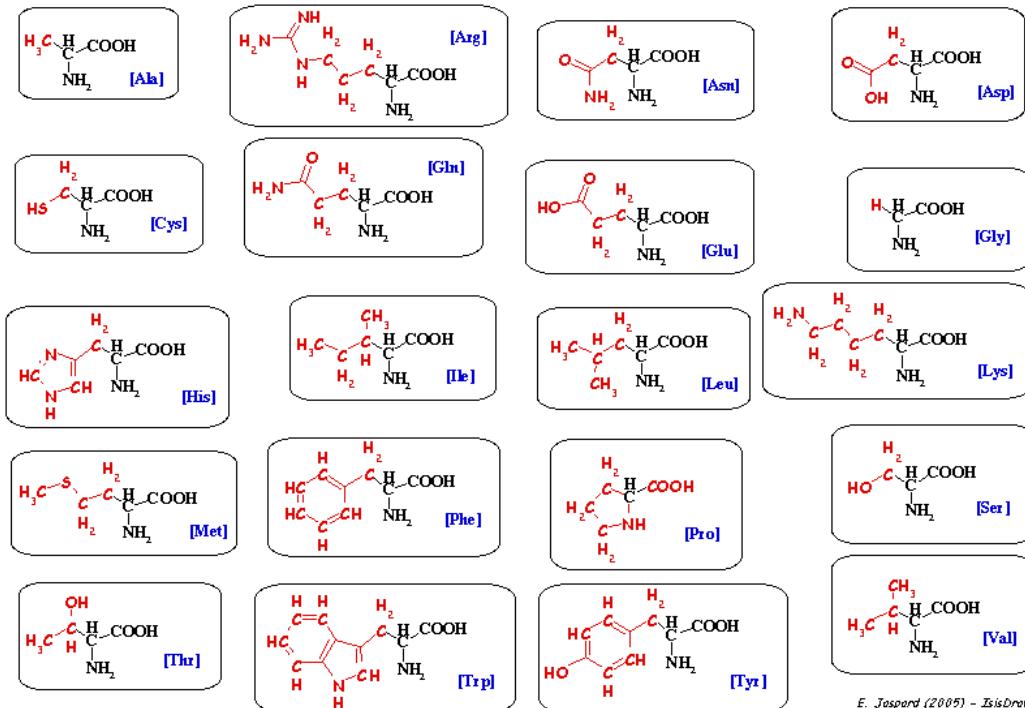
3. Propriétés



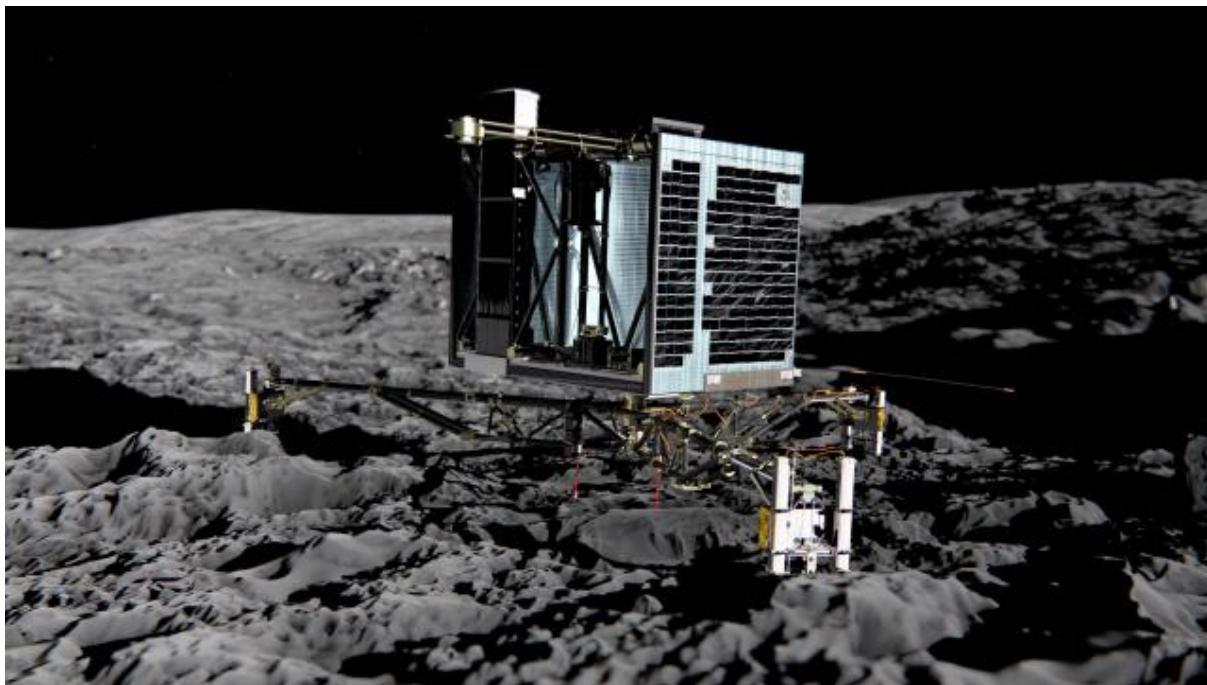
Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

3. Propriétés : homochiralité du vivant

Acides aminés : série L
Sucres : série D



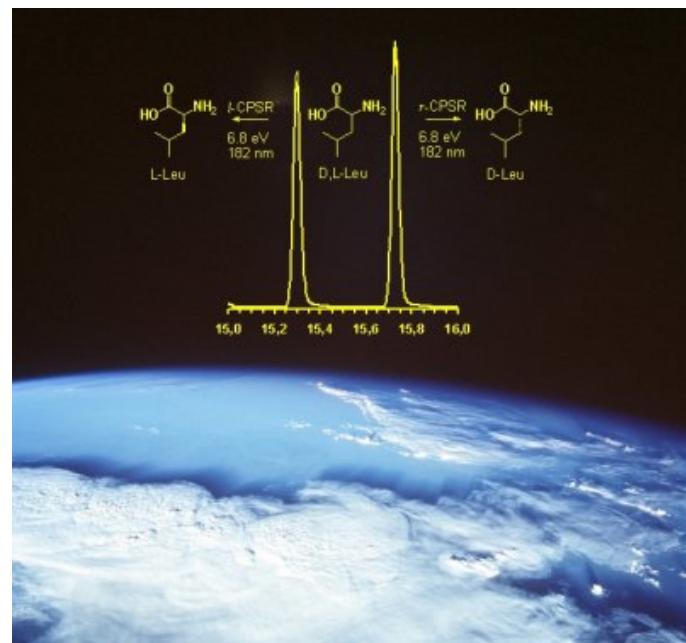
Mission Rosetta 2014-2015



Robot Philae, 12 novembre 2014 sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (67P/C-G)



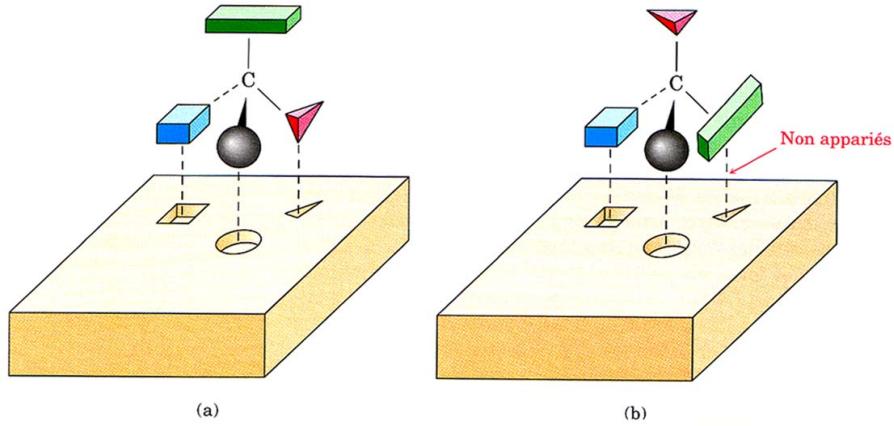
Philae équipé du module (COSAC)
“Cometary Sampling and Composition”



Chromatographe équipé de colonnes chirales pour détecter, séparer et identifier d'éventuels énantiomères

Chapitre 4 : stéréoisométrie de configuration

3. Propriétés



(a) Un énantiomère s'emboîte facilement dans un récepteur chiral pour exercer son activité biologique,

(b) l'autre énantiomère ne peut pas s'emboîter dans le même récepteur.

Chimie Organique 1

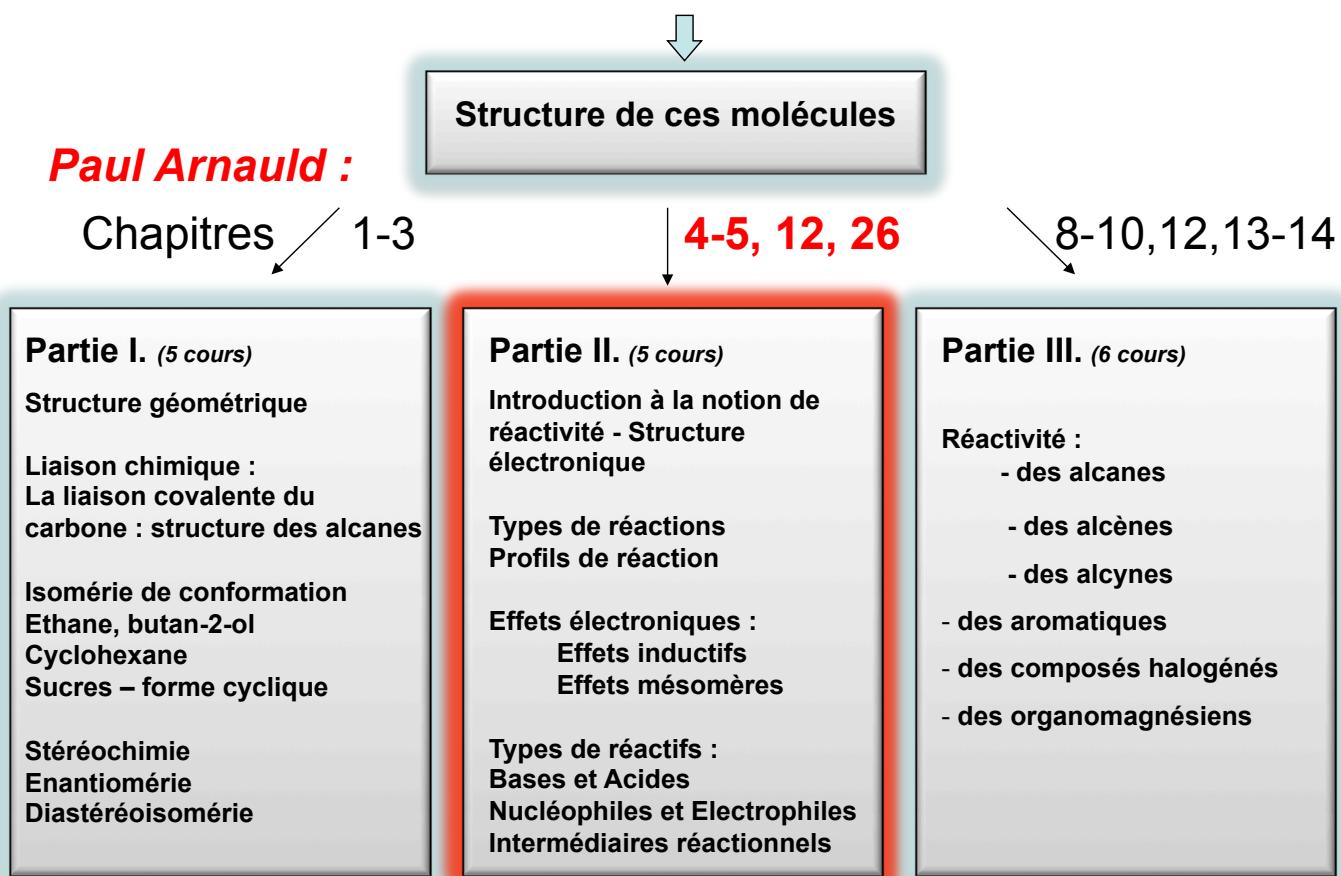
4TBX 209 U

Théories électroniques, structurales et grands principes de la chimie organique

Réactivité de quelques composés aliphatiques et aromatiques

Denis Deffieux (denis.deffieux@u-bordeaux.fr)
 Jean-Luc Pozzo (Jl.pozzo@ism.u-bordeaux1.fr)

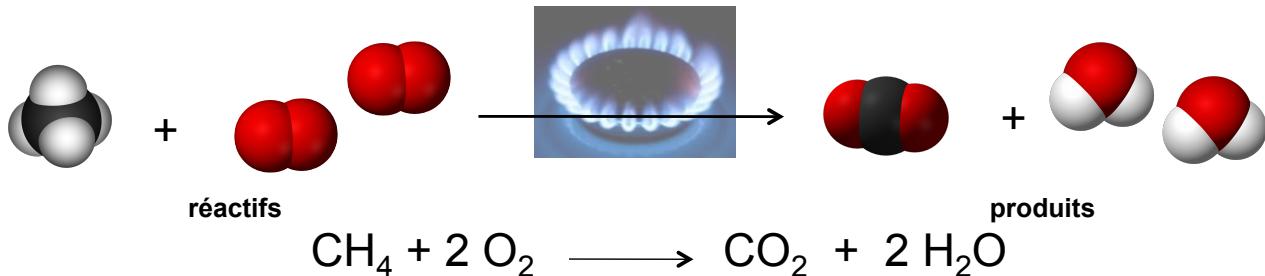
Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques



Partie II

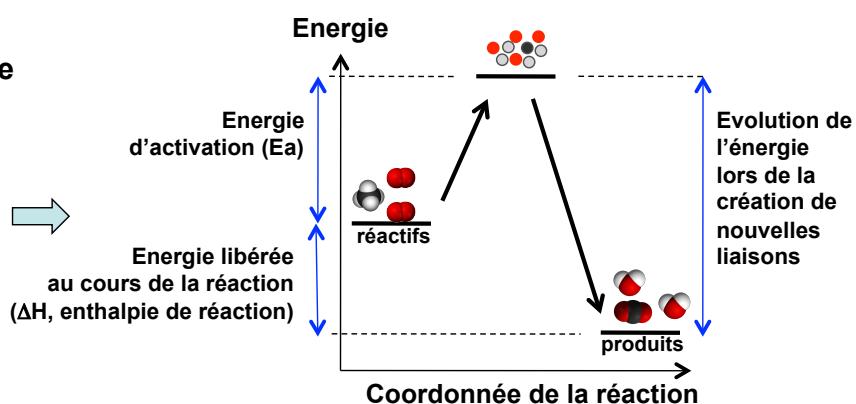
Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

1 : Cas de la combustion du méthane



- Conservation de la matière
- Conservation de l'énergie

*Diagramme d'énergie
(réaction exothermique)*

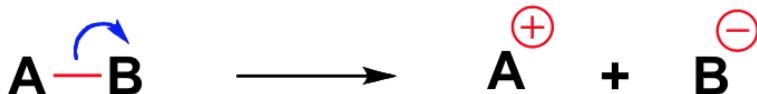


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

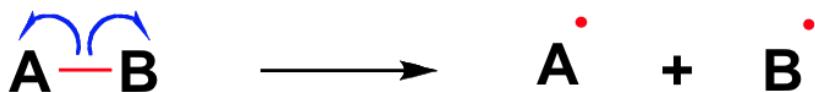
2. Rupture et création de liaisons

La rupture d'une liaison covalente (σ) entre deux partenaires A-B, peut se produire de deux façons :

- soit de façon **hétérolytique** et les deux électrons de la liaison sont réassignés à un seul partenaire (B dans le cas ci-dessous) – La réaction est dite **ionique** ou **polaire**



- soit de façon **homolytique** et un électron reste avec chacun des partenaires – la réaction est dite **radicalaire**



**En général, la nature de la rupture (homolytique ou hétérolytique)
dépend de la polarisation de la liaison σ**

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

2. Rupture et création de liaisons

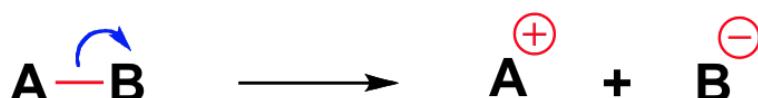
- Les flèches courbées indiquent les liaisons qui se rompent et celles qui se créent



- Une flèche dite « hameçon » indique une rupture homolytique de liaison



- Une flèche dite « normale » indique une rupture hétérolytique de liaison



Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

2. Rupture et création de liaisons

Polarisation de la liaison σ et électronégativité

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes formant une liaison est supérieur à 0,3 et inférieur à 2,0, la liaison covalente est dite **polarisée** et des charges partielles $\delta(+)$ et $\delta(-)$ sont créées en raison de la distribution non symétrique des électrons de la liaison :



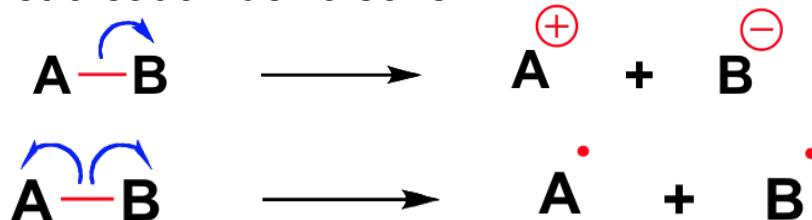
H 2,2								He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4		Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2		Ar
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

➤ Si les électronégativités sont égales (i.e. la différence d'électronégativité est égale à 0), la liaison covalente est dite **non polarisée**

➤ Si la différence d'électronégativité est égale ou supérieur à 2, la liaison est dite **ionique**

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

2. Rupture et création de liaisons



En général, la nature de la rupture (**homolytique** ou **hétérolytique**) dépend de la polarisation de la liaison σ

La nature de la rupture peut dépendre également :

➤ Nature des réactifs

- acide-base au sens de Brönsted (AH ; B^\ominus)
- acide-base au sens de Lewis ($\text{A}\square$ ou A^\oplus ; B ou B^\ominus)
- Nucléophiles, électrophile (Nu^\ominus ; E^\oplus)

➤ Intermédiaires réactionnels

- Carbocations, carbanions, radicaux libres (C^\oplus ; C^\ominus ; C^\bullet)

➤ Rôle du solvants

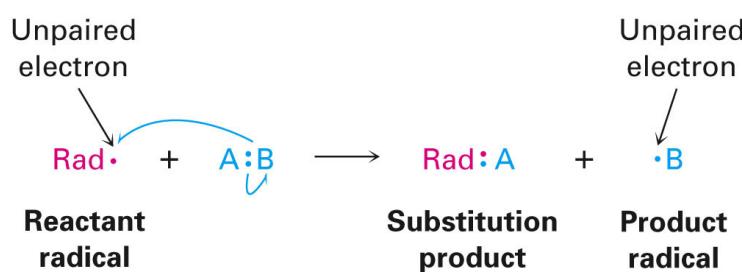
- polaire, apolaire protique, aprotique

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

2. Rupture et création de liaisons

Réactions radicalaires

- Ce type de réactions est moins fréquent que les réactions de type ionique
- Une **espèce radicalaire** réagit pour compléter à 8 électrons la couche de valence
 - Une **espèce radicalaire** peut rompre une liaison d'une autre molécule pour s'associer à un nouveau partenaire donnant un produit de substitution (B substitué par Rad)
 - Une **espèce radicalaire** peut s'additionner sur un alcène pour donner une nouvelle espèce radicalaire, causant une réaction d'addition

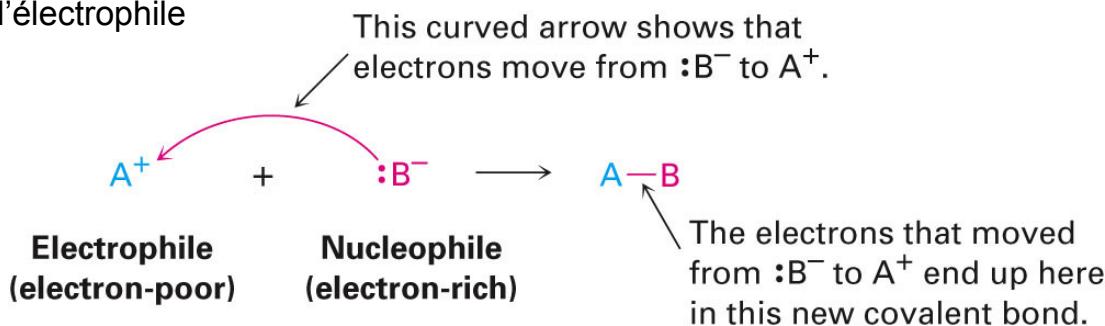


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

2. Rupture et création de liaisons

Réactions ioniques

- Un **électrophile**, une espèce pauvre en électrons, se combine avec un **nucléophile**, une espèce riche en électrons
- Un **nucléophile (Nu⁻)** est une espèce chimique qui fournit les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.
- Un **électrophile (E⁺)** est une espèce chimique qui accepte les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.
- Un **électrophile** est un **acide de Lewis acid**. Un **nucléophile**, une base de **Lewis**
- L'association des deux est indiquée par une flèche qui part du nucléophile et arrive à l'électrophile



© 2007 Thomson Higher Education

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

3. Réactifs électrophiles et nucléophiles

Exemples de réactifs nucléophiles

Anions



Molécules neutres (présence d' électrons π ou n)



Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

3. Réactifs électrophiles et nucléophiles

Exemples de réactifs électrophiles

Cations



Molécules neutres (présence d'une lacune électronique)

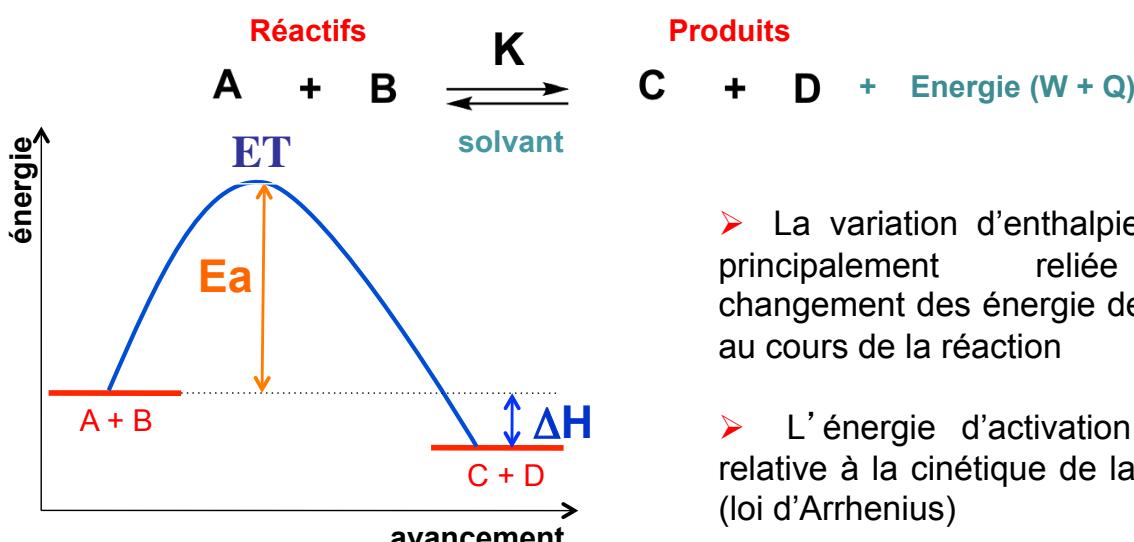


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

a. Réaction en une étape ou concertée

La réaction s'accomplit en un **seul acte**, à la suite d'une collision qui déclenche à la fois la rupture et la formation des liaisons et s'accompagne d'un **état de transition ET**. Un tel processus est appelé « **réaction élémentaire** ».



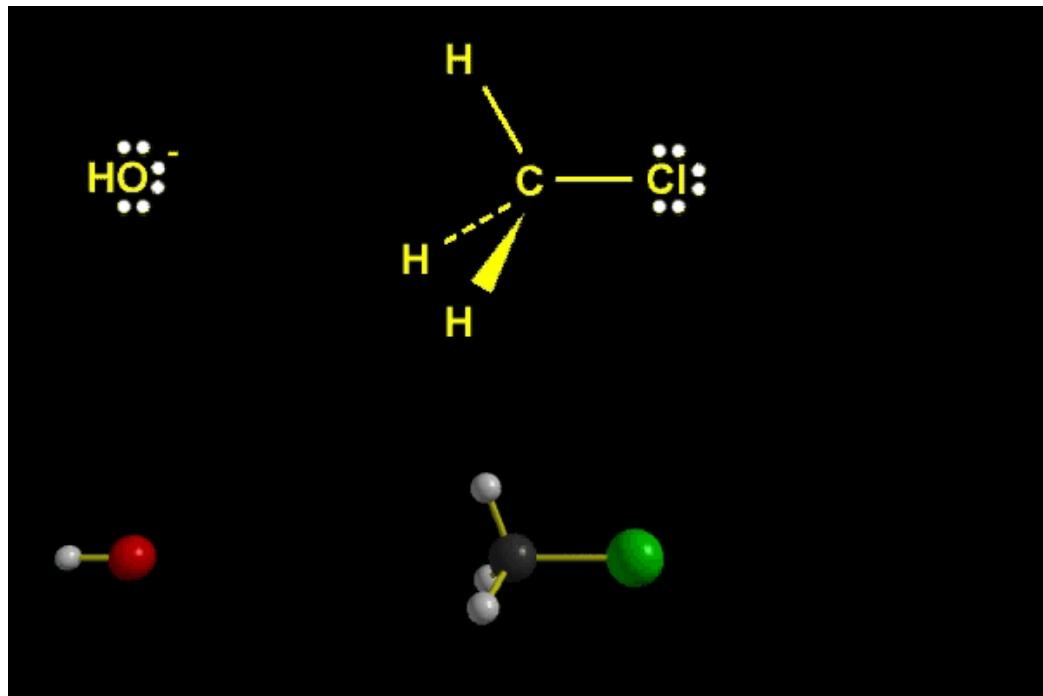
- La variation d'enthalpie ΔH est principalement reliée aux changements d'énergie de liaisons au cours de la réaction

- L'énergie d'activation Ea est relative à la cinétique de la réaction (loi d'Arrhenius)

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

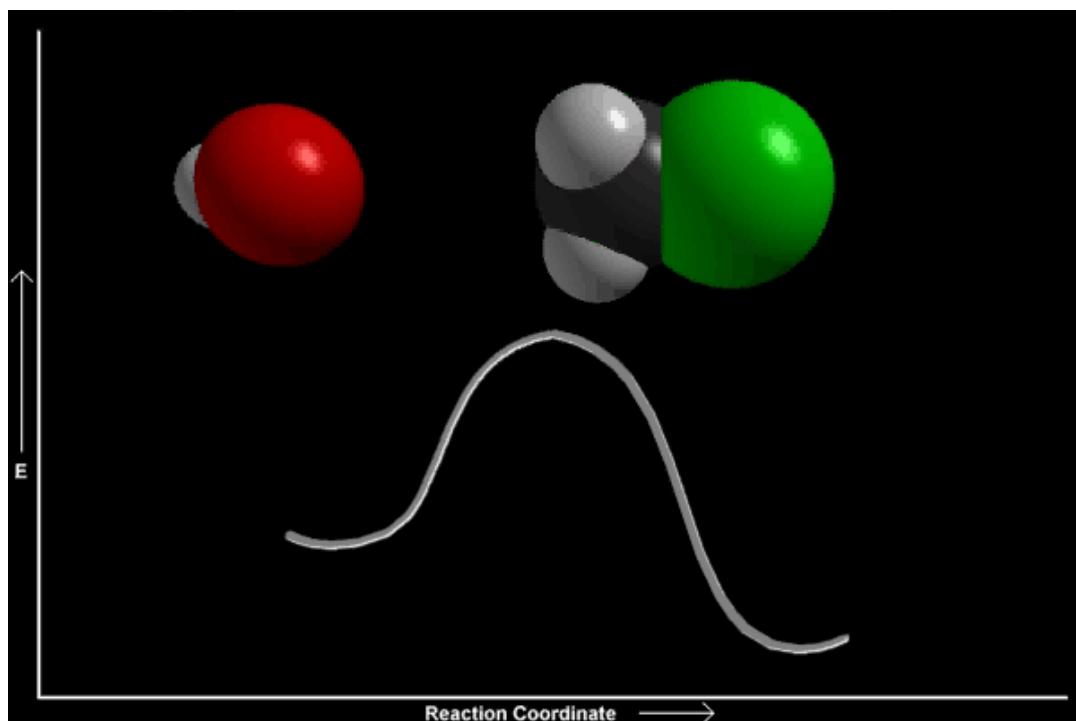
a. Réaction en une étape ou concertée



Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

a. Réaction en une étape ou concertée



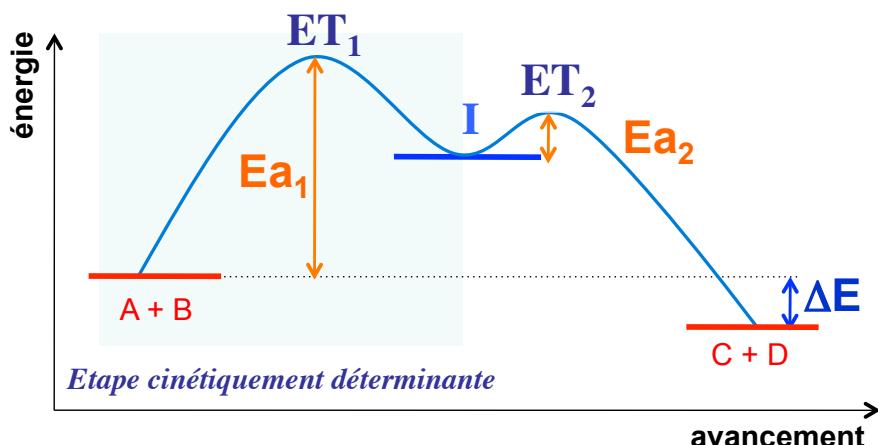
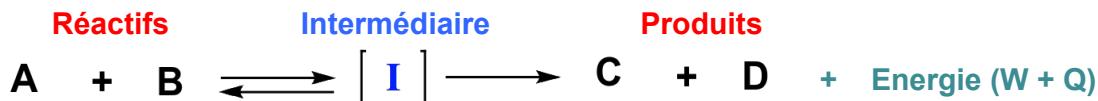
Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

b. Réaction multiétape ou complexe

Beaucoup de réactions s'effectuent en deux ou plusieurs étapes, par une succession d'actes élémentaire qui conduisent à la formation d'espèces intermédiaires.

Ce sont alors « **des réactions complexes** » ou multi-étapes.



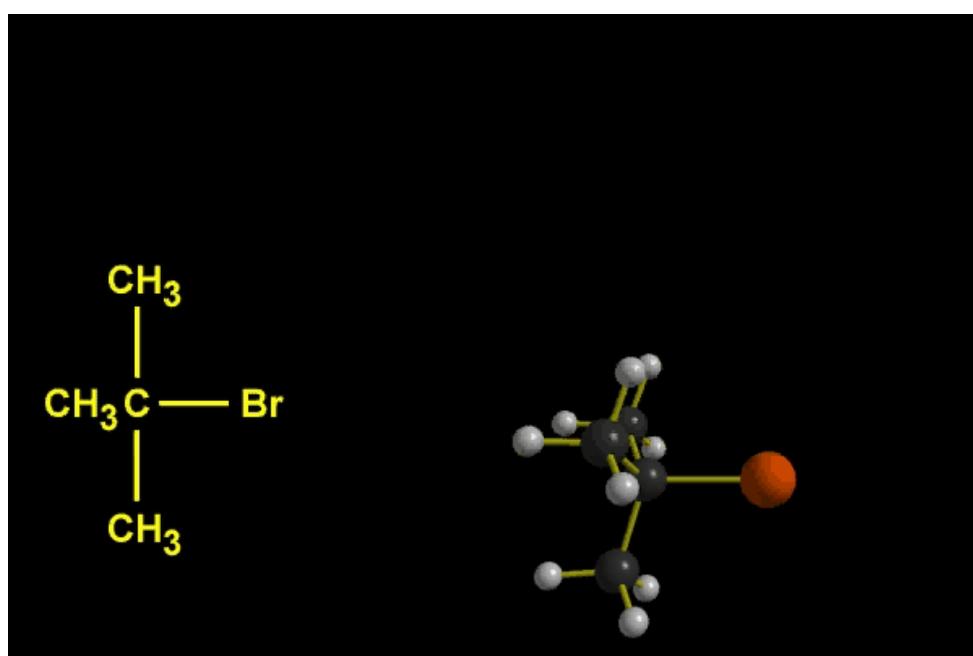
- L'intermédiaire réactionnel **I** est une espèce à courte durée de vie qui n'est généralement pas isolée.

- Elle sera très sensible à son environnement électrique (effet I et M)

Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

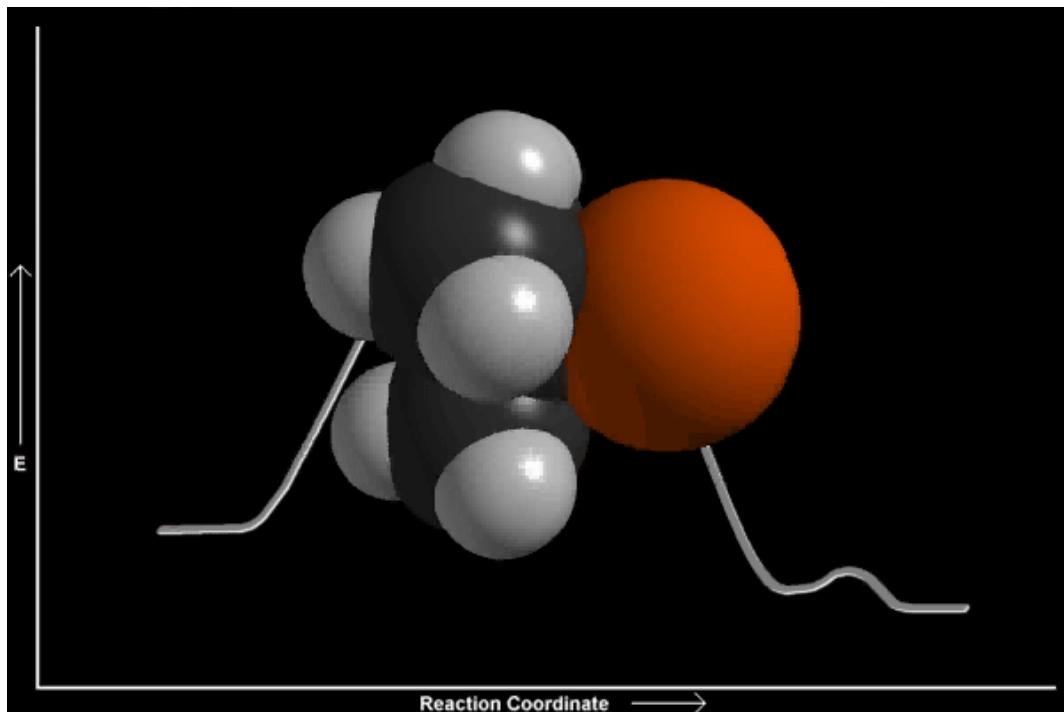
b. Réaction multiétape ou complexe



Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

b. Réaction multiétape ou complexe

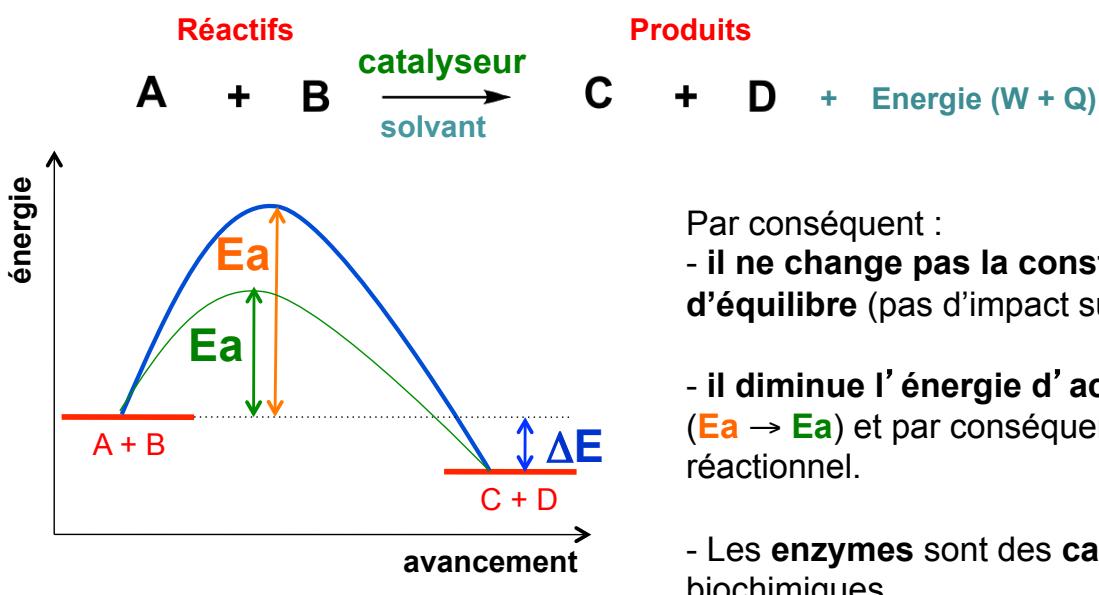


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

4. Profils de réaction

c. Réaction catalysée

Un catalyseur est un corps qui, par sa présence dans un système capable d'évoluer chimiquement, accélère la transformation sans participer à son bilan et en général sans être modifier lui-même.

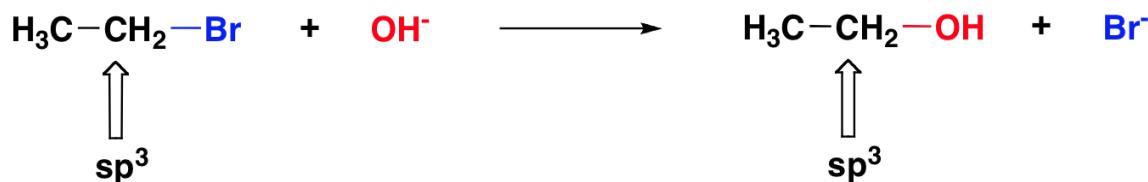


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

5. Types de réaction

Réaction de substitution

- Dans les **réactions de substitution** un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre. Le degré de substitution du carbone reste inchangé

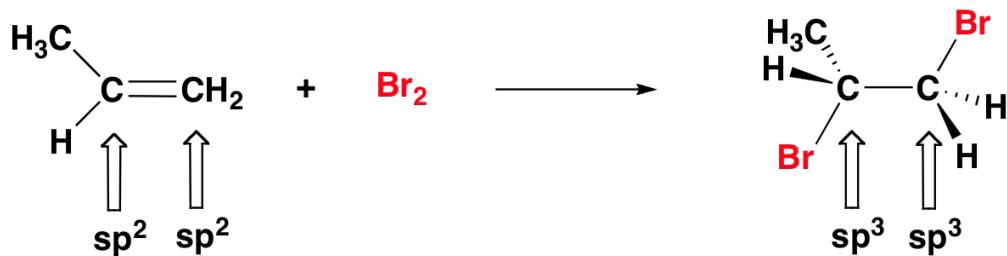


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

5. Types de réaction

Réaction d'addition

- Les **réactions d'addition** impliquent un accroissement du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution du carbone s'accroît

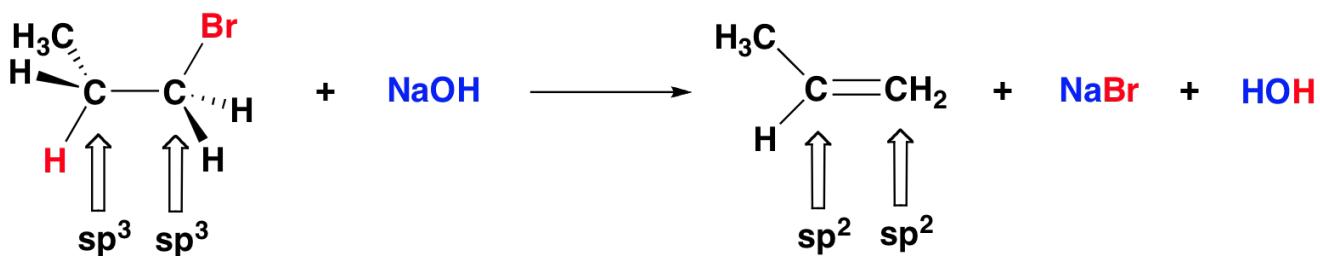


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

5. Types de réaction

Réaction d'élimination

- Les réactions d'élimination impliquent une diminution du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution du carbone décroît

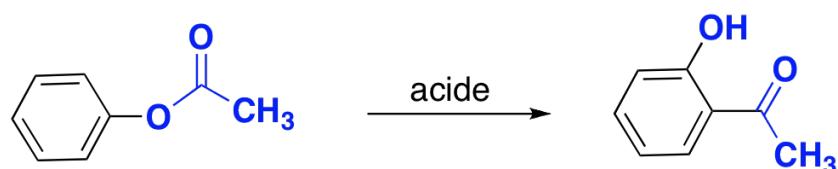


Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

5. Types de réaction

Réaction de transposition (ou de réarrangement)

- Dans les réactions de transposition, il y a réarrangement du squelette carboné



Réaction de Fries

Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

1. Rappel : électronégativité

Apparition de charges partielles $\delta(+)$, $\delta(-)$, dues à la différence d'électronégativité des 2 atomes liés :

H 2,2	$\delta(+)$ H --- F $\delta(-)$							He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4	Ne	
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2	Ar	
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

- Polarisation d'une liaison transmise à plusieurs liaisons voisines
- La polarisation est induite par un atome ou groupe d'atomes (substituant) exerçant un effet inductif

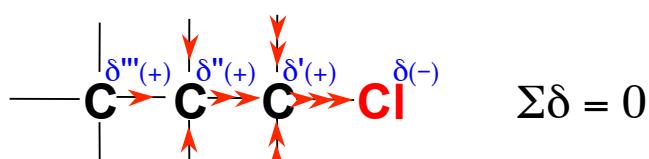
Effet inductif -I (attracteur d'électrons)

Effet inductif +I (donneur d'électrons)

(2.2)
 $\text{H}-\text{C}$ Référence
(2.5)

a. Effet inductif -I

Effet électrostatique induit par un substituant (atome ou groupe d'atomes) plus électronégatif que le C (2.5) et qui se propage, avec amortissement, sur 3 à 5 liaisons



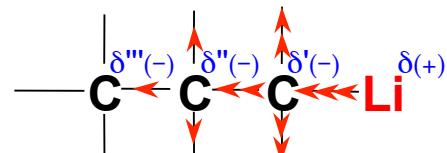
Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

2. Effet inductif -I de quelques substituants

$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{F}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{Br}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{I}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CXH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CX}_2\text{H}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CX}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{OR}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{NHR}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{NR}_2$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{SH}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{SR}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CO}_2\text{H}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{N}-\text{R}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{O}$
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{+}{\text{N}}(\text{O})\text{O}^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{+}{\text{S}}\text{H}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}=\text{C}\text{H}_3$

Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

2. Effet inductif +I



Si le substituent est électro donneur (< 2.2), il développe une charge partielle positive et il exerce un effet inductif +I

Anions:	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{C}^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{O}^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{S}^-$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{N}^-$
Métals:	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(1)}{\text{Li}}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(0,9)}{\text{Na}}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(1,3)}{\text{Mg}}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(1,6)}{\text{Al}}$
Non metals:	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(2)}{\text{BH}_2}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(1,8)}{\text{BR}_2}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{(1,8)}{\text{Si}}$	
Alkyles	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{R}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{R}$

Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

2. Effets inductifs +I et -I

groupes à effet -I (électro-attracteur) :

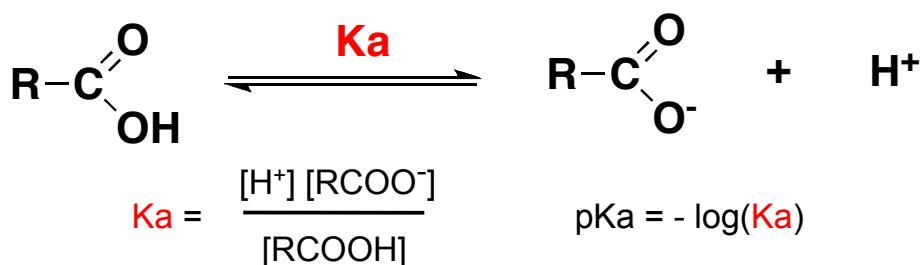


groupes à effet +I (électro-donneur) :

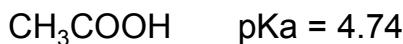


Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

3. Conséquences de l'effet inductif

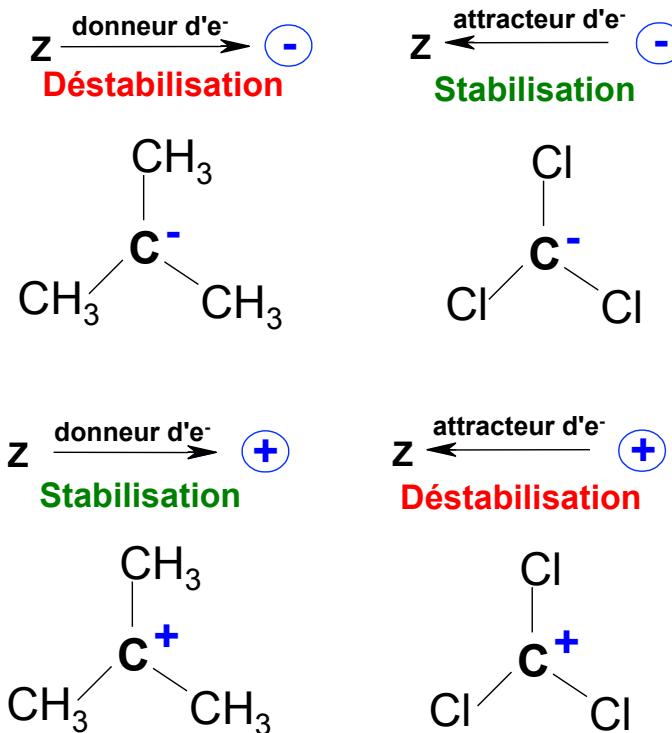


Un effet -I augmente l'acidité , un effet +I diminue l'acidité



Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

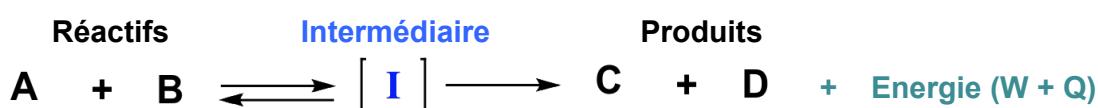
3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge



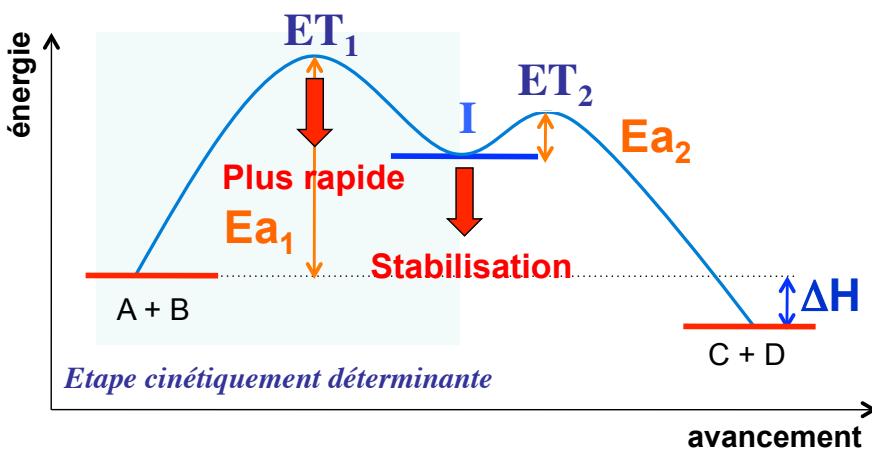
Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge

Réaction multiétape ou complexe



Postulat de Hammond



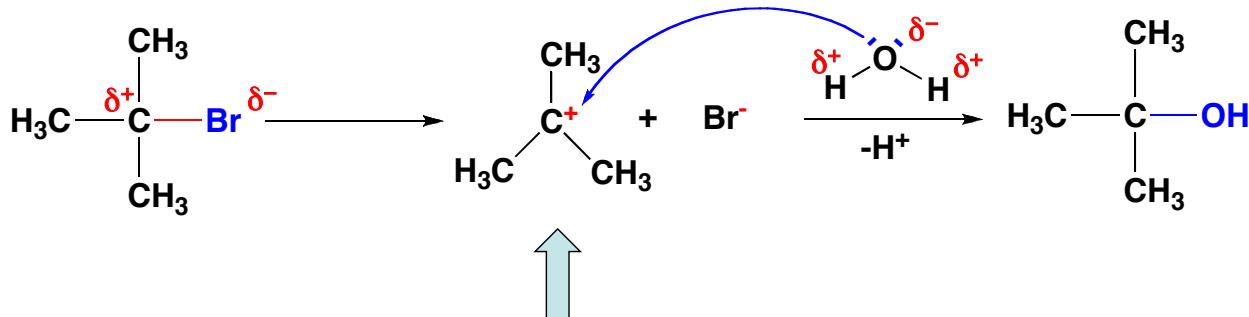
➤ L'intermédiaire réactionnel **I** est une espèce à courte durée de vie qui n'est généralement pas isolée.

➤ **-I** est très sensible à son environnement électronique (effet I et M)

Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge

Exemple de la substitution nucléophile : SN1



Stabilisation du carbocation par 3 effets + I des méthyles

Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

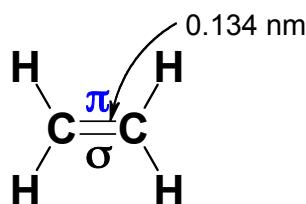
Il existe dans certains cas un effet stabilisant beaucoup **plus fort** que l'effet inductif : **l'effet mésomère***

*Sauf dans le cas des halogènes

Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

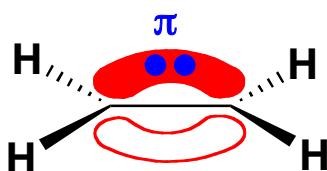
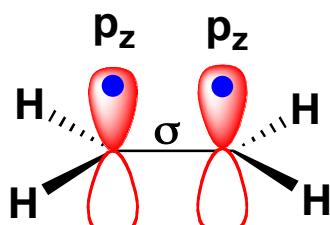
1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

a. Ethylène



Formule de LEWIS

Carbones hybridés sp^2



C-C : 350 kJ/mol

C=C : 610 kJ/mol

Liaisons σ formées par fusion axiale : $sp^2 + sp^2$ (C-C) ou $sp^2 + s$ (C-H)

Liaison π formée par fusion latérale des orbitales p_z non hybridées

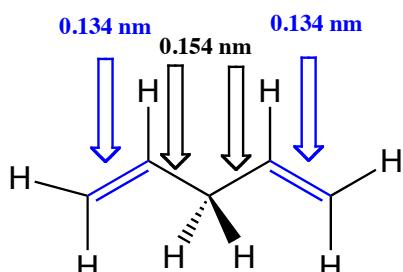
La règle du recouvrement maximum (stabilisation maximum) nécessite que les orbitales p_z soient parallèles

- le squelette σ est plan et rigide
- diastéréoisométrie Z/E

Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

b. Diènes



Penta-1,4-diène

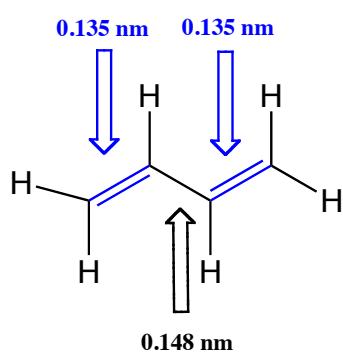
Les liaisons doubles et simples ne sont pas alternées

⇒ Les C=C sont **indépendantes**

Buta-1,3-diène

Les liaisons doubles et simples sont alternées

⇒ Les C=C sont "**conjuguées**"



Conclusion

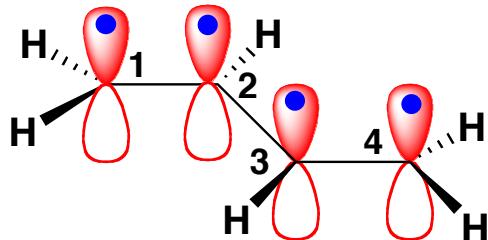
⇒ La représentation de LEWIS est insuffisante

⇒ **Mésomérie**

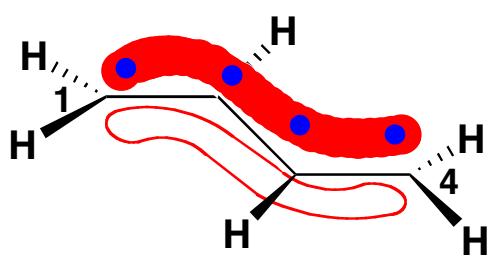
Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

c. Buta-1,3-diène



Orbitales moléculaires π délocalisées
(conjugaison)



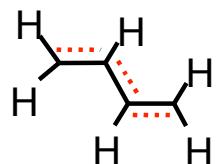
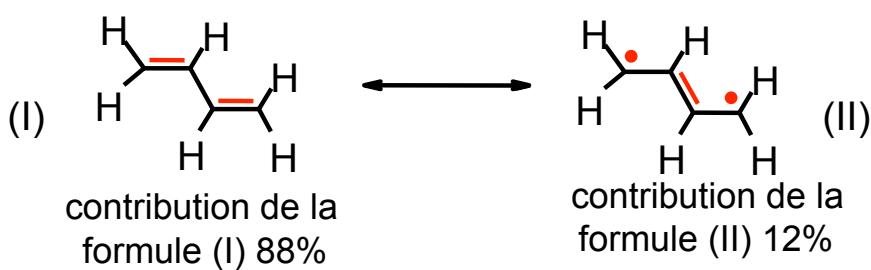
Conséquences :

- le diène est plus stable
- le squelette σ est plan et rigide car les axes des orbitales p_z sont parallèles (recouvrement maximum)

Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

2. Méthode de la mésomérie

- On décrit un composé conjugué par une série de formules limites (type Lewis) où l'on fait apparaître explicitement les électrons σ , π et n .
- Chaque formule limite a un certain poids dans la description de la formule réelle, représentée par l'**hybride de résonance**

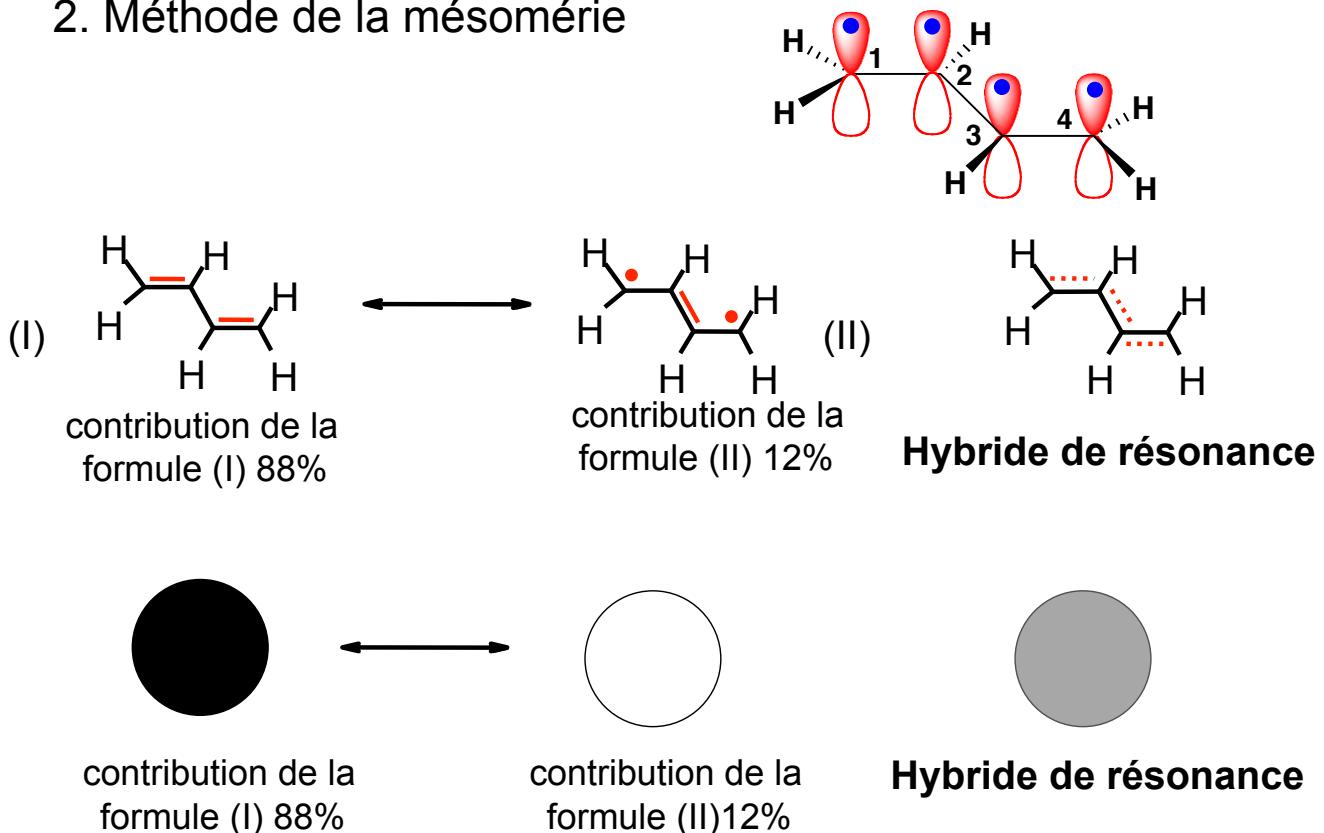


Hybride de résonance

La formule réelle décrite par l'**hybride de résonance** est plus stable que la formule limite (I) de **14.6 kJ/mol**, ce qui est dû à la conjugaison

Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

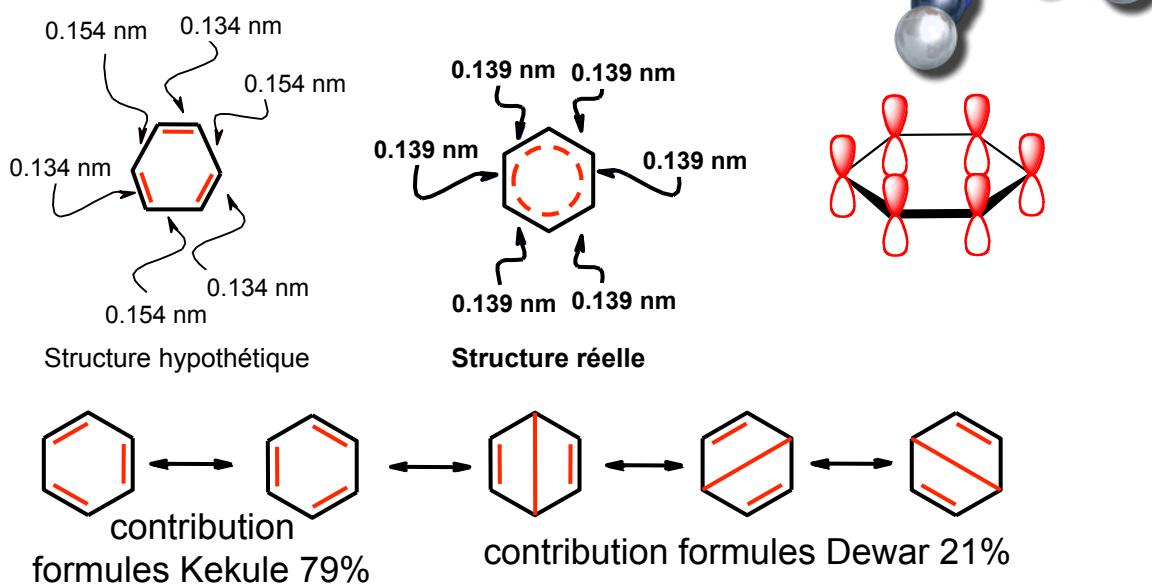
2. Méthode de la mésomérie



Chapitre 3 : effets mésomères

3. Aromaticité

a. benzène



En plus de l'énergie de stabilisation due à la conjugaison de trois doubles liaisons (**30 kJ/mol**), le benzène bénéficie de la stabilisation due à l'aromaticité : **122 kJ/mol**.

L'énergie de conjugaison totale du benzène est donc : **152 kJ/mol**

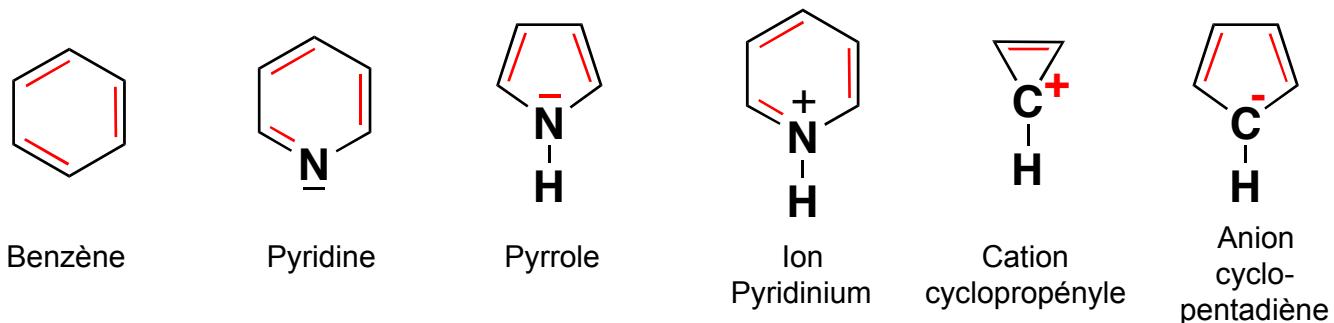
Chapitre 3 : effets mésomères

3. Aromaticité

b. généralisation

Pour qu'un système soit aromatique, il faut :

- qu'il soit cyclique, plan, avec conjugaison cyclique
- que chaque atome du cycle soit un centre π (plan, hybridé sp^2 , avec une orbitale p_z perpendiculaire)
- qu'il ait un nombre d'électrons π ou n conjugués répondant à la **règle de Hückel** : $N = 4n + 2$ (n : nombre entier = 0, 1, 2, ...)



Chapitre 3 : effets mésomères

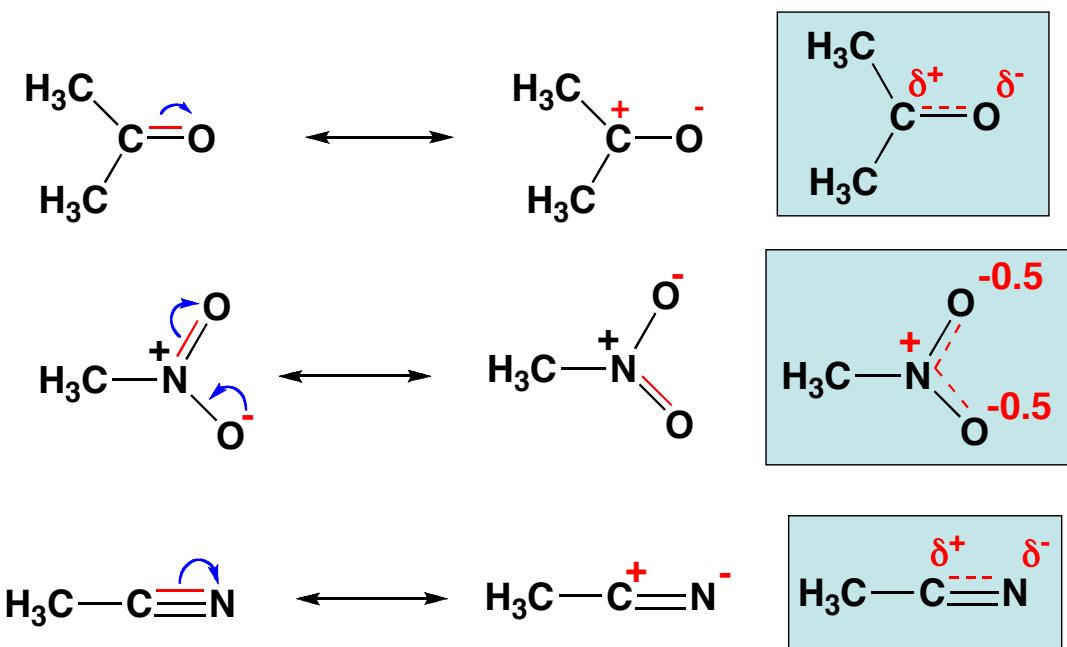
4. Formules limites

1. Le squelette σ est conservé, (il doit être plan pour que la conjugaison soit maximale).
2. On déplace les électrons π et n (à caractère π). Si leur nombre est pair : on les déplace par paires. Si leur nombre est impair (radicaux) : on les déplace un par un. (et).
3. La **règle de l'octet** doit toujours être respectée pour les éléments de la 2^{ème} période et le plus souvent pour ceux de la 3^{ème}, lorsqu'ils sont liés au carbone.
4. On conserve l'appariement des électrons.
5. Le système est d'autant plus stabilisé que l'on peut écrire davantage de formules limites significatives de même énergie ou d'énergie proche.
6. La formule limite entièrement covalente (de LEWIS) a plus de poids que les formules limites ioniques.
7. Parmi les formules limites ioniques, celle qui présente la plus grande séparation de charges contribue le plus.
8. Le poids d'une F. L. ionique est supérieur si les charges portées par les atomes sont en accord avec leur électronégativité.
9. L'énergie de conjugaison est la plus grande lorsque toutes les F. L. d'une molécule ou d'un ion sont équivalentes.
10. Les F. L. comportant plus de 2 charges formelles sont négligeables et ce, d'autant plus que les charges sont proches

Chapitre 3 : effets mésomères

4. Formules limites

a. Systèmes simples : hétéroatomes multiplement liés



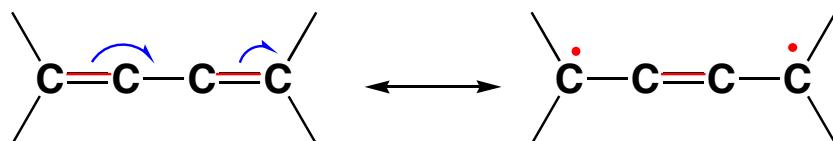
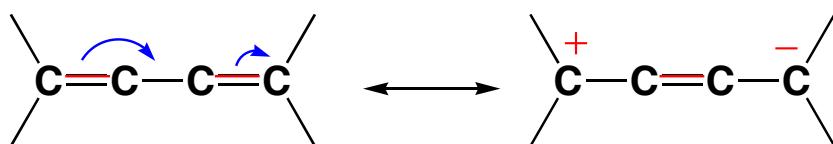
Hybrides de résonance

Chapitre 3 : effets mésomères

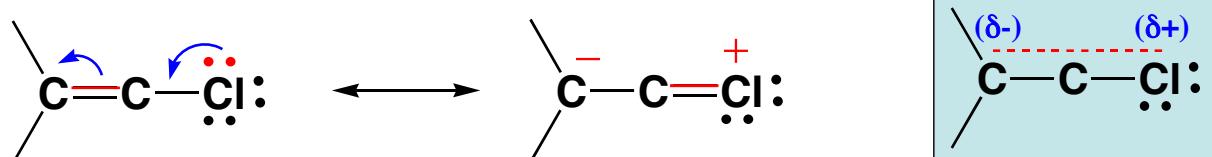
4. Formules limites

b. Systèmes conjugués

1-Systèmes $\pi-\sigma-\pi$



2-Systèmes $\pi-\sigma-n$

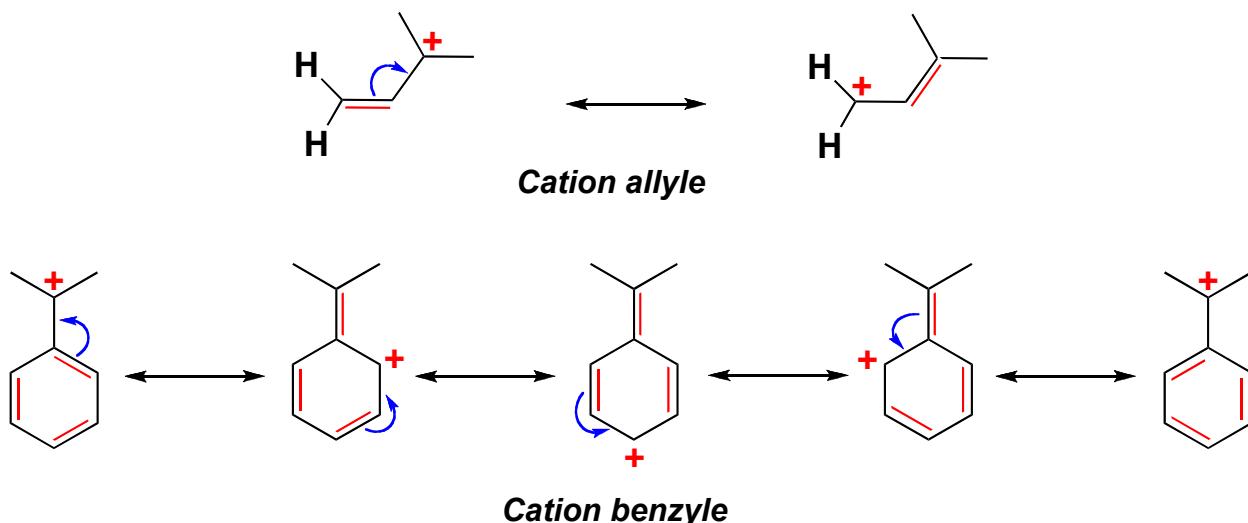


Chapitre 3 : effets mésomères

4. Formules limites

b. Systèmes conjugués

3-Systèmes π - σ -lacune électronique

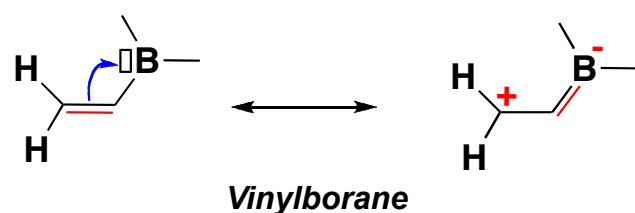


Chapitre 3 : effets mésomères

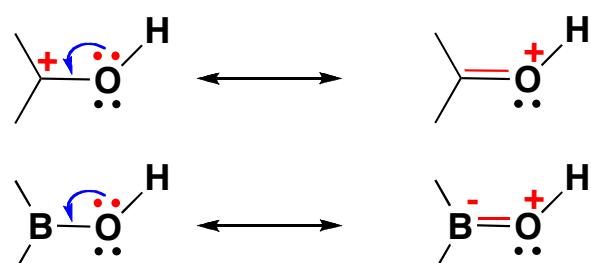
4. Formules limites

b. Systèmes conjugués

3-Systèmes π - σ -lacune électronique



4-Systèmes n - σ -lacune électronique

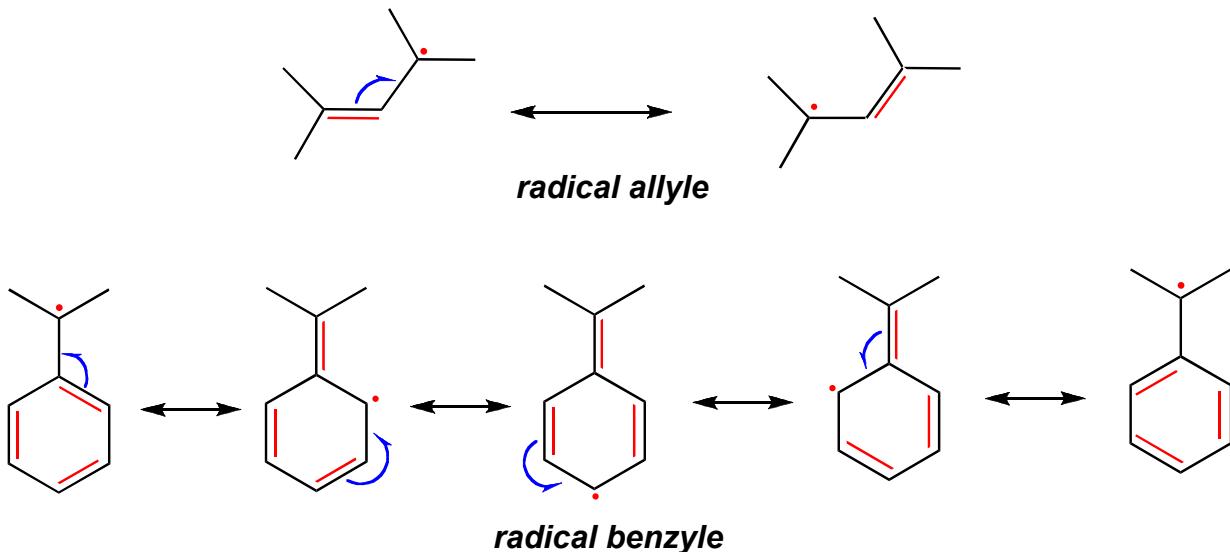


Chapitre 3 : effets mésomères

4. Formules limites

b. Systèmes conjugués

3-Systèmes π - σ -électron impair



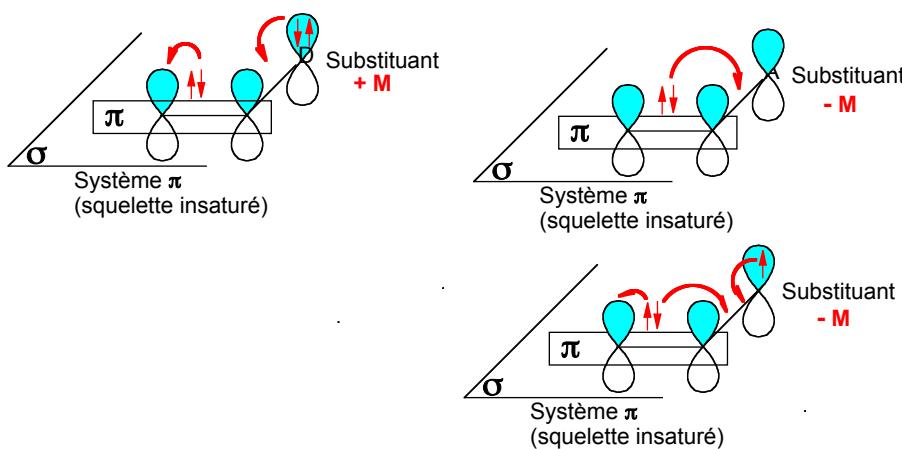
Chapitre 3 : effets mésomères

5. Substituants à effet mésomère

a. Définition

Un substituant à effet mésomère accroît le nombre de centres π d'un système conjugué : il étend la conjugaison

- Substituants à effet Mésomère +M : ⇒ **Donneurs** d 'électrons π ou n
- Substituants à effet Mésomère -M : ⇒ **Accepteurs** d 'électrons π ou n

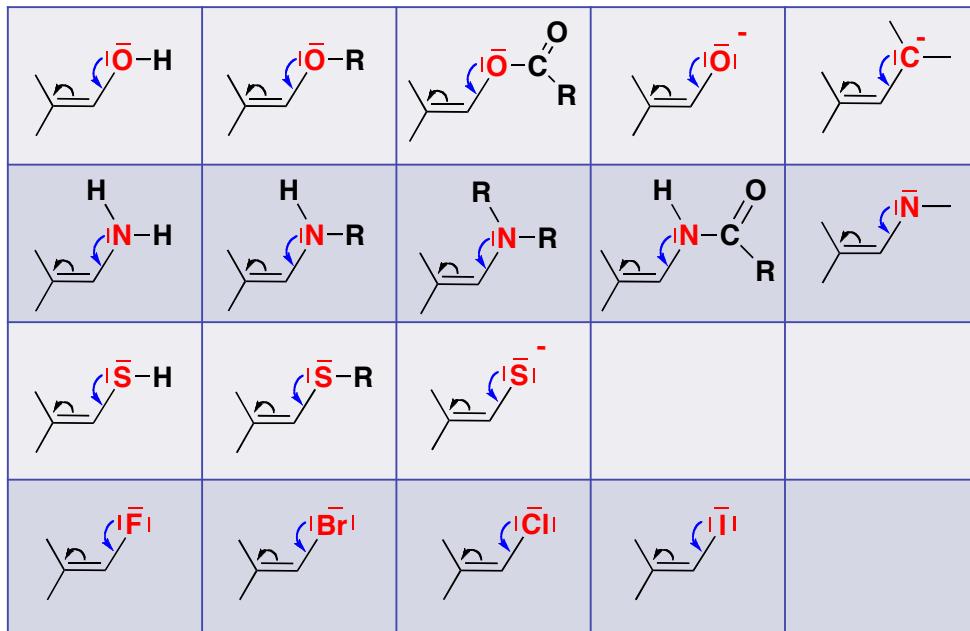


Chapitre 3 : effets mésomères

5. Substituants à effet mésomère

b. Substituants à effet mésomère +M

Hétéroatomes et anions simplement liés

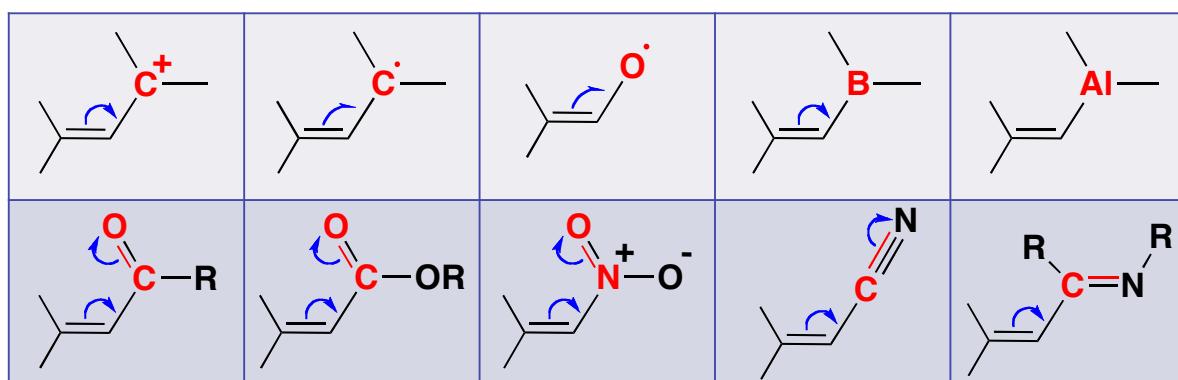


Chapitre 3 : effets mésomères

5. Substituants à effet mésomère

c. Substituants à effet mésomère -M

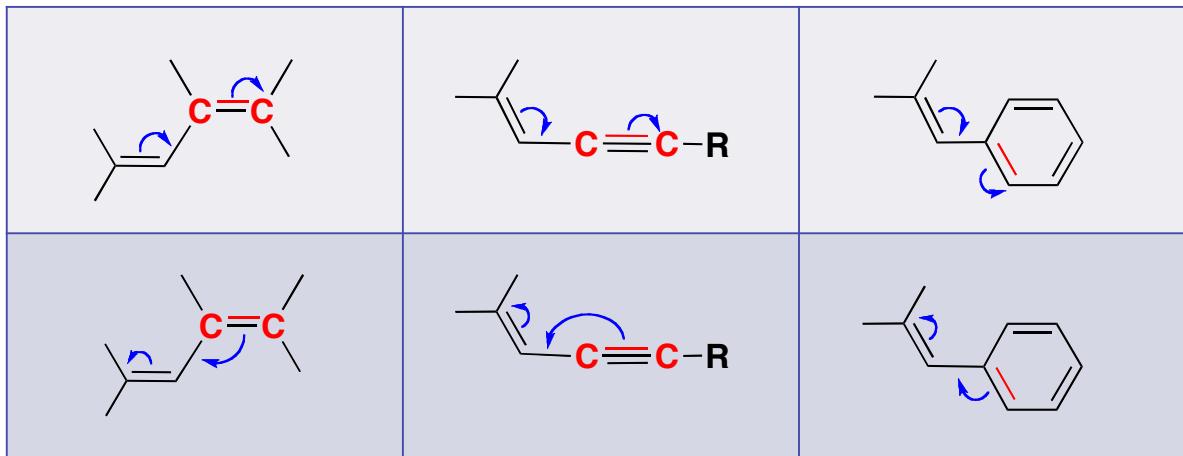
Cations, radicaux et hétéroatomes multiplement liés



Chapitre 3 : effets mésomères

5. Substituants à effet mésomère

d. Substituants indifférents à effets mésomères **+M** ou **-M**

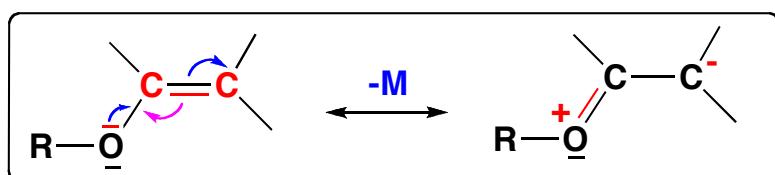


Chapitre 3 : effets mésomères

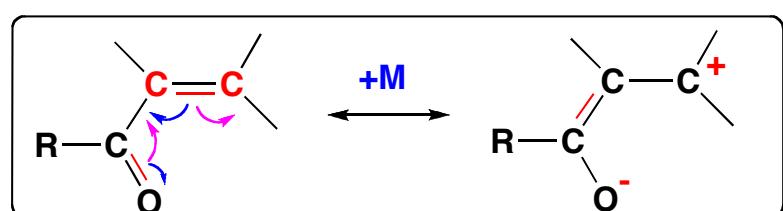
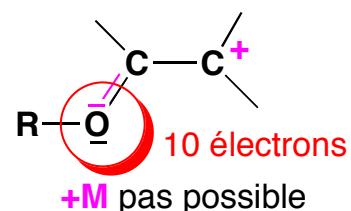
5. Substituants à effet mésomère

c. Substituants indifférents

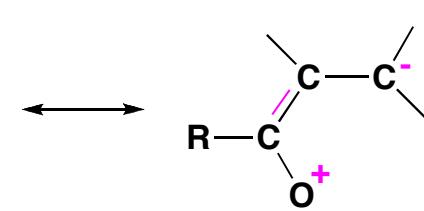
La double liaison est-elle
+M ou **-M** ?



Polarisation contraire à la plus grande électronégativité de O
(pas le choix)



polarisation en accord avec les électronégativités de C et O



-M possible mais moins important

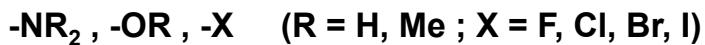
Chapitre 4 : effets électroniques (I et M)

Les propriétés physiques et chimiques des molécules réelles dépendent en fait de la résultante des 2 effets électroniques

- Substituants à effet I et M de même signe : ⇒ ils s'ajoutent



- ## ➤ Substituants à effet - I et + M en compétition :

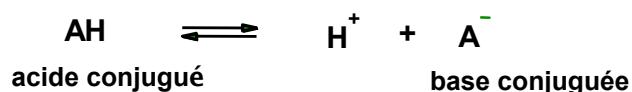


En général : $+M > -I$ sauf pour les halogènes $-I > +M$

Chapitre 4 : effets électroniques (I et M)

1. Propriétés acido-basiques

On considère très souvent en chimie organique l'acidité selon Bronsted. Un acide fort donnera une base conjuguée faible et inversement



Acide/base	pKa
HCl/Cl ⁻	- 7
H ₃ O ⁺	0
RCOOH/RCOO ⁻	4 à 5
H ₂ S/HS ⁻	7
ArSH/ArS ⁻	8
NH ₄ /NH ₃	8.2
ArOH/ArO ⁻	9 à 11

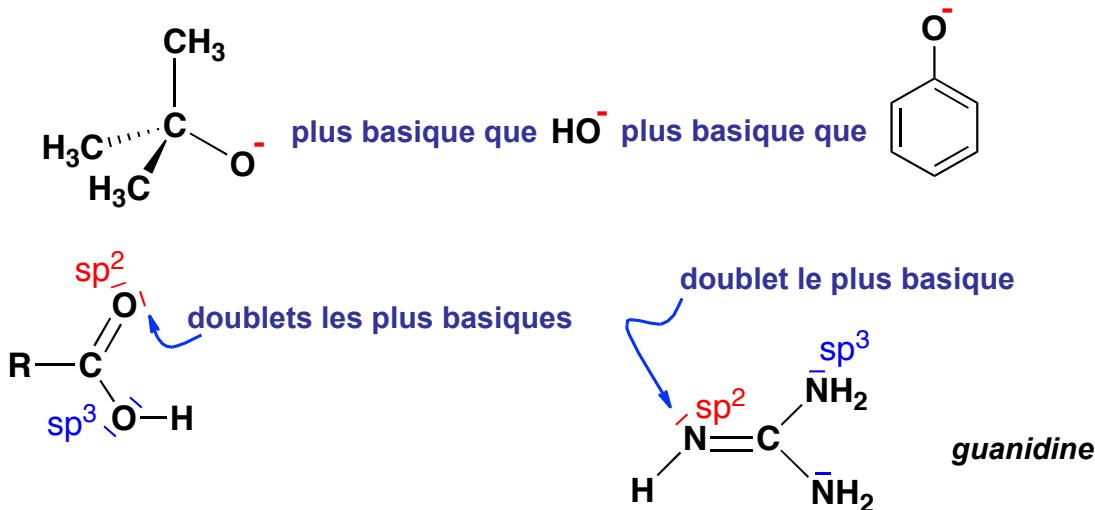
Acide/base	pKa
RSH/RS ⁻	12
H ₂ O/OH ⁻	14
ROH/RO ⁻	17 à 20
ArNH ₂ /ArNH ⁻	25
NH ₃ /NH ₂ ⁻	33
H ₂ /H ⁻	35
CH ₄ /CH ₃ ⁻	40

- *pKa élevé: base forte, acide conjugué faible*
 - *pKa faible: base faible, acide conjugué fort*

Chapitre 4 : effets électroniques (I et M)

1. Propriétés acido-basiques

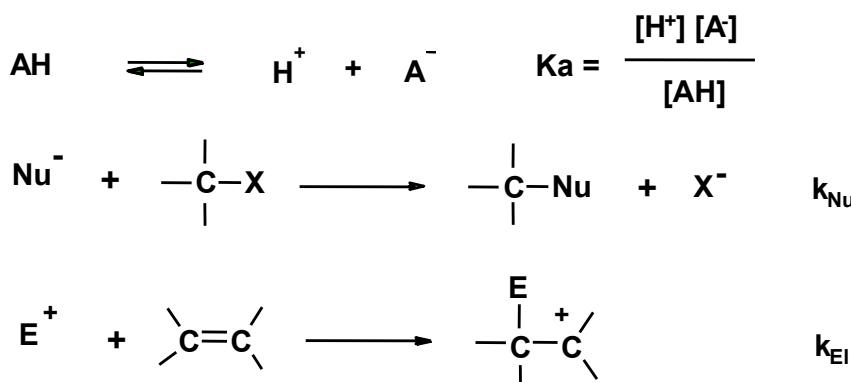
- La force relative des acides et des bases peut être appréhendée par les effets inductifs et mésomères.
- Plus la charge négative est localisée, plus la base est forte et inversement
- Plus la vacance positive est localisée, plus l'acide est fort et inversement



Chapitre 4 : effets électroniques (I et M)

2. Réactifs électrophiles et nucléophiles

Force des réactifs électrophiles et nucléophiles



- Il y a parallélisme entre pouvoir électrophile (nucléophile) et acidité (basicité)
- Un nucléophile est d'autant plus fort que sa charge est localisée
- Les 4 facteurs qui contribuent à la force d'un nucléophile (électrophile) sont :

la charge, l'électronégativité, les interactions stériques et la nature du solvant

Chapitre 4 : effets électroniques (I et M)

2. Réactifs électrophiles et nucléophiles

Force des réactifs électrophiles et nucléophiles

- Un nucléophile chargé est plus fort que son acide conjugué
- Pour une même période de la classification, le pouvoir nucléophile varie comme la basicité ($\text{R}_3\text{C}^- > \text{R}_3\text{N}^- > \text{RO}^-$)
- Le pouvoir nucléophile est sensible à l'effet stérique:

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ est plus basique que CH_3O^-

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ est beaucoup moins nucléophile que CH_3O^-

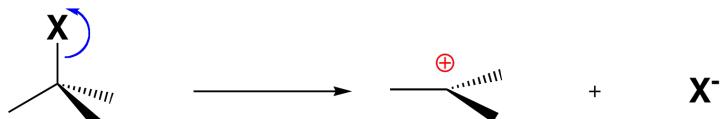
$((\text{CH}_3)_2\text{CH})_2\text{N}^-$ (LDA) est basique mais pas nucléophile

Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

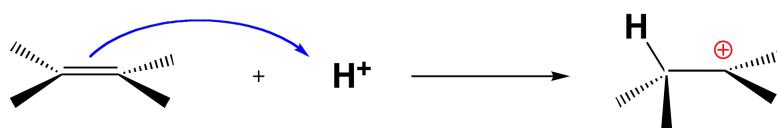
3. Les carbocations

a. Formation

- rupture hétérolytique d'une liaison C-X

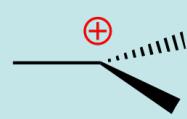


- Protonation d'une double liaison



Structure

Les carbocations sont en général plan

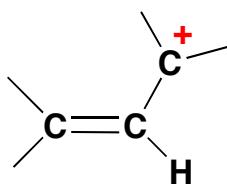
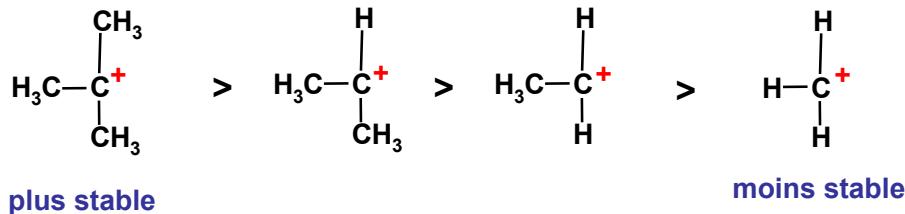


Hybridation sp^2

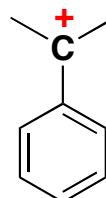
Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

3. Les carbocations

b. Stabilité relative



Carbocation allylique



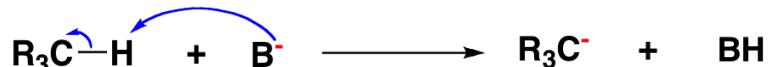
Carbocation benzyllique

Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

3. Les carbanions

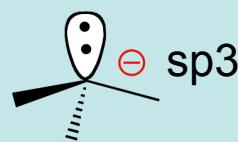
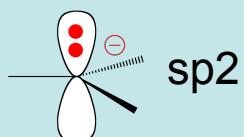
a. Formation

➤ Action d'une base sur un hydrogène acide d'une liaison C-H



Structure

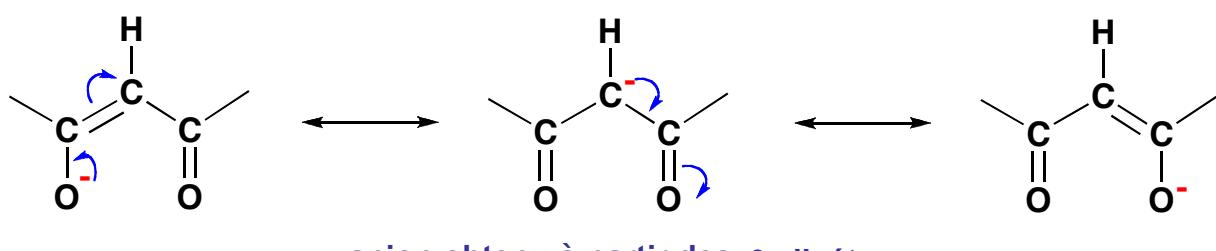
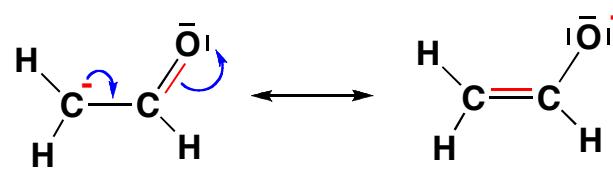
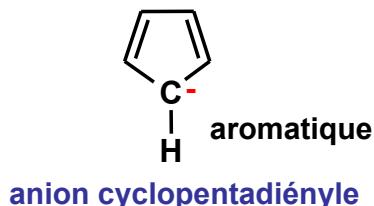
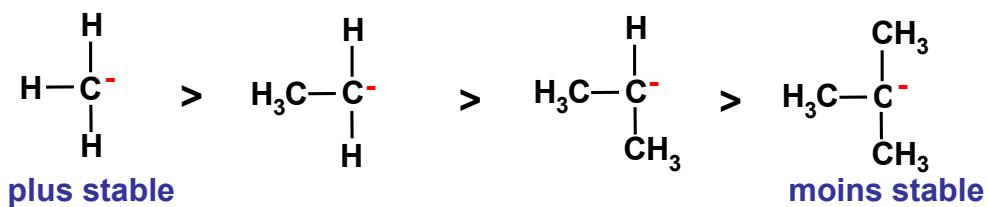
Les carbanions sont en général hybridés sp³
mais ils peuvent s'hybrider sp² si ils sont conjugués



Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

3. Les carbanions

b. Stabilité



Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

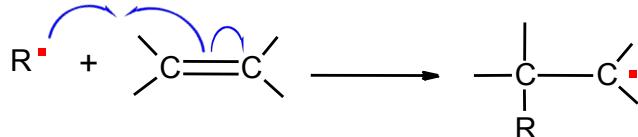
3. Les carboradicals (radicaux)

a. Formation

➤ Dissociation homolytique de la liaison C-X

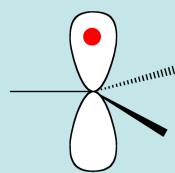


➤ Addition d'un radical sur la double liaison



Structure

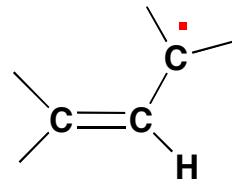
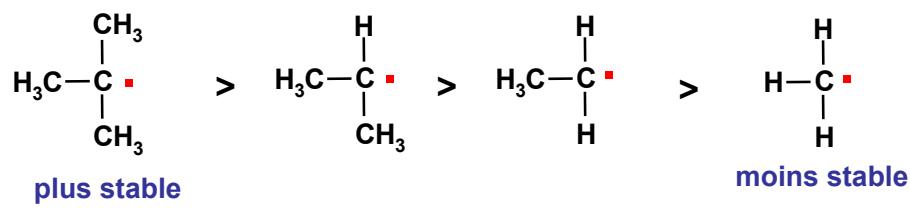
Les radicaux sont en général hybridés sp₂ mais une hybridation sp₃ est aussi possible



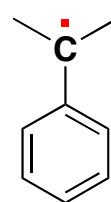
Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

3. Les carboradicals (radicaux)

b. Stabilité



Radical allylique



Radical benzylique

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
Enantiomérie
Diastéréoisomérie

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)

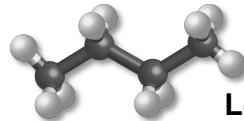
Réactivité :

- 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 tétrahédrique (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	CH₄	méth-	méthane	CH ₄
2	C₂H₆	éth-	éthane	CH ₃ -CH ₃
3	C₃H₈	prop-	propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
4	C₄H₁₀	but-	butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
5	C₅H₁₂	pent-	pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃
6	C₆H₁₄	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
				H—Br	366	S—S	266
Si—H	323					I—Cl	208
Si—Si	226	H—I	299			I—Br	175
Si—C	301					I—I	151
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

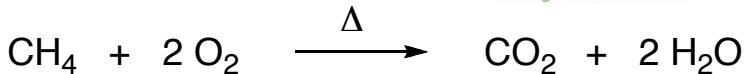
Cette réaction radicalaire est largement exploitée pour produire de l'énergie



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 ($4 \times 463 \text{ kJ/mol}$)

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

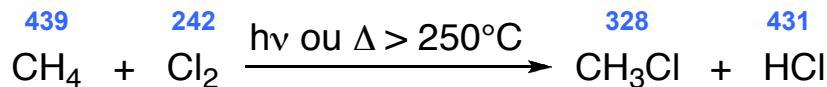
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

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 :

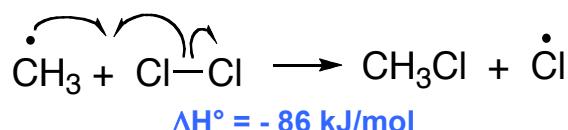
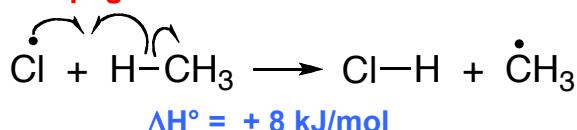


Mécanisme : radicalaire en chaîne (initiation, propagation, terminaison)

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



Propagation : réactions auto-entretenues



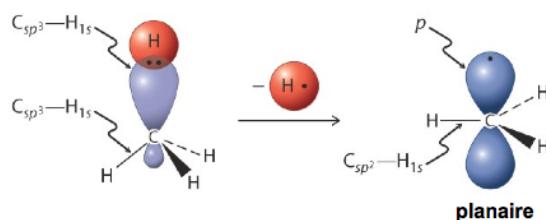
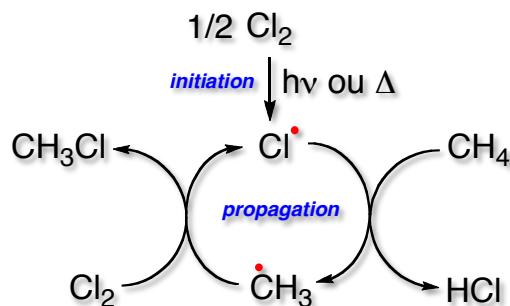
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

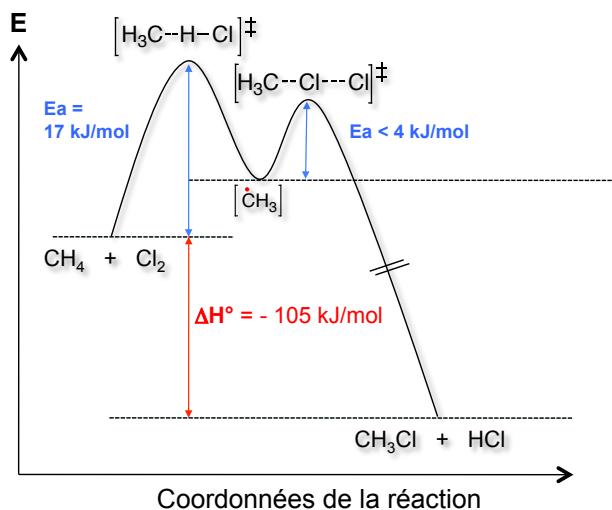
2. 2. Halogénéation

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

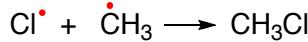
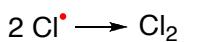
Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

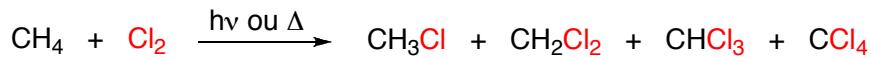
Cas de la chloration du méthane :

terminaison : couplage de deux radicaux



- Polysubstitution (sélectivité)

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	
$\cdot\text{CH}_3 + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}^\bullet$	-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

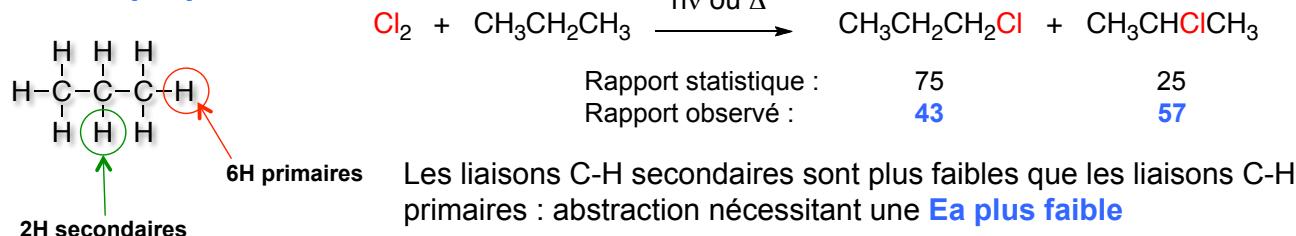
2. Réactivité

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 :



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

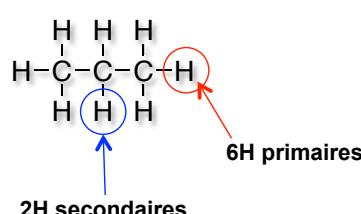
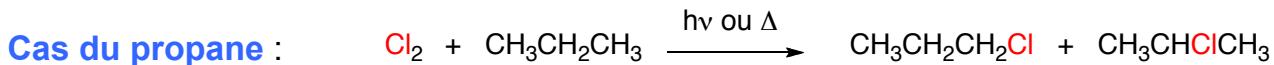
2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

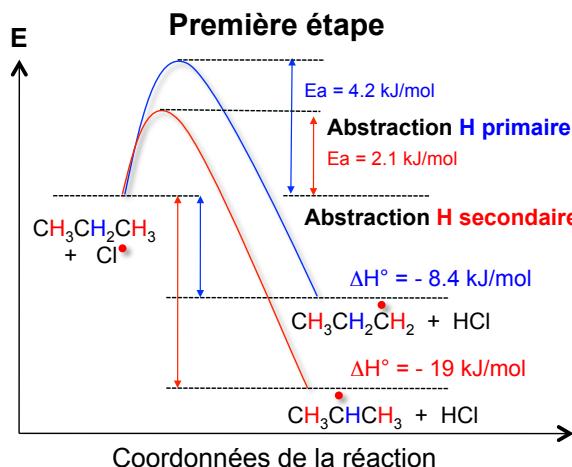
Chloration des alcanes supérieurs

- Chloration des alcanes supérieurs

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



Rapport statistique : 75
Rapport observé : 43

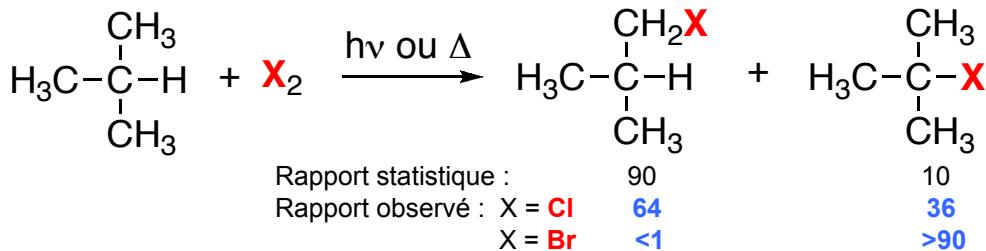


Chapitre 1 : Chimie des alcanes

2. Réactivité

2. 2. Halogénéation

Cas du 2-méthylpropane



Réactivité relative

$$\frac{\text{H tertiaire}}{\text{H primaire}} = \frac{36 / 1}{64 / 9} = 5 \text{ pour Cl}$$

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

Energie de dissociation de C-H

Réactivité relative	RCH_3	R_2CH_2	R_3CH
1	4,4	6,7	$\text{R}_3\text{C}^{\bullet}$

Stabilité du radical

- La bromation radicalaire est beaucoup plus sélective que la chloration

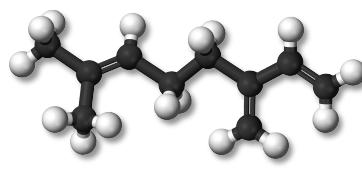
- La chloration radicalaire est peu sélective. Le chlore peut-être remplacé par d'autres sources moins toxiques et corrosives : N-chlorosuccinimide ou le chlorure de sulfuryle

- La fluoration 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.

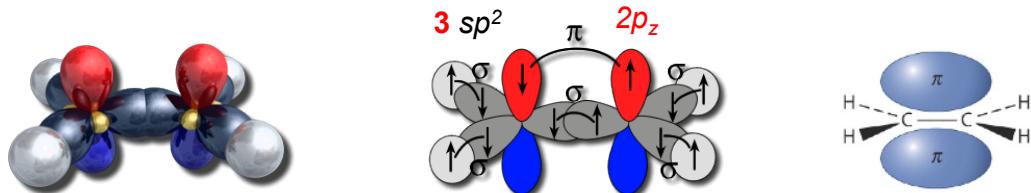


Le myrcène

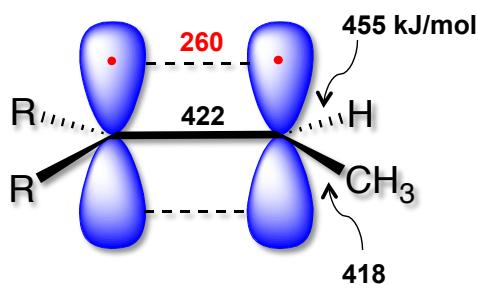
- hydrocarbure insaturé (linéaire, ramifié : C_nH_{2n} ou cyclique : $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)
- gaz, liquide ($4 < n\text{C} < 17$) ou solide
- apolaire, insoluble dans l'eau (densité d'environ 0,7)
- C trigonaux (hybridation sp^2), angle de liaison de 120°
- C-H = 1.07 angström, C-C = 1.54 angström,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

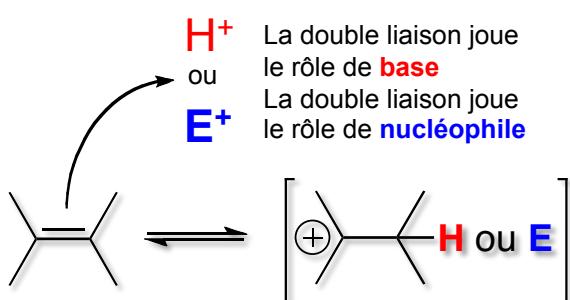
La réactivité des alcènes est caractérisée par des **additions sur la liaison π** qui apporte la plus faible des contributions. Au cours de ces réactions la liaison σ C-C n'est pas coupée.

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

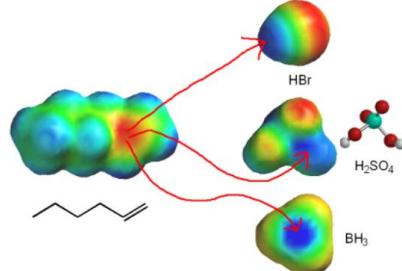
2. Réactivité

2. 1. généralité

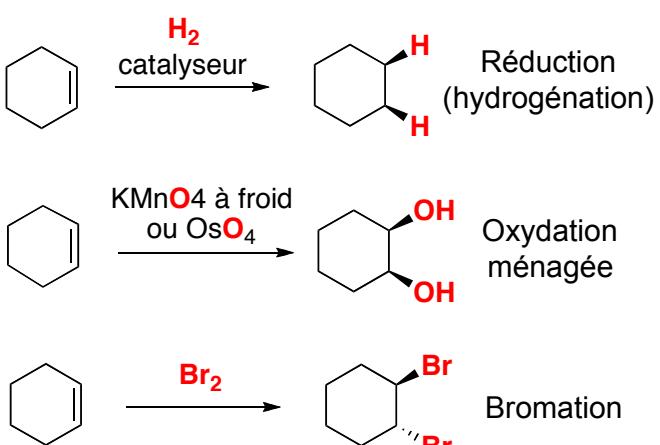
Caractère nucléophile et basique de la double liaison



Réactions : additions électrophiles A_E (addition hydracides, hydration...)



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

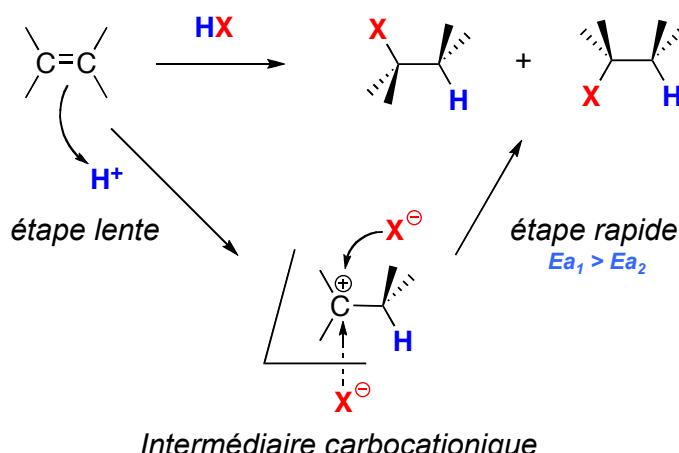
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

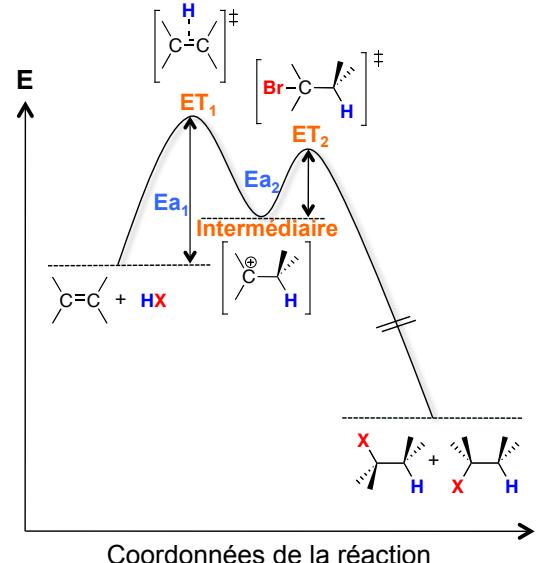
2. 2. Hydrohalogénéation

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



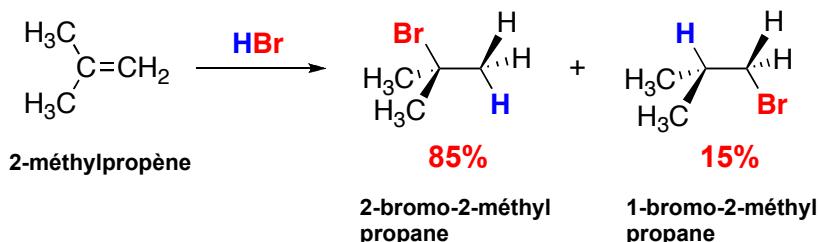
Ordre de réactivité : $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation : conditions ioniques

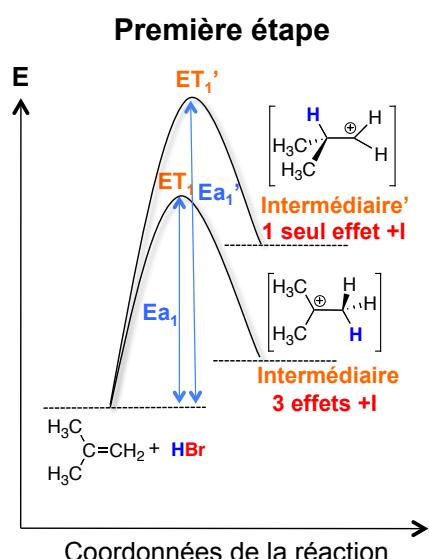
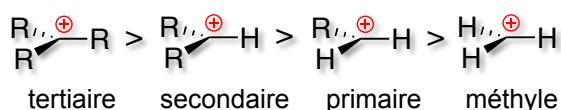


Règle de Markovnikov :
le nucléophile se fixe sur le carbone le plus substitué

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 (Ea_1 diminue)

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



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

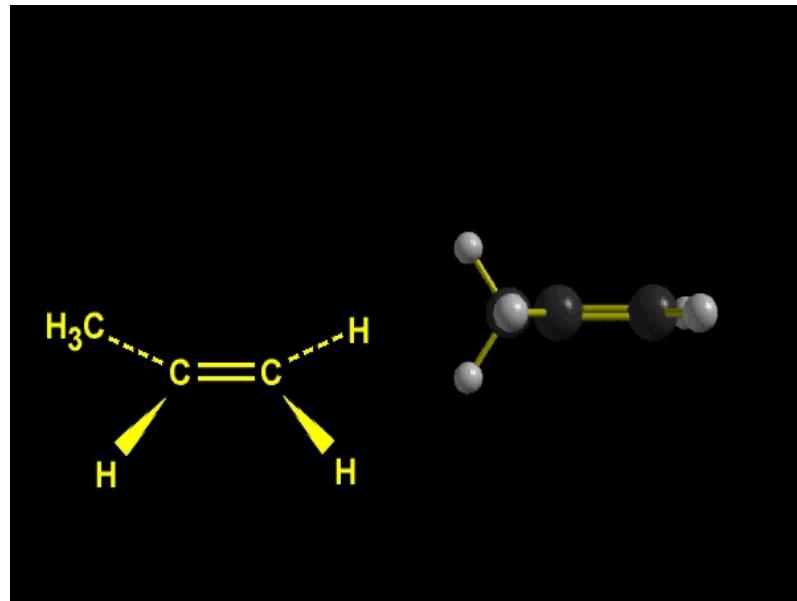
2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

Conditions ioniques : la réaction est **régiosélective**

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

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



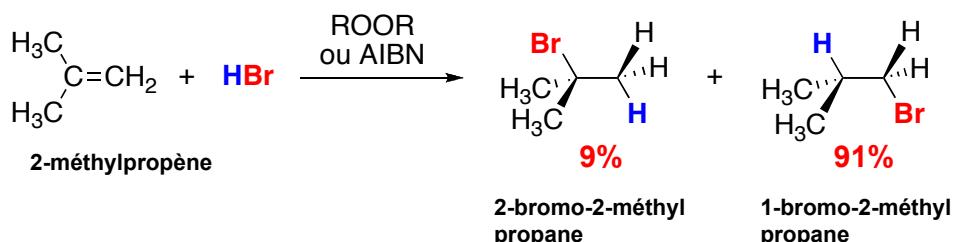
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

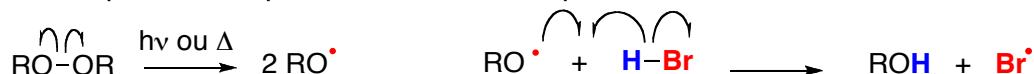
Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

Anti-Markovnikov (effet Karash)

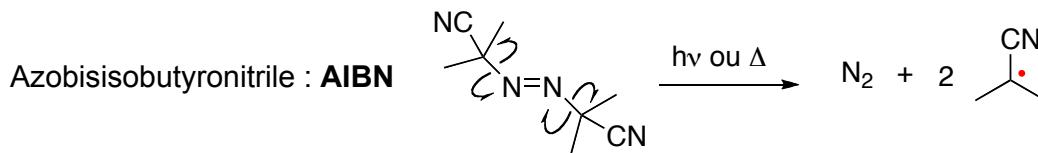


Mécanisme en conditions radicalaires : trois étapes, initiation, propagation, terminaison

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



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



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

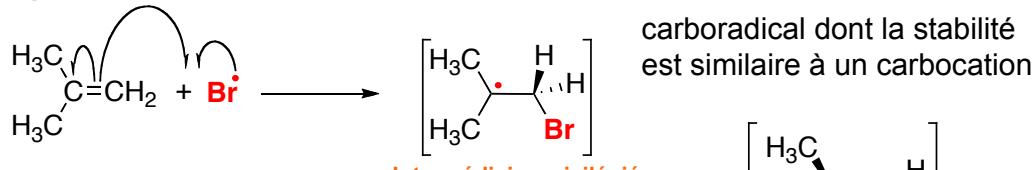
2. 2. Hydrohalogénéation

Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

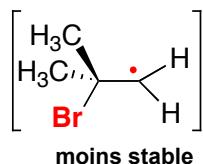
**Anti-Markovnikov
(effet Karash)**

Propagation : réactions auto-entretenues (2 étapes)

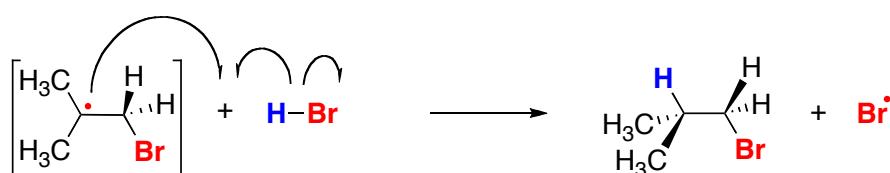
Première étape



L'intermédiaire est stabilisé par 2 effets +I



Deuxième étape



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

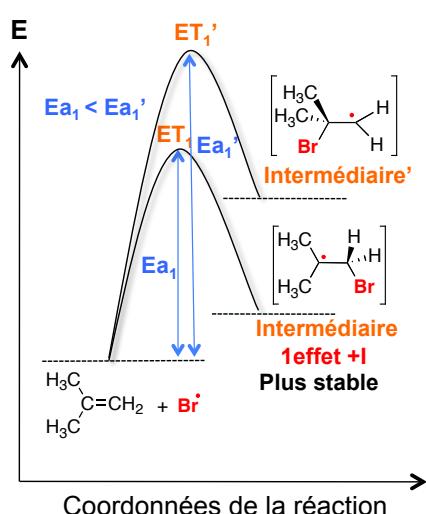
2. Réactivité

2. 2. Hydrohalogénéation

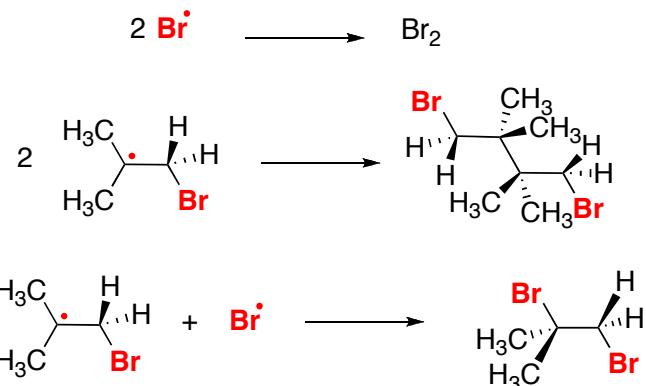
Conditions radicalaires : inversion de la régiosélectivité de la réaction

**Anti-Markovnikov
(effet Karash)**

Première étape



terminaison : couplage de deux radicaux

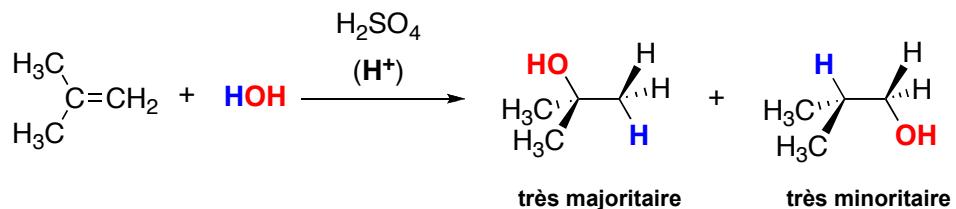


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

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**.



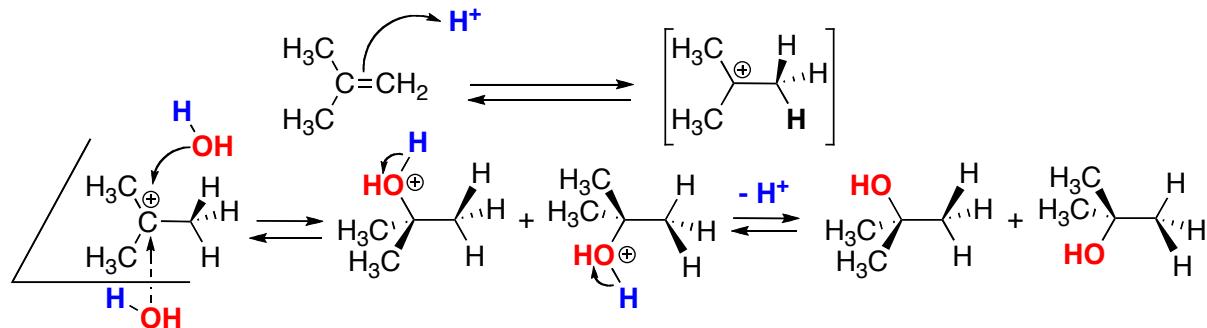
- Cette réaction suit la règle de Markovnikov.

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)



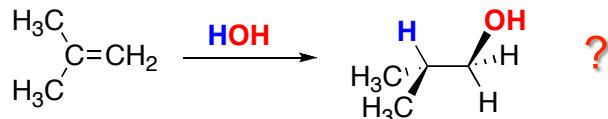
- Réaction régiosélective (addition de type Markovnikov) mais pas stéréosélective
 - Réaction réversible, l'alcool peut redonner l'alcène par élimination
 - Réarrangement du carbocation intermédiaire possible dans certain cas



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

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



Mécanisme :

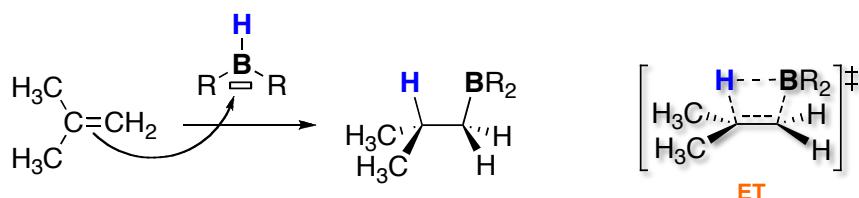
la première réaction est une addition électrophile d'un organoborane R_2BH ($\text{R} = \text{H}$ ou alkyle).

R_2BH est un acide de Lewis possédant une lacune électronique sur l'atome de bore.

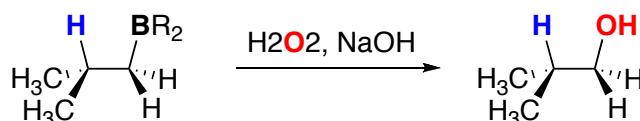
Hydroboration est une réaction concertée qui se fait en une seule étape.

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.

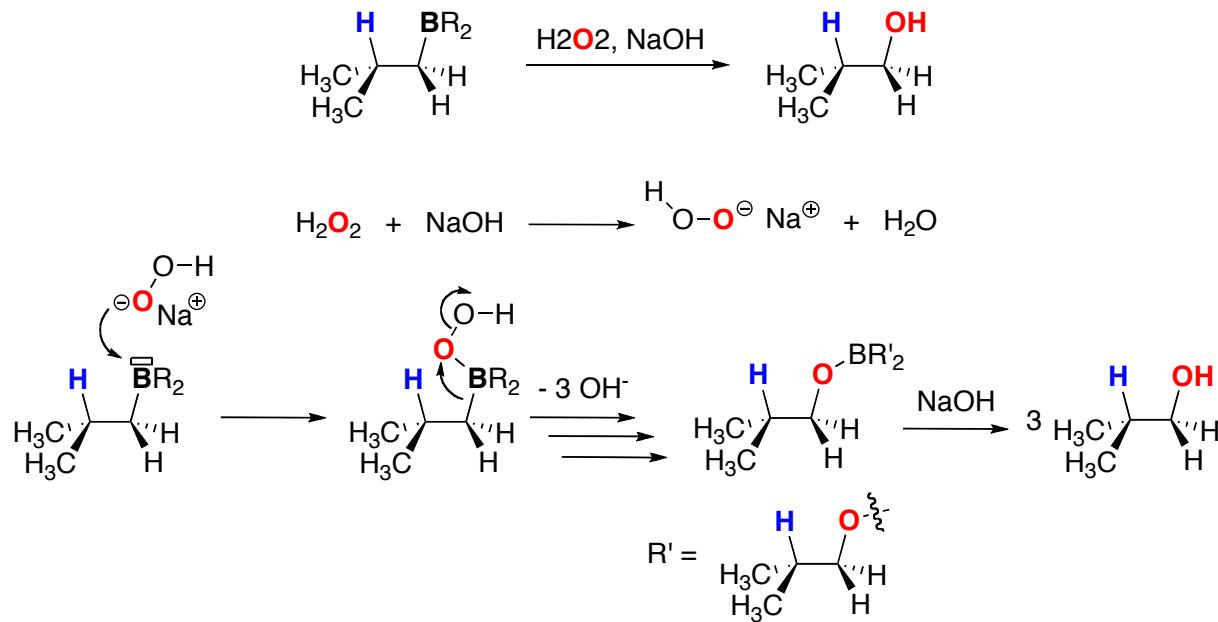


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

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

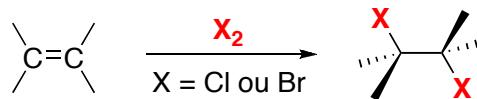
La seconde étape est l'oxydation de l'alkylborane par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en milieu basique pour donner l'alcool.



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

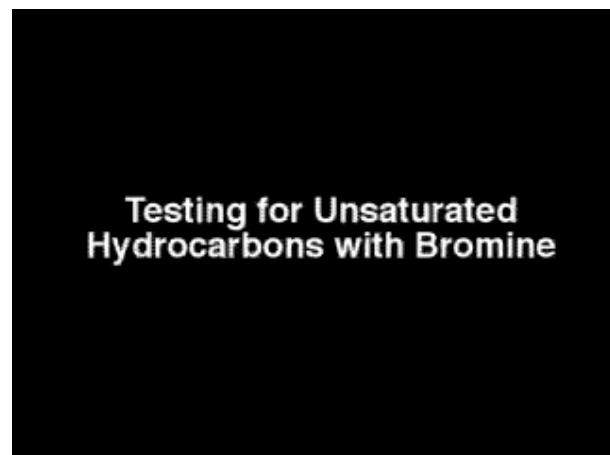
2. Réactivité

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



F_2 : réaction violente

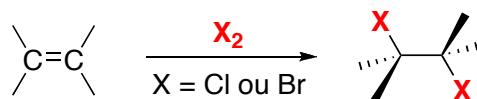
I_2 : thermodynamiquement défavorisée



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

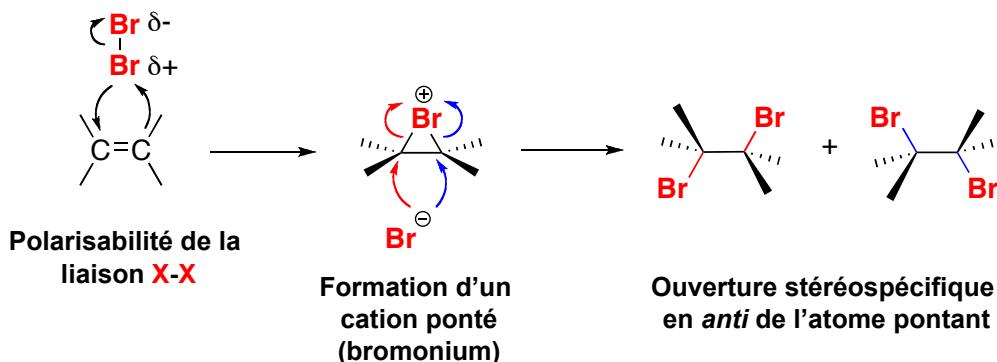
2. 6. Dihalogénéation : une addition ***anti*** (en dessous et au dessus du plan de l'alcène)



F_2 : réaction violente

I_2 : thermodynamiquement défavorisée

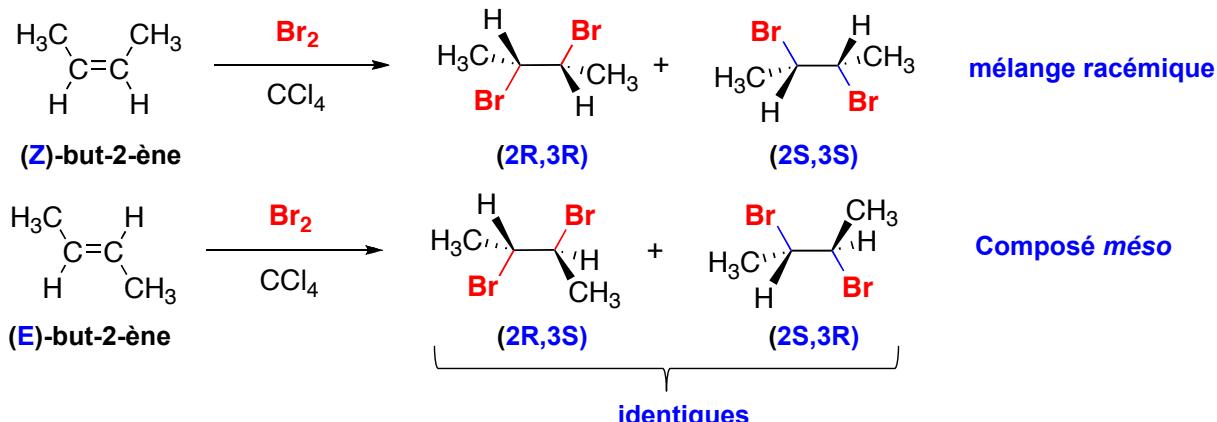
Mécanisme : addition électrophile (composée de deux étapes successives : la formation d'un cation halonium ponté (bromonium ou chloronium) suivie d'une addition nucléophile en ***anti***).
Cette réaction est **stéréospécifique** : dihalogénures vicinaux ***anti***



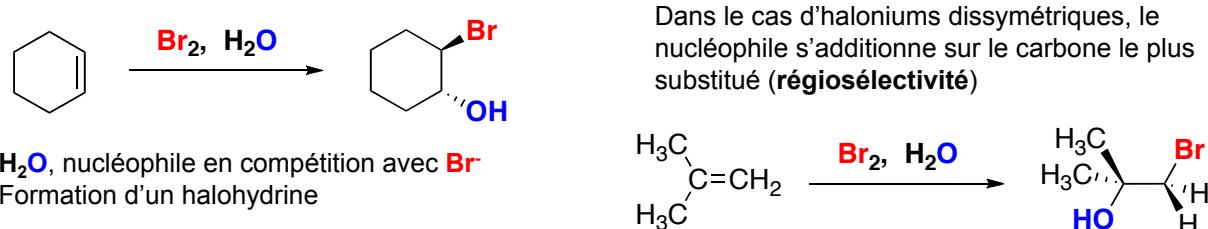
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

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



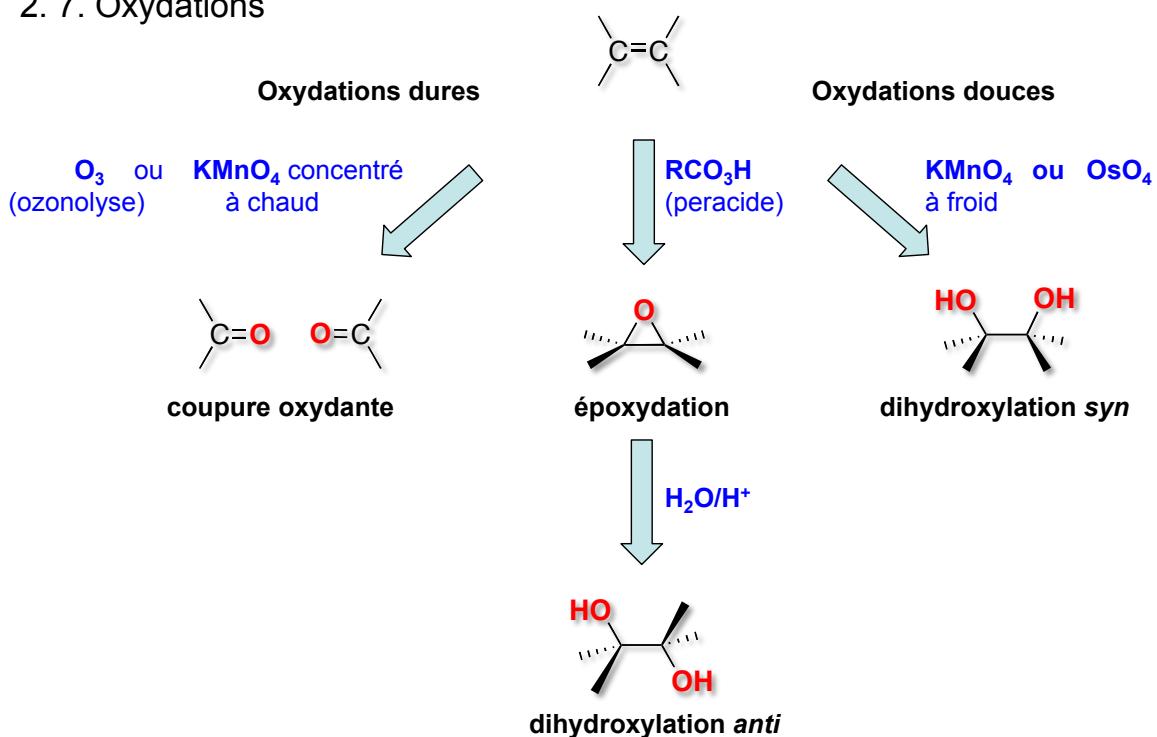
En présence d'autres nucléophiles que X^- , ces derniers peuvent d'additionner sur l'ion halonium



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

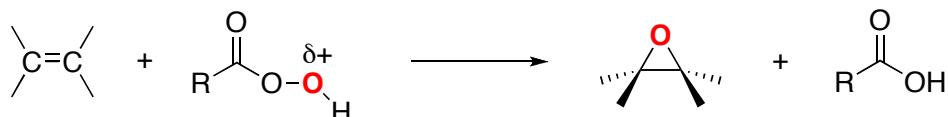
2. 7. Oxydations



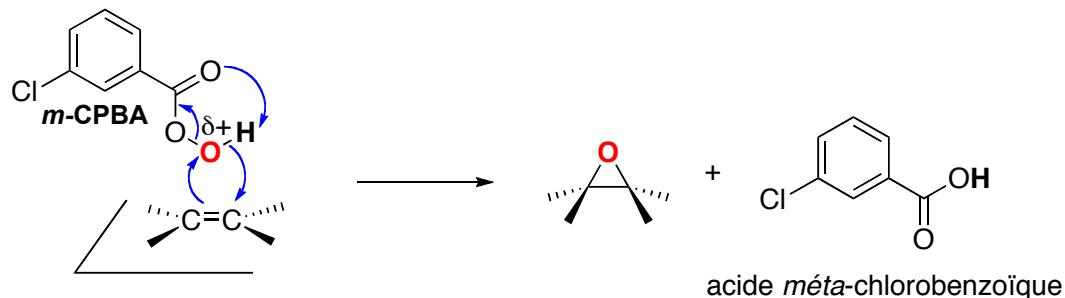
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

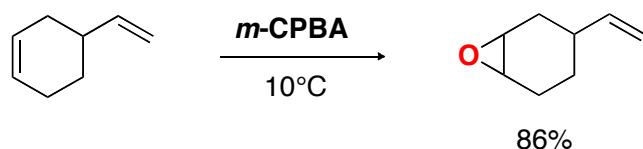
2. 7. Oxydations – a) époxydation



Mécanisme



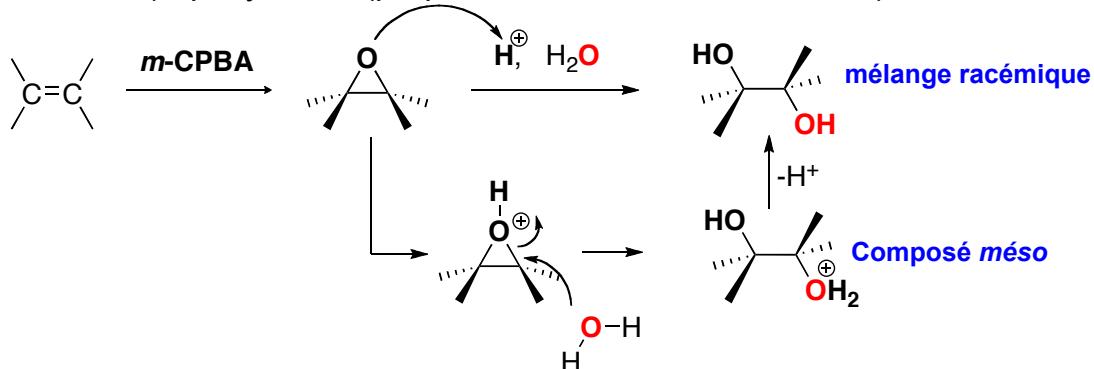
Sélectivité



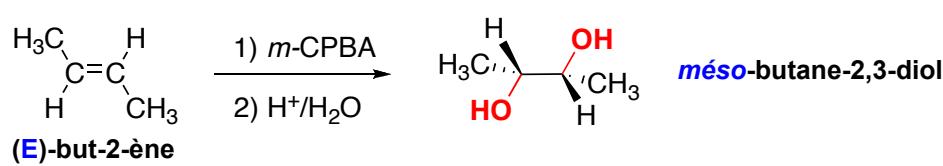
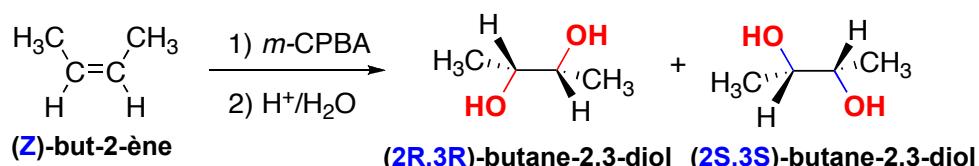
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

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



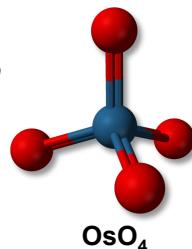
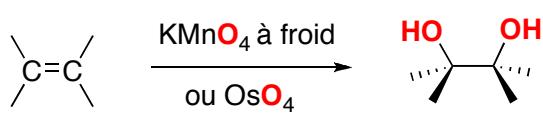
Addition *anti* stéréospécifique



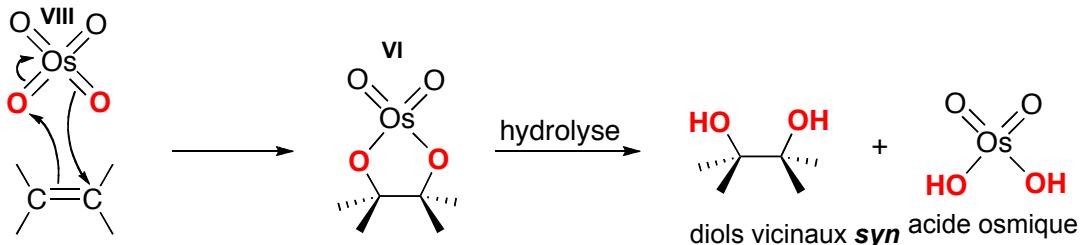
Chapitre 2 : Chimie des alcènes

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 (**KMnO₄**) dilué à froid ou de tétraoxyde d'osmium (**OsO₄**).

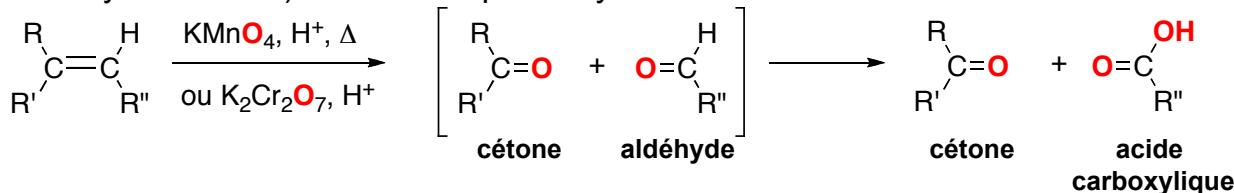


Le tétraoxyde d'osmium **OsO₄** est très efficace dans cette réaction. Etant cher et très毒ique, il est utilisé en quantité catalytique en présence d'un co-oxydant (H_2O_2) capable de ré-oxyder l'acide osmique OsO_4H_2 formé.

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

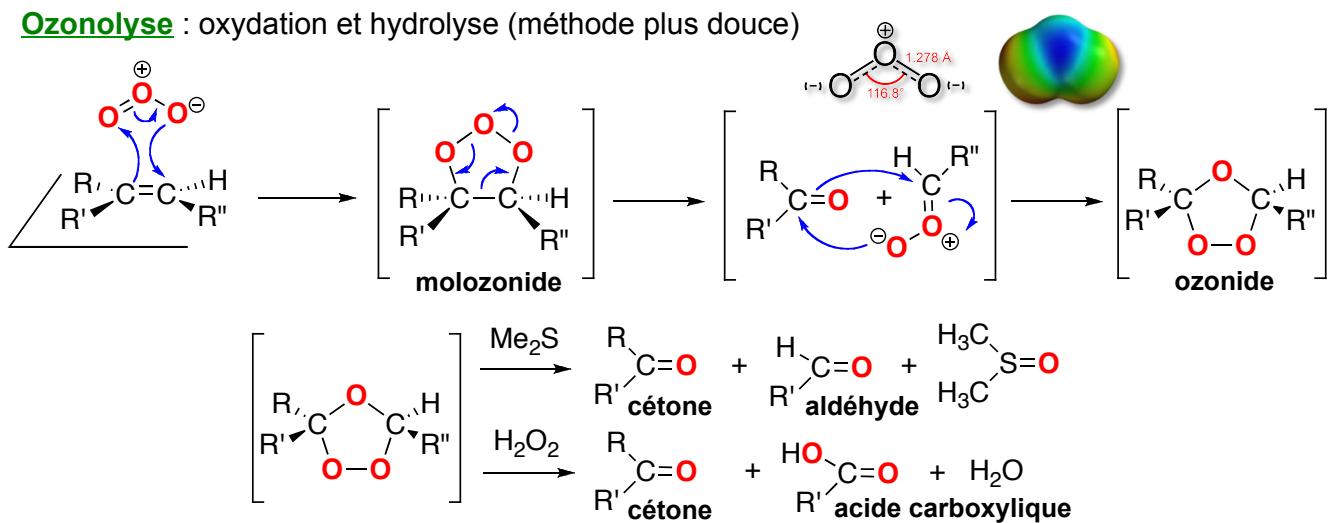
2. Réactivité

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)

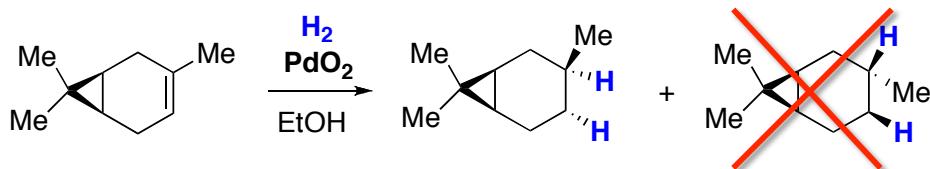
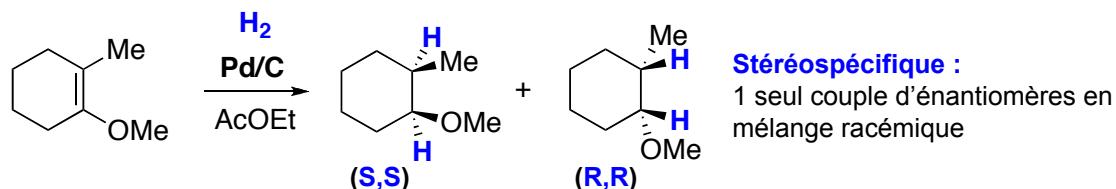
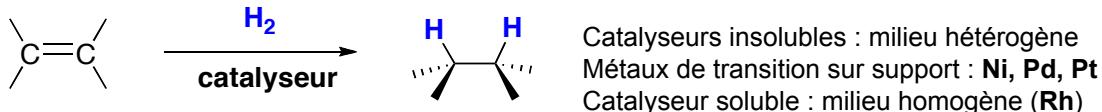


Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 8. Hydrogénéation

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



Stéréosélectif (diastéréosélectif) : 1 seul diastéréoisomère est obtenu

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 8. Hydrogénéation

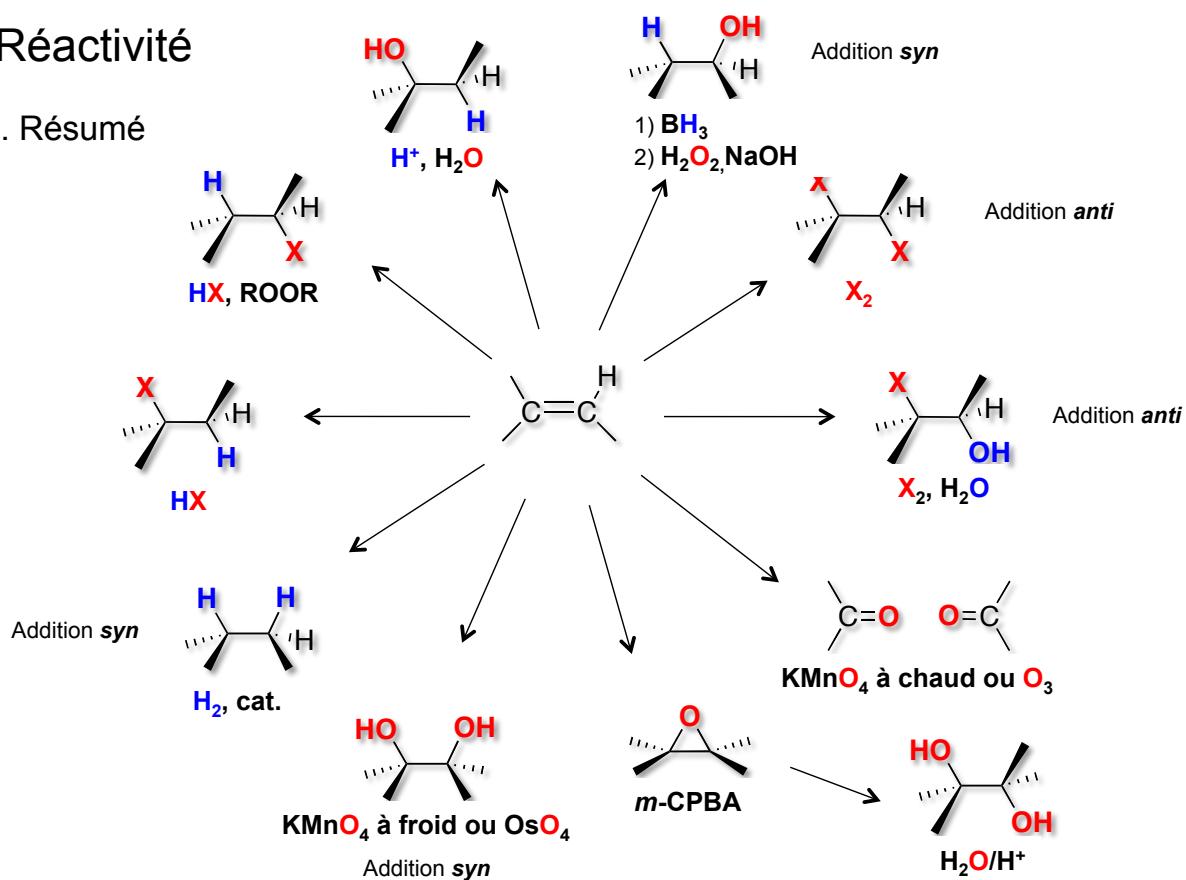
Mécanisme : addition ***syn*** en une seul étape (réaction « concerté » et stéréospécifique)

www.designmate.com

Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

2. 9. Résumé



Chapitre 2 : Chimie des alcènes

2. Réactivité

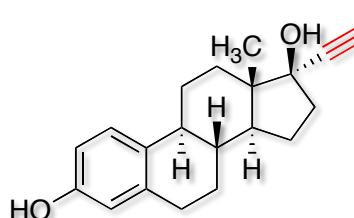
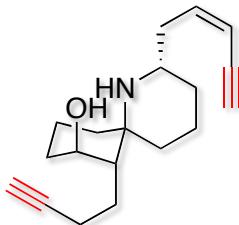
2. 8. Diènes et polyènes

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.



Hystrionicotoxin
(alcaloïde)

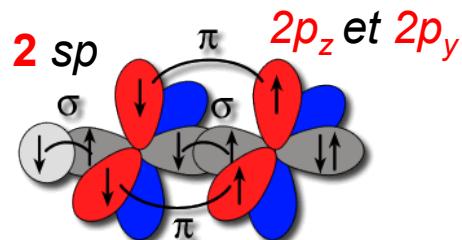
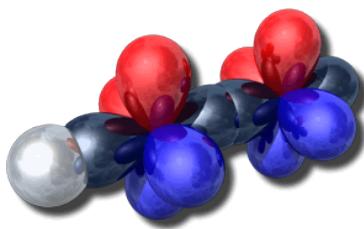
Neurotoxique présent
chez certaines grenouilles

Ethyneestradiol
(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



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

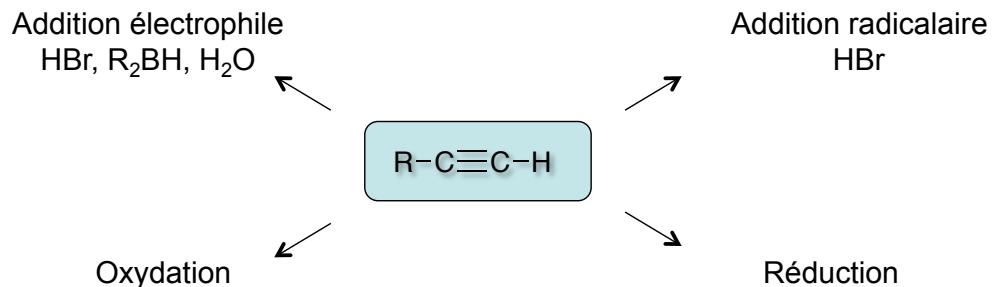
(chalumeau oxacétylénique)



Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

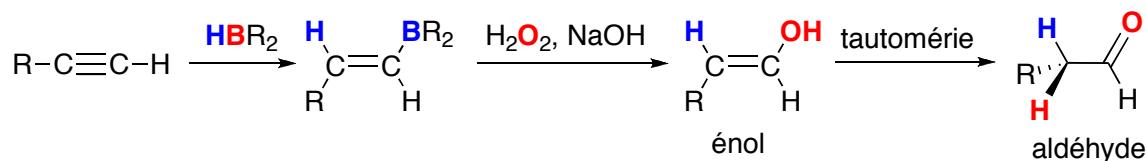
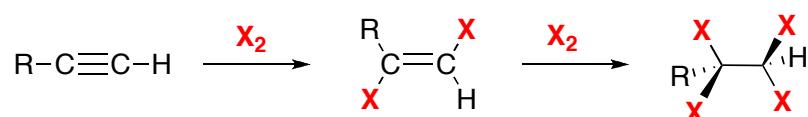
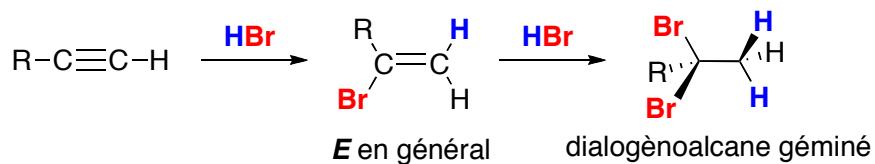


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

Addition électrophile

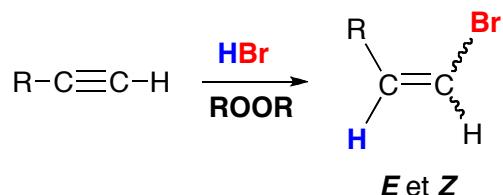


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

2. Réactivité

Des liaisons π

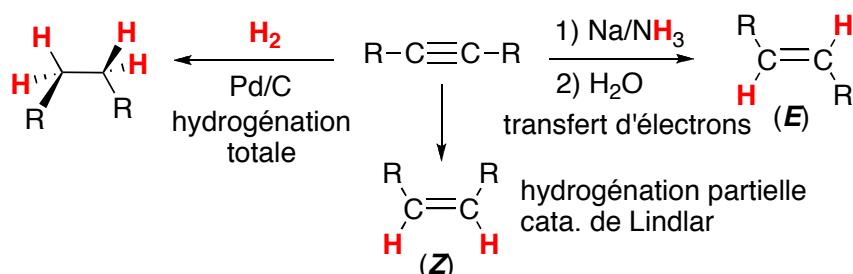
Addition radicalaire



Oxydation



Réduction

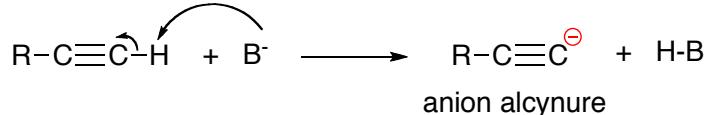


Chapitre 2 : Chimie des alcynes

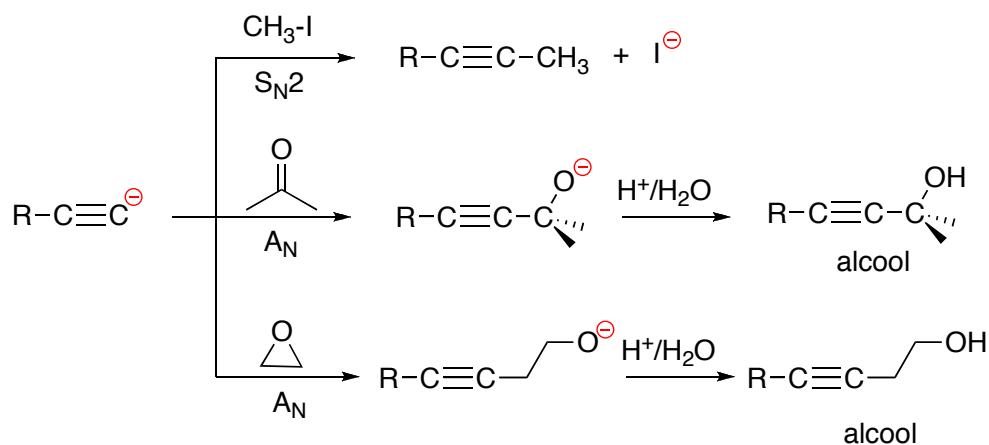
2. Réactivité

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



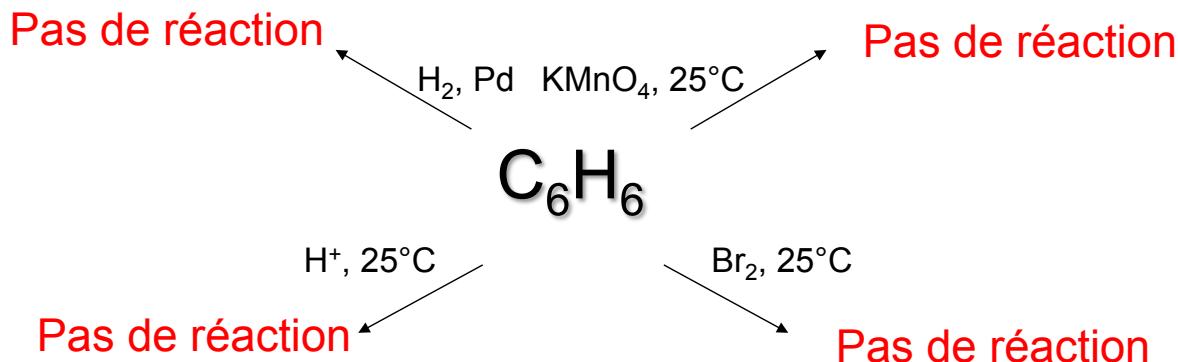
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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 :

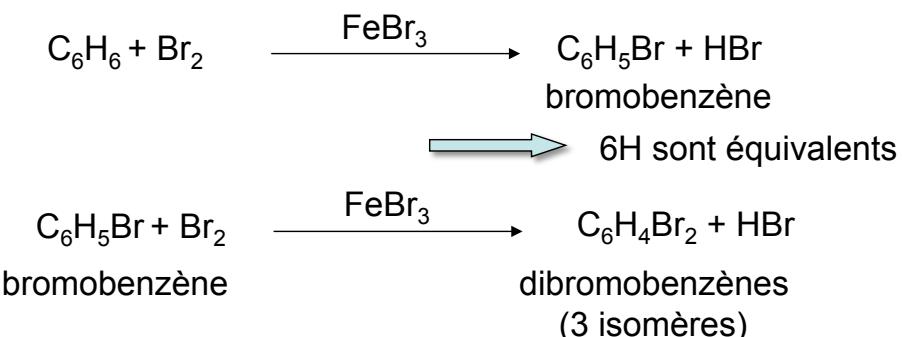
- Composés aliphatiques : (grec : aleiphat, gras ou huile)

- Composés aromatiques : réactivité différente de celle des composés aliphatiques

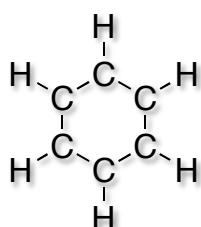
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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

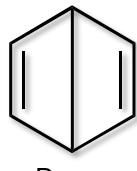
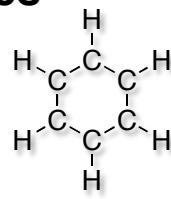
Problème : la tétravalence du carbone

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

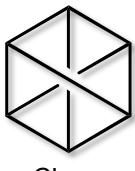
1825 : Michael Faraday isole le benzène - C₆H₆

1865 : August Kekulé propose la première structure du benzène

1872 : August Kekulé propose une nouvelle structure du benzène



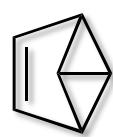
Dewar



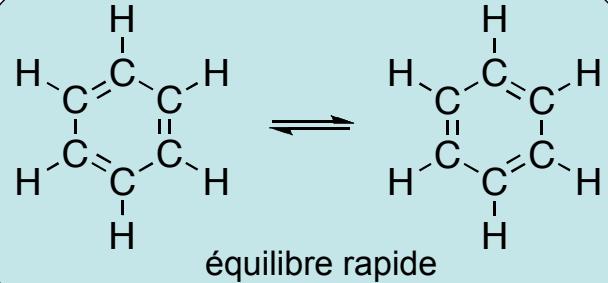
Clauss



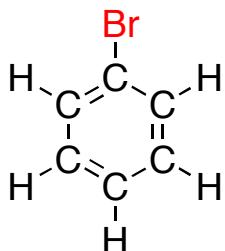
Ladenburg



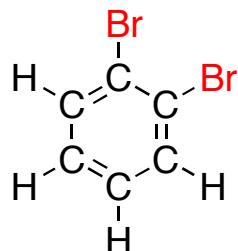
benzvalène



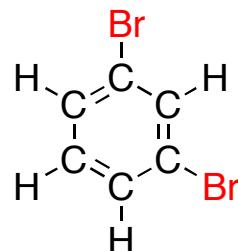
Cas de la bromination :



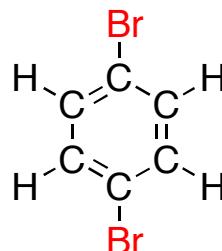
bromobenzène



O-dibromobenzène



m-dibromobenzène



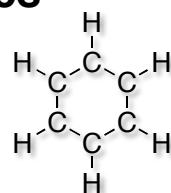
p-dibromobenzène

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

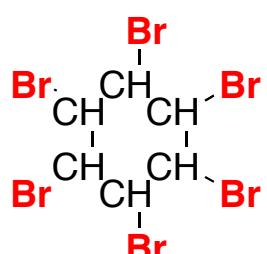
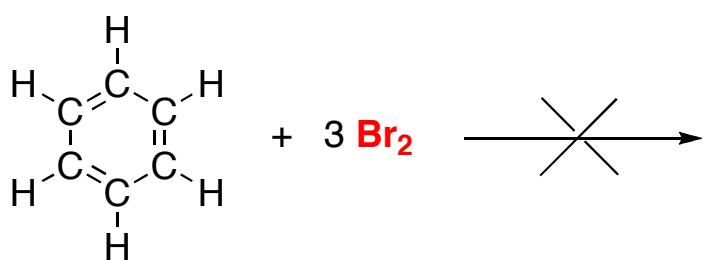
1825 : Michael Faraday isole le benzène - C₆H₆

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

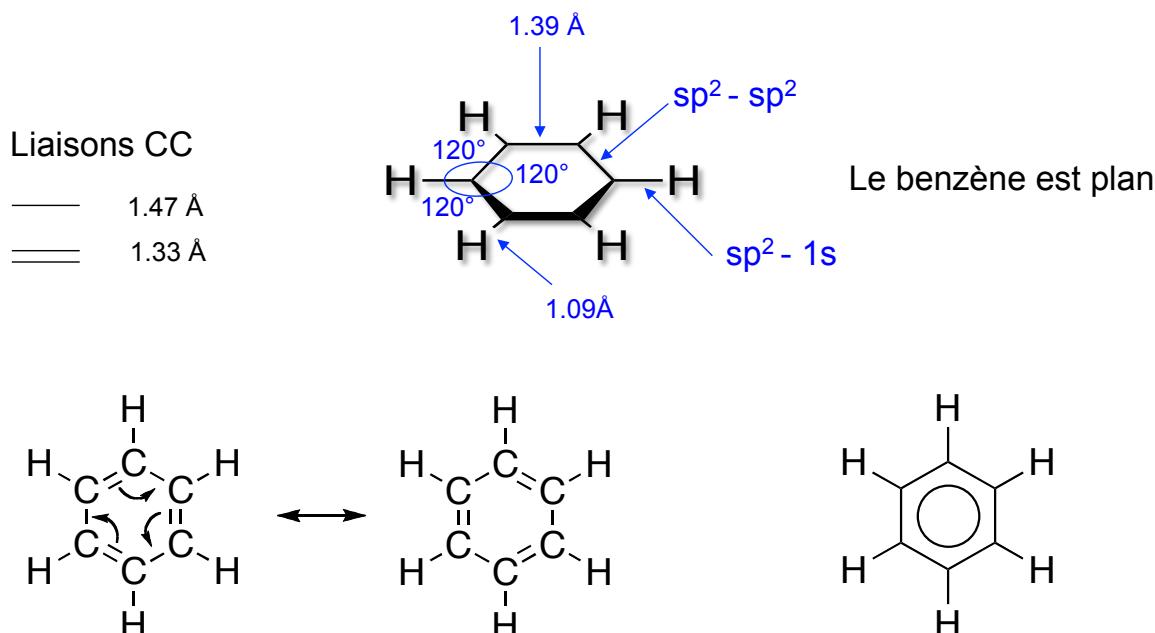
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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



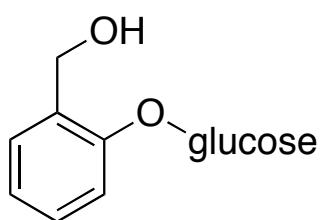
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques



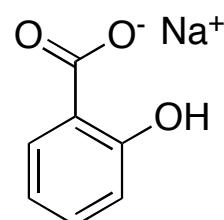
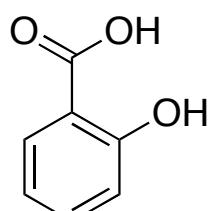
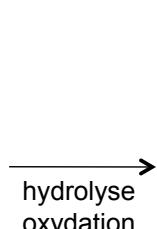
Acide salicylique



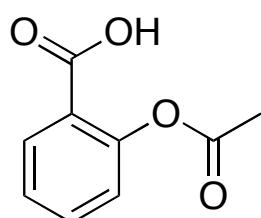
Acide salicylique



Salicine



Salicylate
de sodium (1875)



Aspirine



Felix Hoffmann
(1897, Bayer)

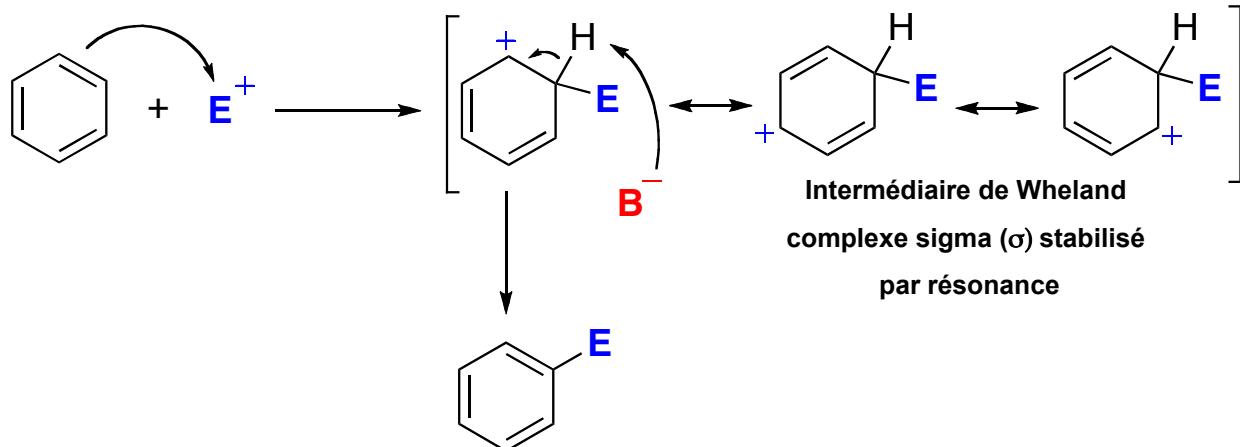
Acide acétylsalicylique (AAS)

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)



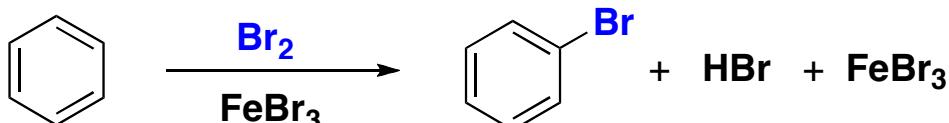
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

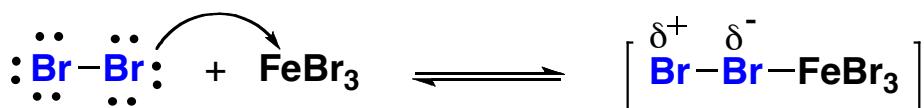
2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

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 $\text{Br}_2\text{-FeBr}_3$.



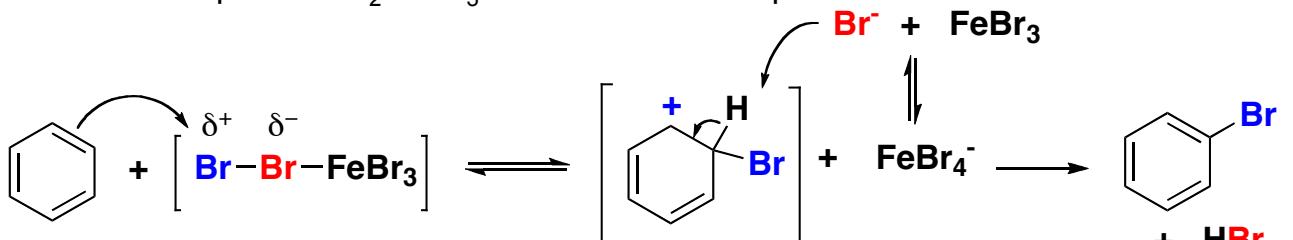
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

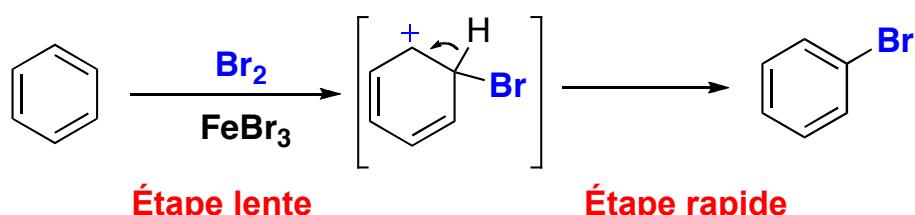
2.2.1. Bromation

- 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

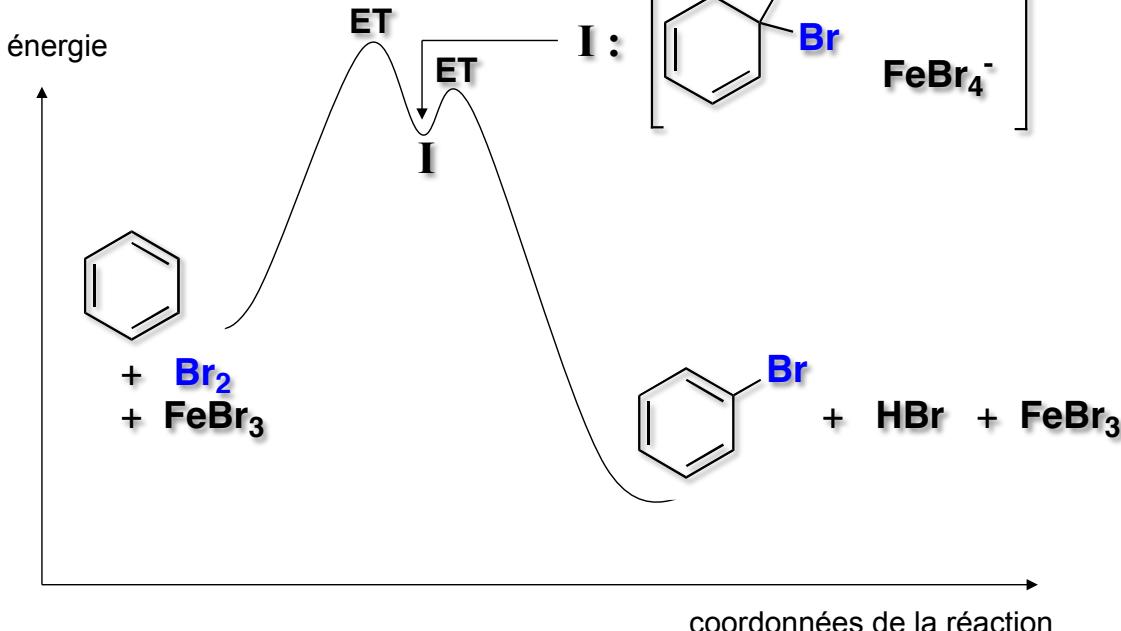


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

2.2.1. Bromation



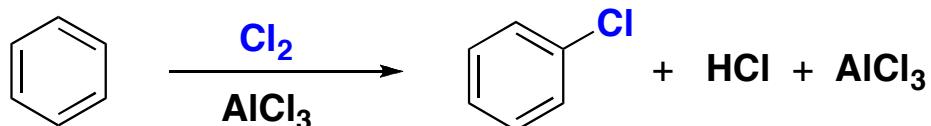
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.2. Réactions d'halogénéation du benzène

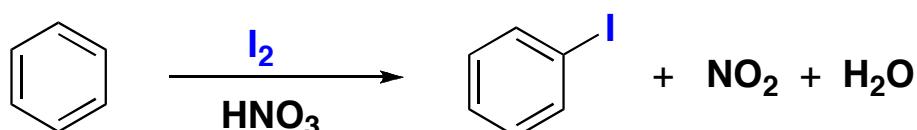
2.2.2. Chloration

- 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

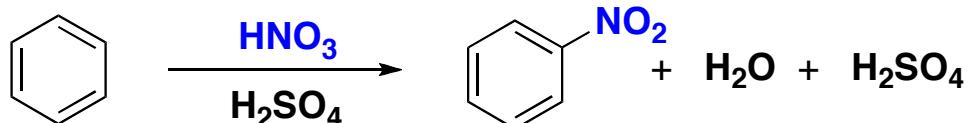


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

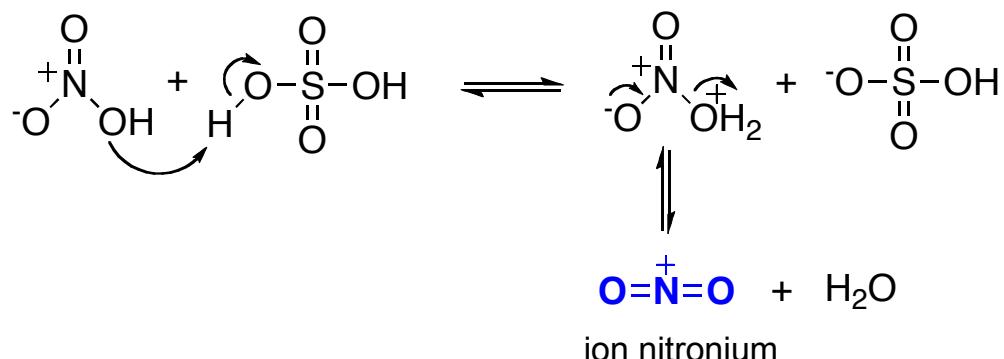
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

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

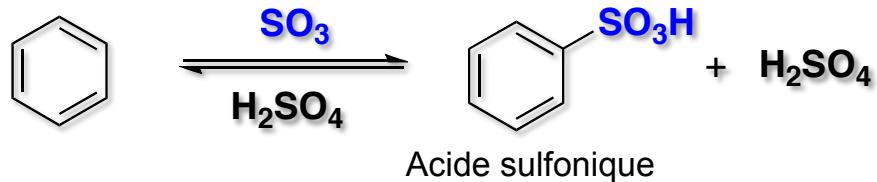


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

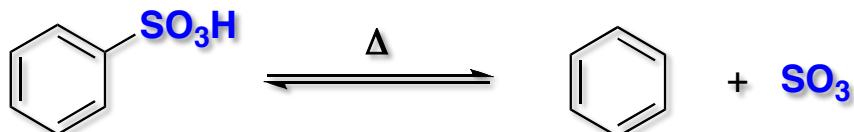
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

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



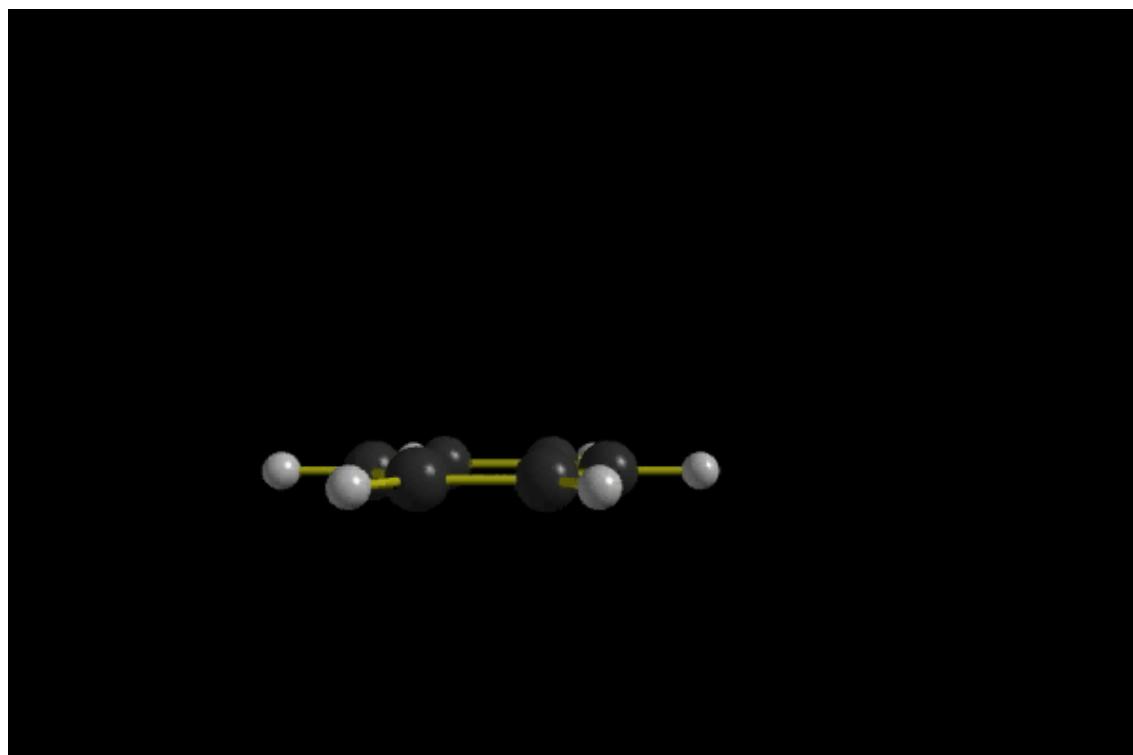
- dans le cas présent la vitesse de déprotonation est du même ordre de grandeur que la vitesse de formation de l'intermédiaire de Wheland. C'est ce qui permet à la réaction d'être réversible



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

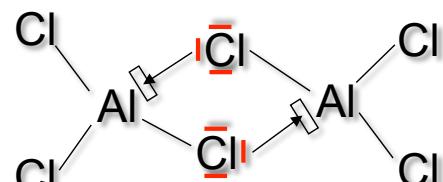
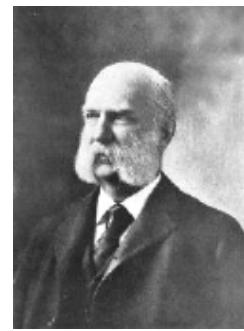
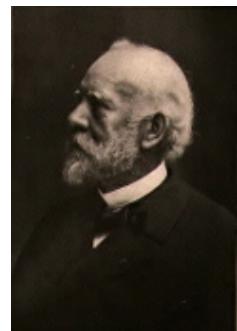
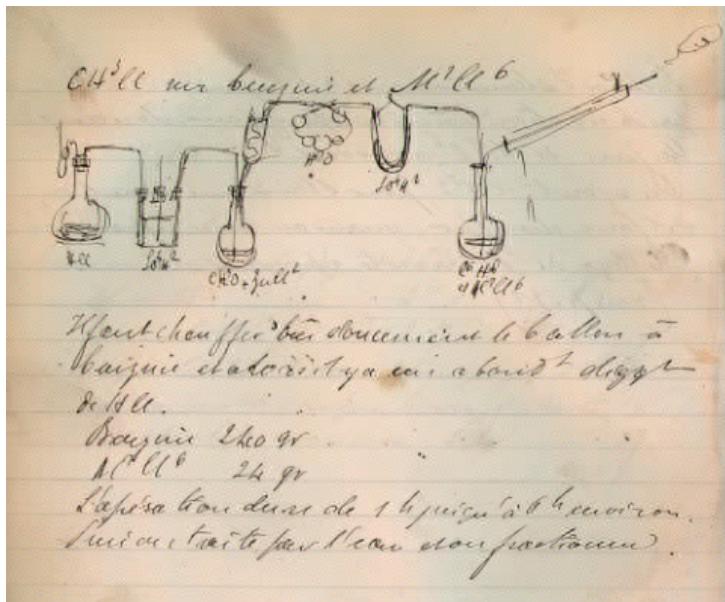
2.4. Sulfonation du benzène



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

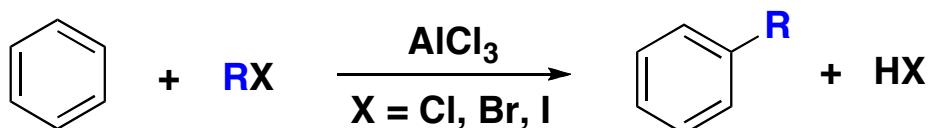


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

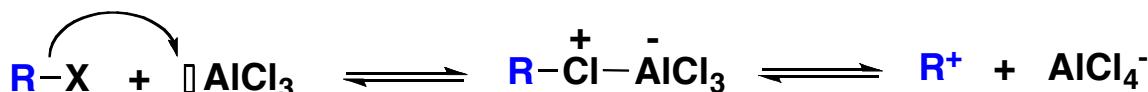
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

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



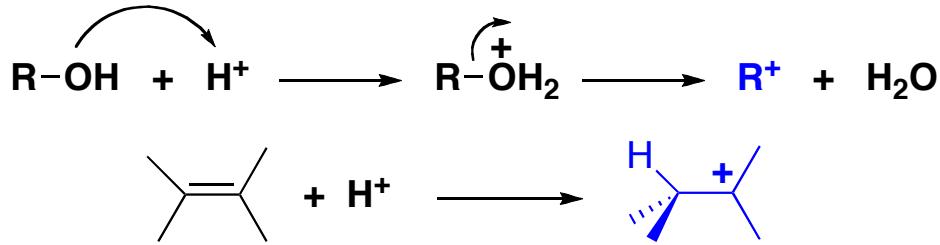
- il n'est pas certain que le carbocation soit formé dans tous les cas, car le complexe Intermédiaire peut également jouer le rôle d'électrophile.
Les nombreux réarrangements de Wagner-Meerwein accompagnant cette réaction plaident cependant en faveur d'un carbocation

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

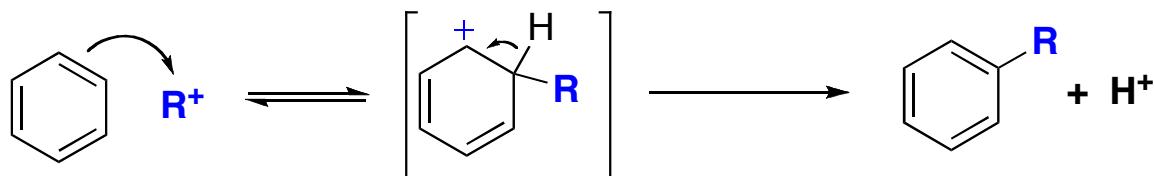
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

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 AlCl₄⁻ lorsqu'on utilise RCI + AlCl₃. On a alors formation d'HCl et régénération d'AlCl₃

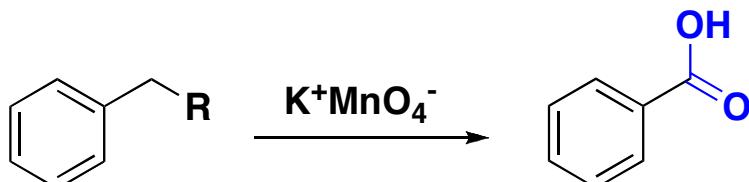
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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

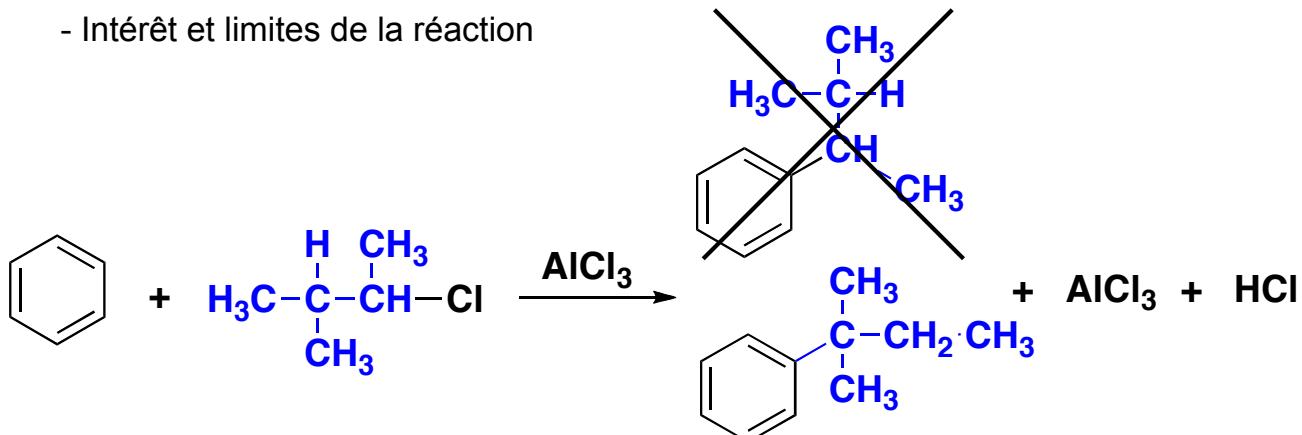
- 1) la réaction ne marche qu'avec le benzène, les halogénobenzènes et les cycles aromatiques activés
- 2) les électrophiles sont des carbocations qui ont tendance à se réarranger
- 3) des polysubstitutions sont généralement obtenus

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

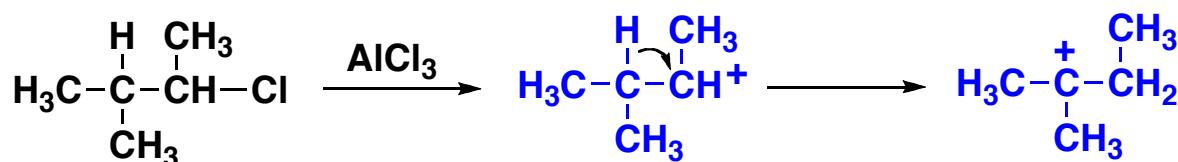
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.4. Alkylation de Friedel et Crafts (1877)

- Intérêt et limites de la réaction



Réarrangement du carbocation intermédiaire

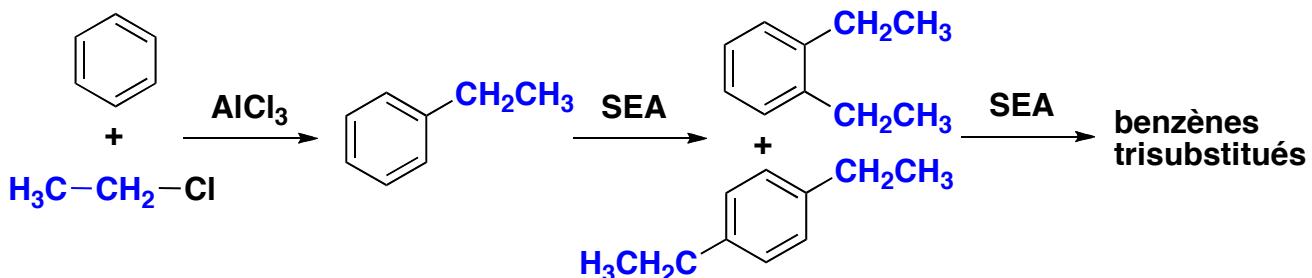


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

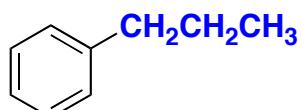
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

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.



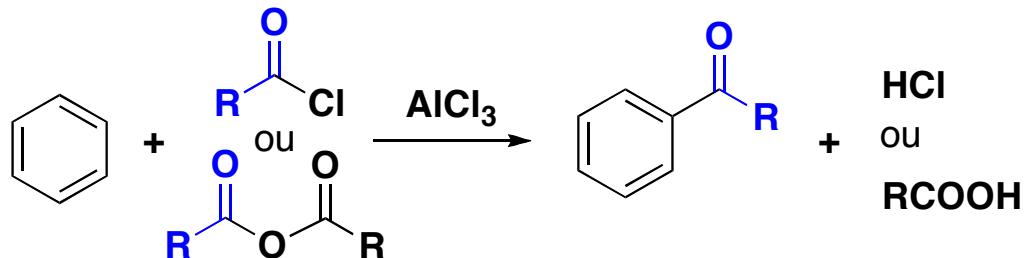
Comment obtenir le propylbenzène ?

Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

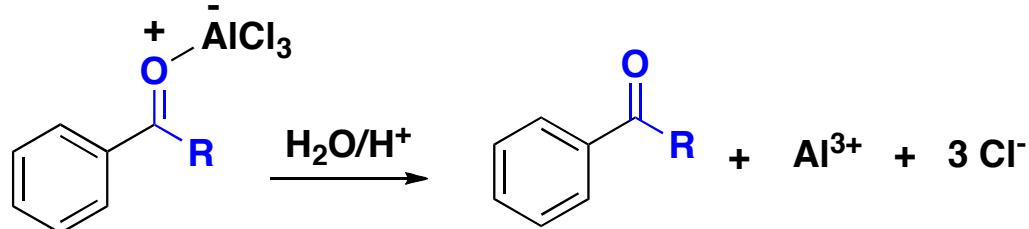
2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

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

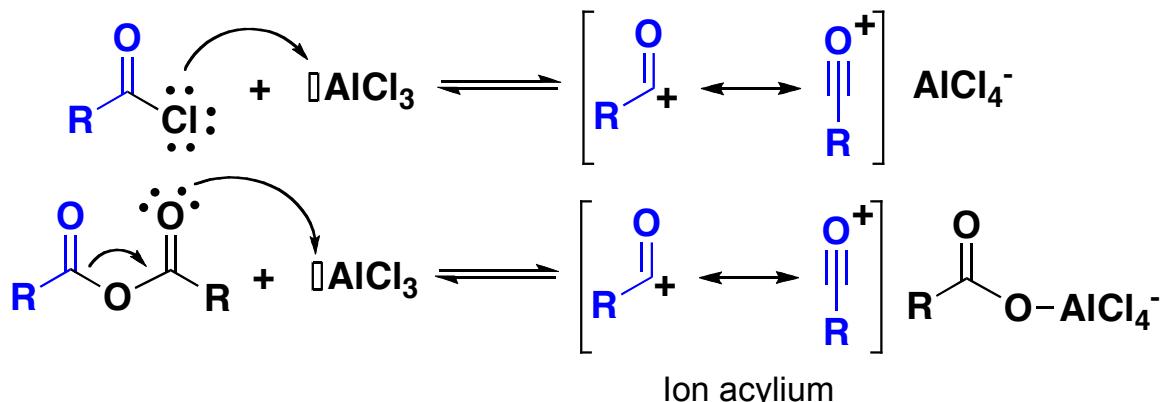


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

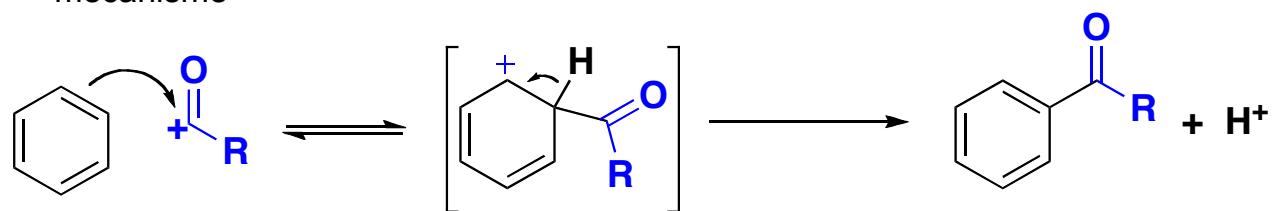
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- formation de l'ion acylium



- mécanisme

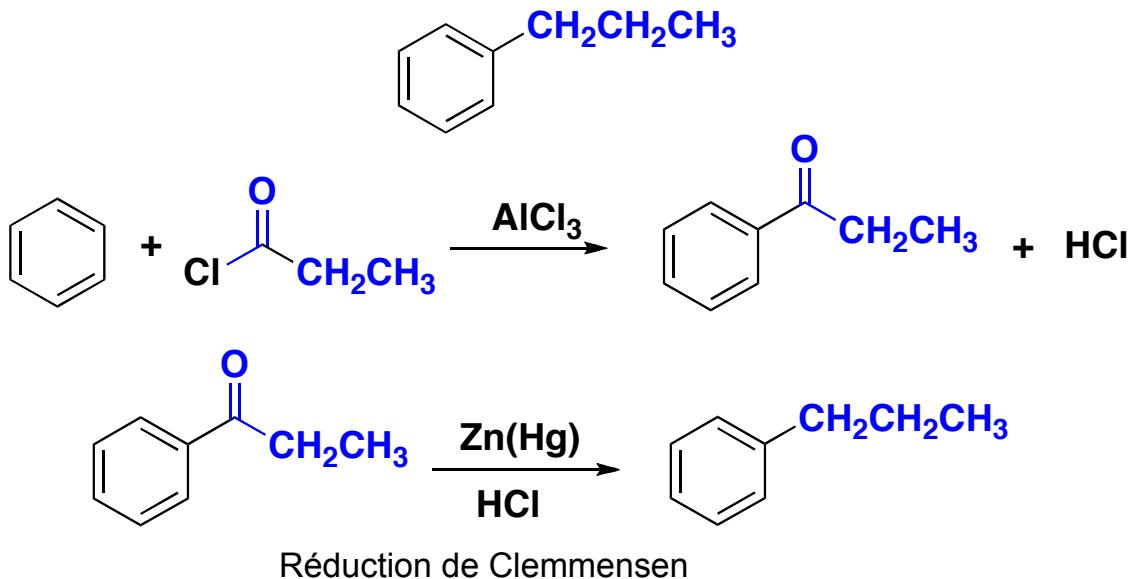


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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.

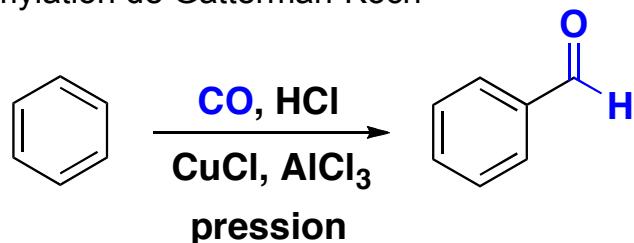


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

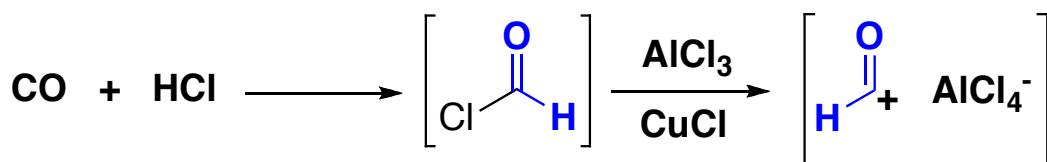
2. Substitution électrophile aromatique (SEA)

2.5. Acylation de Friedel et Crafts

- Réaction de formylation de Gatterman-Koch



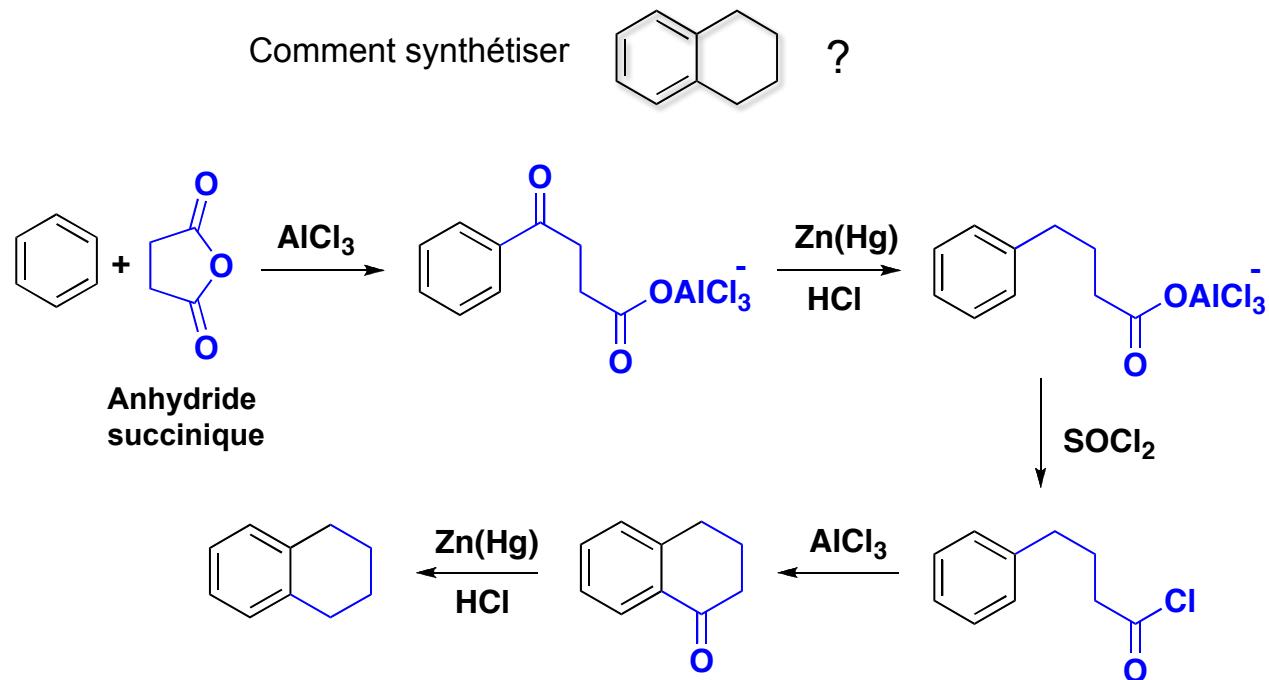
- il semblerait que le mécanisme fasse intervenir la formation du chlorure de formyle qui est ensuite converti en cation formyle



Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

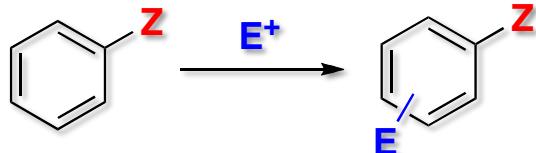
2.5. Acylation de Friedel et Crafts



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

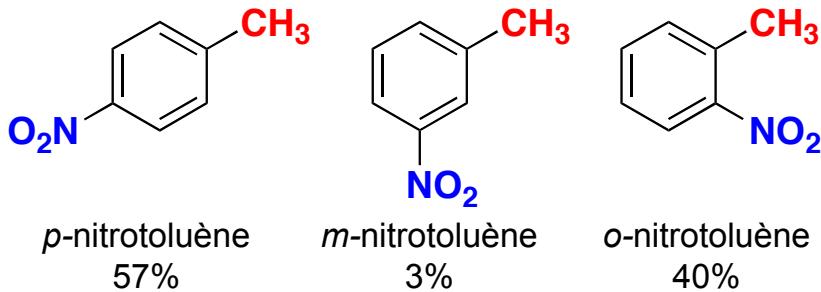
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

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

-le toluène réagit 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

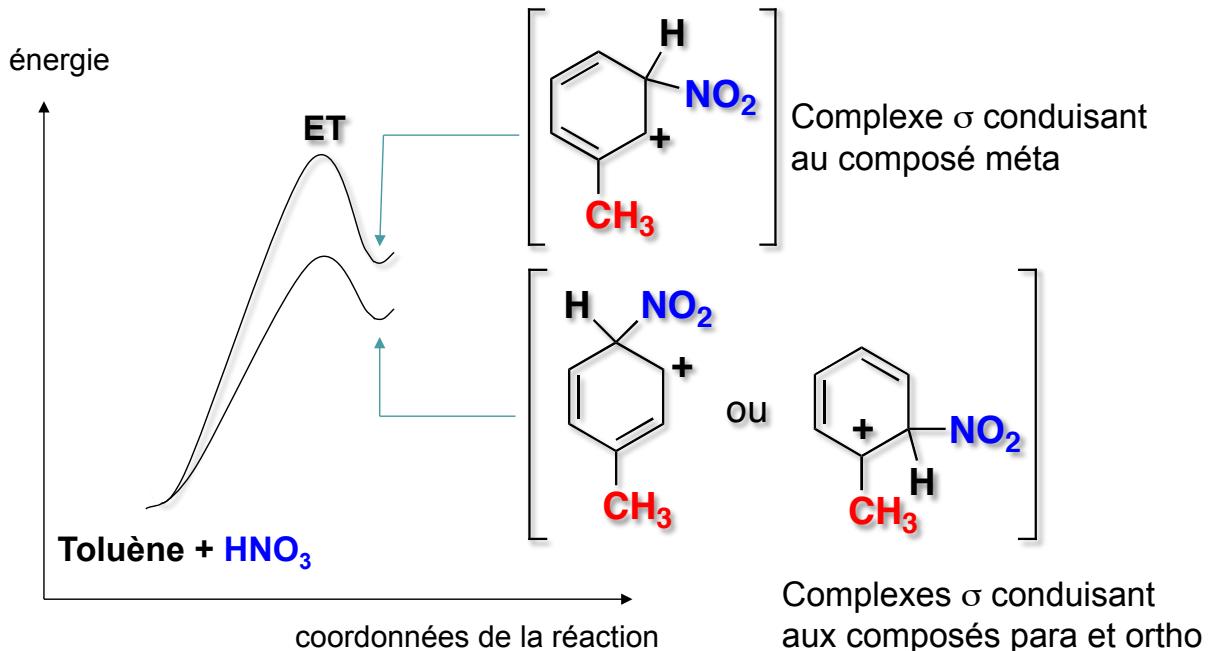
L'orientation de la réaction sera donc déterminée par la stabilité relative des différents intermédiaires de Wheland. De même, l'effet du substituant sur la vitesse sera fonction de son influence sur la stabilité de l'intermédiaire.

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

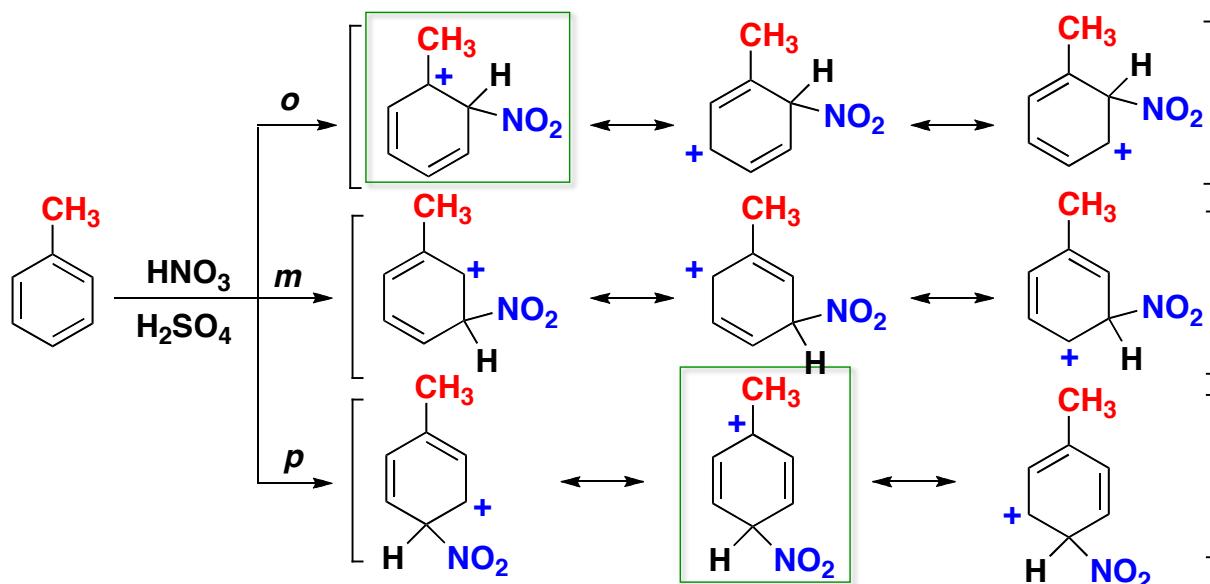


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

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

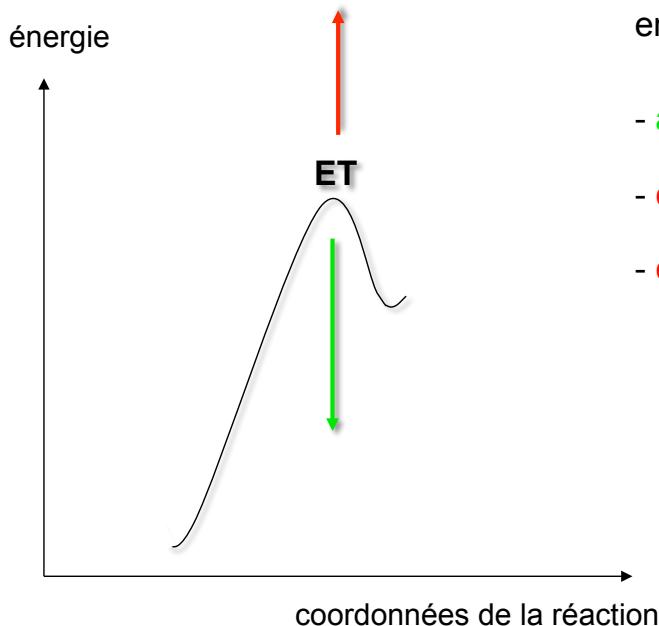


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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

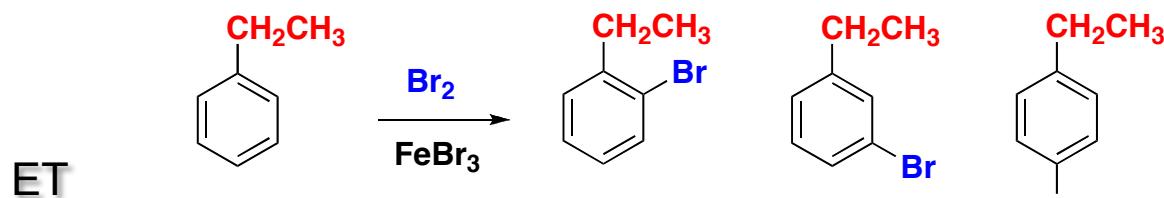
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

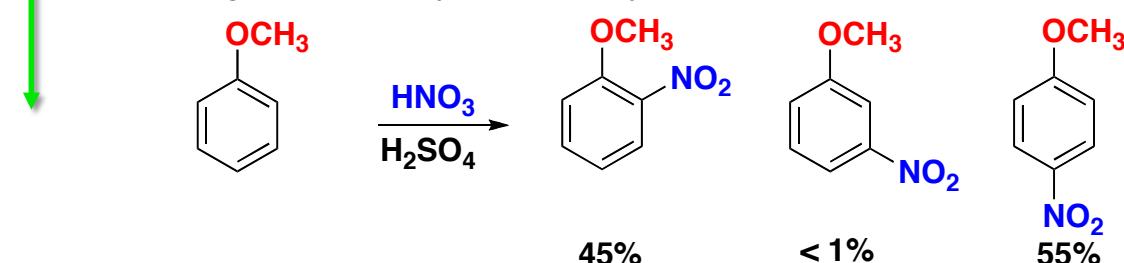
2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs

- Les groupes alkyles



- Les groupes alkoxyles (méthoxyle)



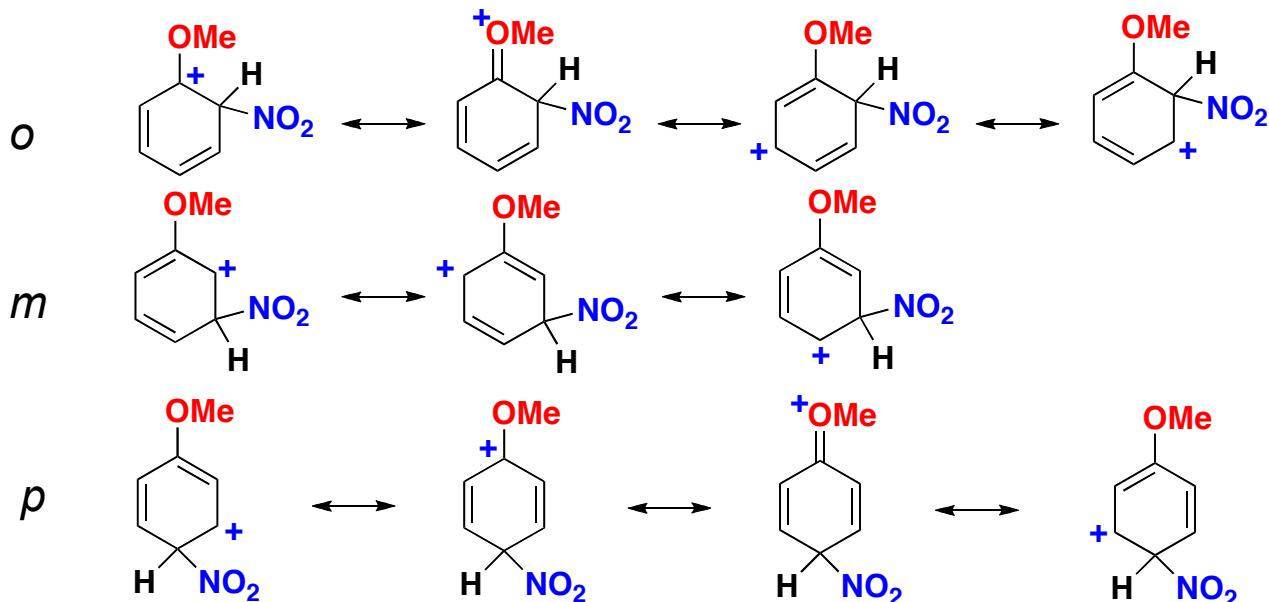
La nitration de l'anisole est 100 000 fois plus rapide que celle du benzène

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

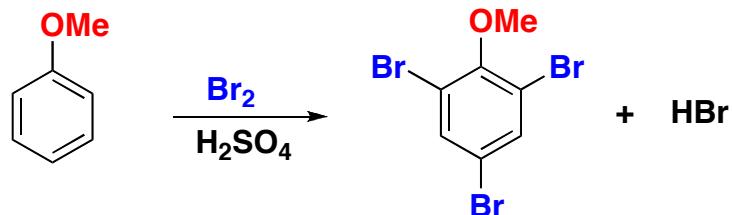
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs

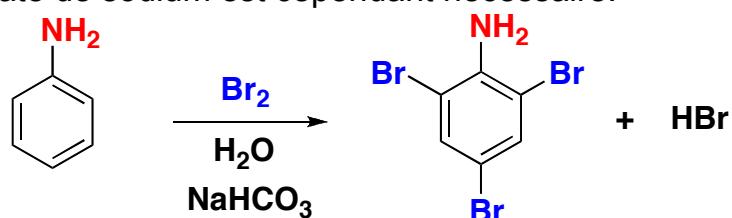
-L'effet mésomère donneur du groupe méthoxyle apporte une stabilité supplémentaire au complexe de Wheland.

-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.

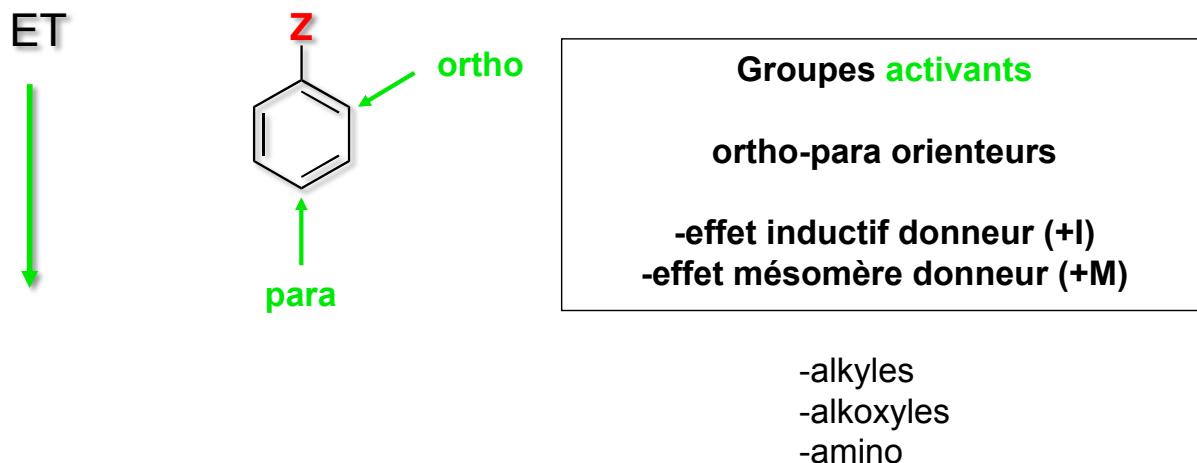


Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.3. Groupes activants, ortho para orienteurs



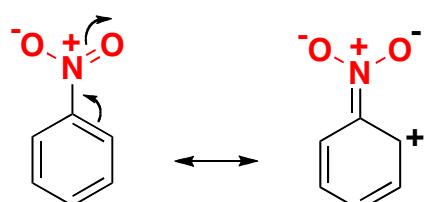
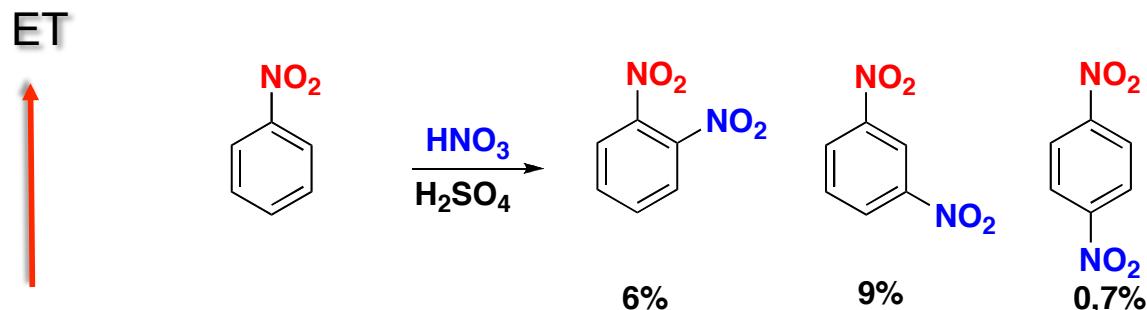
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

-le groupe nitro



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

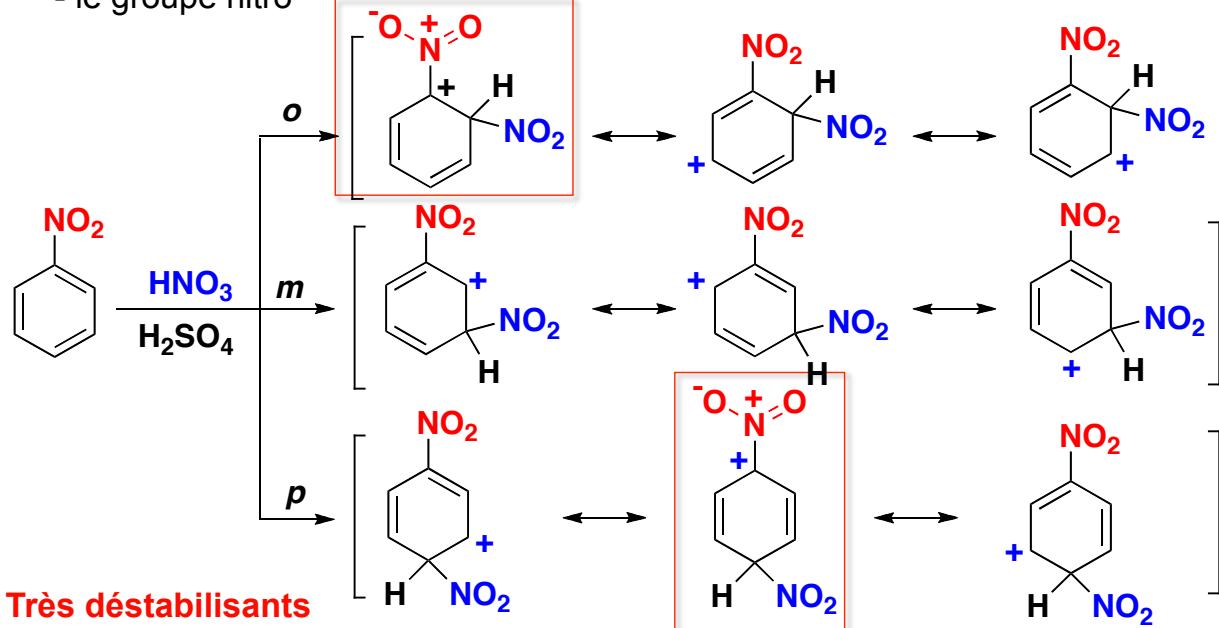
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- le groupe nitro



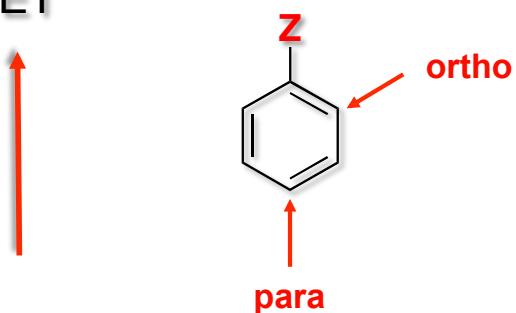
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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

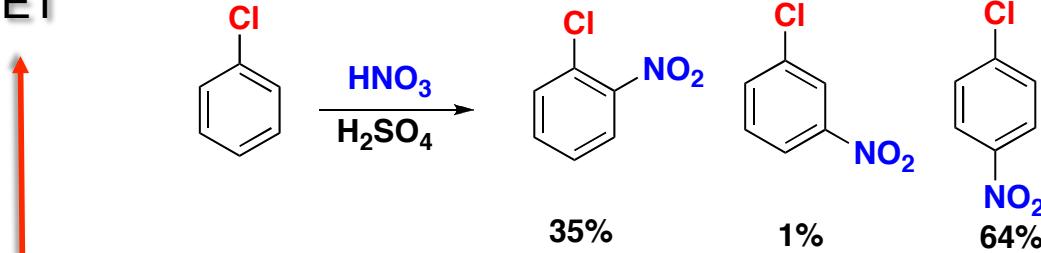
2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- les halogènes

ET



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.

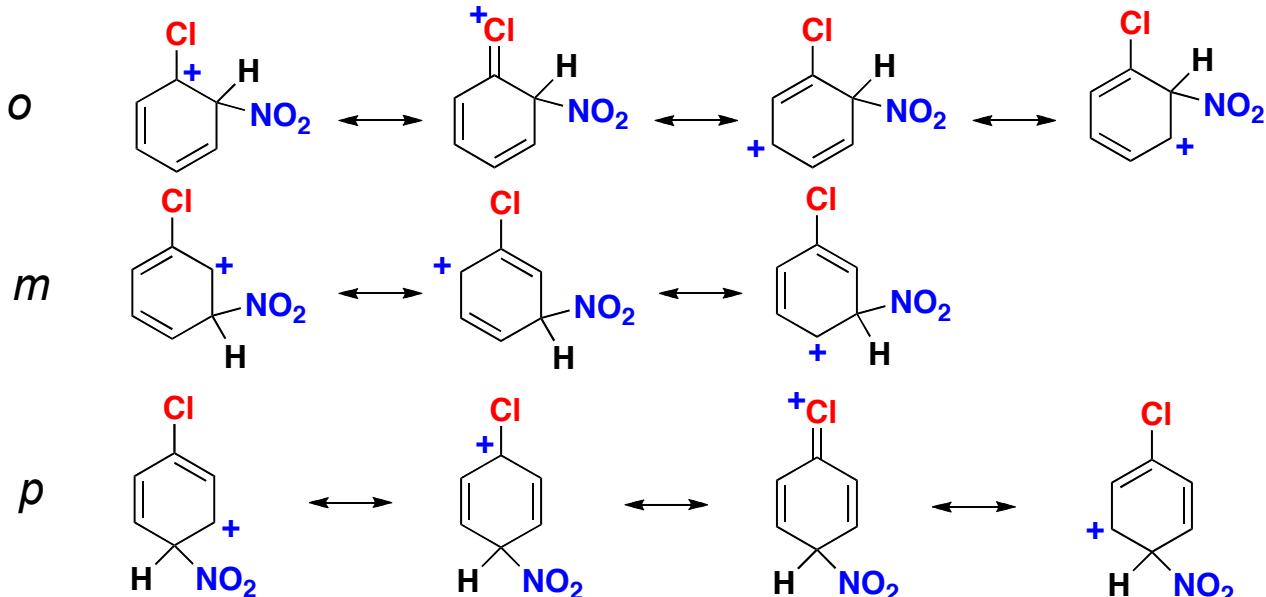
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

2. Réactivité : substitution électrophile aromatique (SEA)

2.6. Polysubstitution

2.6.4. Groupes désactivants, méta orienteurs

- les halogènes



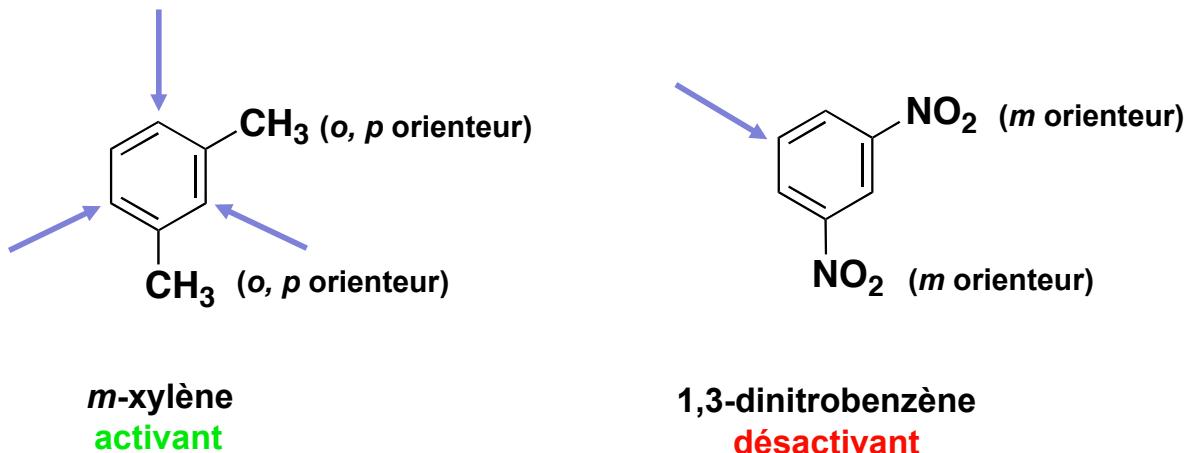
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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 prédict en combinant les effets de chaque groupes



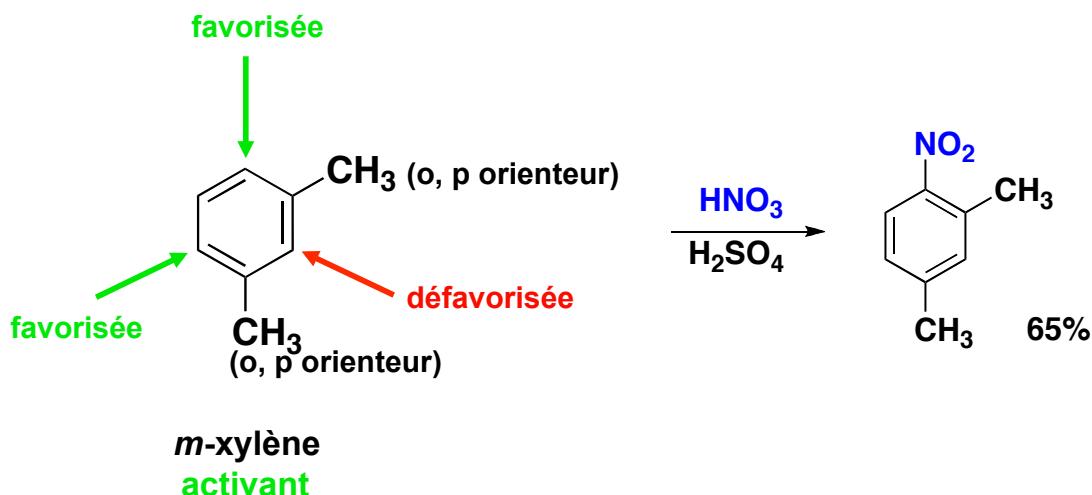
Chapitre 3 : Chimie des composés aromatiques

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 prédiction 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

