

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES



Polycopié de Cours

Cours de Chimie Organique I

Présenté par :

BENMOHAMMED Abdelmadjid

**Ce cours est destiné aux étudiants de deuxième année licence chimie/
SM**

Algérie
2018

Contenus pédagogiques

2ème Année Chimie

Semestre 1

Unité d'Enseignement Fondamentale

Chimie organique I

Programme de Chimie organique (2 cours + 1TD) / semaine :

Chapitre 1 : La Liaison Chimique

Rappels sur les orbitales atomiques. Liaisons intramoléculaires, liaison covalente, hybridation du carbone (sp^3 , sp^2 , sp), méthode VSEPR, liaison ionique. Liaisons intermoléculaires (la liaison d'hydrogène)

Chapitre 2 : Composés organiques

Classification des principales fonctions chimiques. Nomenclatures. Initiation au logiciel « ChemDraw ».

Chapitre 3 : Les Effets Structuraux

Les effets électroniques, Polarisation des liaisons sigma, Effet inductif, Délocalisation des électrons pi (étude de la molécule de 1,3-butadiène et de Benzène), Conséquence du phénomène de délocalisation des électrons pi, Mésonérie et résonance. Les effets stériques. Conséquence des effets structuraux sur l'acidité et la basicité d'un composé organique.

Chapitre 4 : Isomérisation

Isomérisation plane (ou de constitution), Isomérisation de fonction, Isomérisation de position, Isomérisation de chaîne, Tautomérie. Stéréochimie, Représentation perspective ou cavalière, Représentation projective (convention de Cram), Projection de Fischer, Projection de Newman. Stéréoisomérisation, Isomères de conformation(ou conformères), éthane, cyclohexane, Isomères de configuration (Notion de chiralité, Activité optique, Nomenclature R,S, Règles séquentielles CIP (Cahn, Ingold et Prelog, Nomenclature D,L de Fischer Nomenclature érythro-thréo).

Chapitre 5 : Diastéréoisomérisation

Diastéréoisomères sigma dus aux carbones asymétriques, Diastéréoisomères Pi (isomérisation géométrique, Z/E, Cis/trans)

Chapitre 6 : Etude Des Mécanismes Réactionnels

Les intermédiaires réactionnels, Rôle du solvant (polaire, apolaire), Rupture des liaisons (formation des radicaux, carbocations carboanions), Réactifs électrophiles, nucléophiles. Aspect cinétique et énergétique des réactions. Etude des principaux mécanismes réactionnels, Réactions d'additions : Addition électrophile, addition radicalaire, addition nucléophile), Réactions de substitutions : Substitution nucléophile SN1 et SN2 ; substitution, radicalire ; substitution électrophile, Réaction d'élimination E1, E2.

Avant-propos

Conforme aux programmes LMD (Licence-Master-Doctorat) défini par arrêté ministériel du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique, cet ouvrage s'adresse aux étudiants de la deuxième année licence chimie de l'université dans le domaine Sciences de la Matière (SM). Cet ouvrage est conçu de façon à aplanir au mieux les difficultés inhérentes au discours scientifique tout en conservant la rigueur nécessaire. Cet ouvrage présente l'ensemble des notions et des bases abordées en Chimie Organique durant la deuxième année chimie de Licence SM.

Le premier chapitre est consacré à un rappel sur la liaison chimique, orbitale atomique, méthode V.S.E.P.R, hybridation et différents types de liaison chimique. En plus des rappels nécessaires, l'objectif de cette partie est d'introduire des définitions claires et des notations appropriées.

Le deuxième chapitre est dédié à la classification des principales fonctions organique, et à la nomenclature des différents molécules organiques qui possèdent un ou plusieurs fonctions selon les règles établies par IUPAC (l'union internationale de chimie pure et appliquée).

Le troisième chapitre traite les effets structuraux (inductifs et mésomères). Ce chapitre est très important, la bonne connaissance des faits exposés facilite en effet la compréhension des propriétés de la plupart des molécules organique. C'est ainsi que le comportement acide ou basique de certaines molécules est parfaitement expliqués par ces effets structuraux.

Le quatrième chapitre aborde les notions d'isomérisation. Les étudiants ont en général tendance à considérer cette partie du programme et particulièrement la stéréo-isomérisation comme l'une des plus délicates. Nous avons proposés dans cette partie des exemples simple et efficace à fin de permettre à l'étudiant de mieux assimiler cette partie.

Le cinquième chapitre expose les notions de la diastéréoisomérisation avec quelques exemples pour permettre à l'étudiant de bien comprendre cette partie.

Enfin, le sixième chapitre, sont exposés les intermédiaires réactionnels et les principaux mécanismes réactionnels rencontrés en chimie organique.

Le cours présenté dans ce polycopié de cours est le fruit de plusieurs années d'enseignement dispensé aux étudiants de la deuxième année Chimie Licence Sciences de la Matière (SM) à l'université Mustapha Stambouli de Mascara. Il s'agit d'un cours de « Chimie Organique I »

TABLES DES MATIERES

Avant-propos	i
Introduction	1
Chapitre 1 La Liaison Chimique	3
1.1 Rappels sur les orbitales atomiques	3
1.2 La méthode V.S.E.P.R	4
1.2.1 Principe et intérêt de la méthode	4
1.3 Hybridation du Carbone	5
1.3.1 Définition de l'hybridation	5
1.4 Liaison chimique	8
1.4.1 Liaison covalente	8
1.4.2 Liaison ionique (électrovalences)	8
1.4.3 Liaison hydrogène.....	8
Chapitre 2 Composé Organiques	10
2.1 Définition des fonctions chimiques	11
2.2 Classification des principales fonctions chimiques	11
2.2.1 Fonction principale.....	11
2.3 Nomenclature des composés organiques	13
2.3.1 Nomenclature des alcanes	13
2.3.2 Nomenclature des alcènes	15
2.3.3 Nomenclature des alcynes	16
2.3.4 Nomenclatures des hydrocarbures benzéniques	17
2.3.5 Nomenclatures des alcools.....	18
2.3.6 Nomenclatures des Ethers-oxydes.....	18
2.3.7 Nomenclature des cétones	19
2.3.8 Nomenclature des aldéhydes.....	19
2.3.9 Nomenclature des acides carboxyliques.....	20
2.3.10 Nomenclature des amines.....	21
2.3.11 Nomenclature des dérivés halogénés.....	21
Chapitre 3 Les Effets Structuraux	22
3.1 Définitions des effets électroniques.....	23
3.2 Polarisation des liaisons sigma.....	23
3.3 Effets inductifs (ou inducteurs).....	23

3.3.1 Effet inductif attracteur (-I).....	24
3.3.2 Effet inductif donneur (+I)	24
3.4. Délocalisation des électrons π	25
3.4.1 Etude de la molécule de butadiène-1	25
3.4.2 Etude de la molécule du benzène	26
3.4.3 Conséquence du phénomène de délocalisation des électrons π	26
3.5 Mésonérie et résonances	27
3.5.1 Effet mésomère attracteur (-M)	27
3.5.2 Effet mésomère donneur (+M)	28
3.5.3 Classement des substituants à l'effet mésomère	28
3.6 Effet stérique	29
3.7 Conséquence des effets structuraux sur l'acidité et la basicité d'un composé organique	30
3.7.1 Effet inductif	30
3.7.2 Effet mésomère	30
Chapitre 4 Isomérisation	31
4.1 Isomérisation	33
4.1.1 Isomérisation de constitution	33
4.2 Tautomérie	34
4.3 Stéréochimie	34
4.3.1 Représentation perspective (ou perspective cavalière)	34
4.3.2 Représentation de Cram	35
4.3.3 Projection de Fischer.....	35
4.3.4 Projection de Newman	36
4.4 Stéréoisomères	36
4.4.1 Isomères configurationnels ou conformères	37
4.5 Isomères de configuration	39
4.5.1 Notion de chiralité	39
4.5.2 Enantiomérisation	40
4.5.3 Activité optique	40
4.5.4 Configurations absolues-Nomenclature R, S	41
4.5.5 Nomenclature D,L de Fischer	44
4.5.6 Nomenclature érythro et thréo	45
Chapitre 5 Diastéréoisomérie	47
5.1 Diastéréoisomères σ dus aux carbones asymétriques	48

5.2 Diastéréoisomères Pi (isométrie géométrique Z/E, cis / trans	49
5.2.1 Isométrie géométrique Z/E ou diastéréoisomères de type Z/E	49
5.2.2 Isométrie géométrique cis/trans ou diastéréoisomères de type cis/trans	50
Chapitre 6 Etudes des Mécanismes Réactionnels	52
6.1 Les intermédiaires réactionnels	52
6.1.1 Les solvants	52
6.1.2 Ruptures des liaisons	52
6.1.3 Réactifs électrophiles et nucléophiles	56
6.2 Aspect cinétique et énergétiques des réactions	57
6.2.1 Vitesse de réaction	57
6.2.2 Influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction.....	58
6.2.3 Influence de la température	61
6.2.4 Influence du catalyseur	62
6.3 Etudes des principaux mécanismes réactionnels	62
6.3.1 Réactions d'additions	63
6.3.2 Réaction de substitution nucléophile.....	68
6.3.3 Substitution radicalaire	73
6.3.4 Substitution électrophile	74
6.3.5 Réaction d'élimination.....	78
6.3.6 Competition Substitution-Elimination.....	81
Références	83

INTRODUCTION

INTRODUCTION :

La chimie organique peut être décrite comme la chimie des composés contenant des atomes de carbones. La chimie organique est, de nos jours, la science qui étudie les molécules constituées d'un ou plusieurs atomes de carbone liés entre eux et à d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), parmi les plus importants.

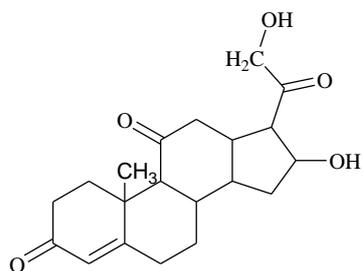
Plus que toute autre science, la chimie organique a son rôle dans notre vie de tous les jours. Presque toutes les réactions qui ont eu lieu dans la matière vivante mettent en jeu des substances organiques et il est impossible de comprendre la vie, tout au moins du point de vue physique, sans connaître la chimie organique.

On se trouve quotidiennement en contact avec d'autres substances organiques telles que l'essence, l'huile et les pneus de nos automobiles, le bois de nos meubles et le papier de nos livres, nos vêtements, nos médicaments, nos sacs de plastique, nos films photographiques, nos parfums, nos tapis, etc..

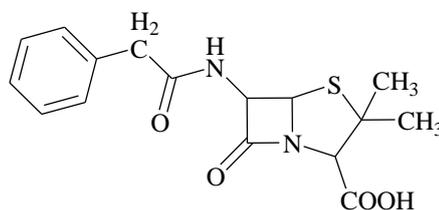
Les principaux constituants de la matière vivante : protéines, hydrates de carbone, lipides, (corps gras), acides nucléiques (ADN, ARN), membranes cellulaires, enzymes, hormones, etc., sont organiques. Leurs structures sont complexes et, pour les comprendre, il faut d'abord examiner des molécules plus simples.

Il a fallu attendre 1828 pour que soit réalisée la première synthèse d'une molécule dite organique par le chimiste allemand F. Wöhler qui en faisant chauffer du cyanate d'ammonium pour obtenir de l'urée. Aujourd'hui, on définit la chimie organique comme la partie des sciences chimiques qui étudie les composés du carbone d'origine naturelle ou artificielle. Depuis la première synthèse de Wöhler plusieurs millions de molécules organiques ont été synthétisées ou isolées.

Les quelques molécules suivantes permettrons de se rendre compte de l'immense champ d'investigation que présente la chimie organique.



Cortisone



Pénicilline

Le but est compté à travers ce polycopié consiste principalement à l'enseignement des bases essentielle et très importante de la chimie organique, nomenclatures, stéréo-isomérie, effet structuraux et réactivités et qui sont présentées aux étudiants par un style simplifié et logique.

Ainsi, l'étudiant peut y retrouver une définition sans être obligé de lire plusieurs pages préliminaires, et aussi, d'y trouver des exemples simples qui l'éclairent immédiatement, ou complexes, et qui lui ouvrent d'autres perspectives.

Chapitre 1

La Liaison Chimique

Chapitre 1 La Liaison Chimique

1.5 Rappels sur les orbitales atomiques :

L'orbitale d'un électron dans un atome est le lieu géométrique de l'espace où il existe une très forte probabilité de le trouver. Le carbone et les autres éléments de la seconde période sont constitués de deux types d'électrons : électrons « s » et électrons « p ».

La mécanique quantique permet de déterminer mathématiquement la forme des orbitales atomiques et l'énergie des électrons qui l'occupent ; l'expression mathématique s'appelle la fonction d'onde.

Les orbitales atomiques des électrons « s » sont décrites par des sphères centrées sur le noyau de l'atome, l'orbitale atomique **1s** présente une symétrie sphérique et n'a pas de nœud. L'orbitale 1s est la fonction d'onde dont l'énergie est la plus basse.



Figure 1-1 Orbitale atomique 1s

L'orbitale atomique **2s** est aussi sphérique, mais elle est plus grande, de plus haute énergie et possède un nœud.



Figure 1-2 Orbitale atomique 2s

Les orbitales atomiques **p** sont au nombre de trois, correspondant aux 6 électrons p ; elles ont la forme d'un double lobe centré sur le noyau.

Les 3 orbitales **p** sont disposés suivant les 3 axes orthonormés pour des raisons de symétrie. On dit qu'il y a symétrie trigonale.

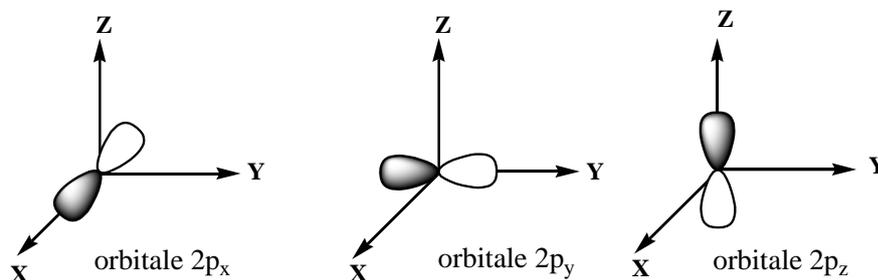


Figure 1-3 Les orbitales atomiques p :

1.6 La méthode V.S.E.P.R :

En 1957, le chimiste canadien R.J Gillespie a développé la théorie appelée VSEPR (Valence Shell electron Pair Repulsion = Répartition des paires électroniques de valence autour de l'atome central).

1.2.1 Principe et intérêt de la méthode :

1°) On considère des molécules ou ions dans lequel un atome central (noté **A**) est lié de manière covalente à deux groupements ou plus.

2°) On cherche la forme de Lewis la plus stable qui fournit la répartition des électrons de valence de la molécule. On pose **X** un atome lié (par liaison simple ou liaison multiple) à l'atome central **A** et **E** un doublet non liant porté par l'atome central et la molécule peut donc être représentée par une écriture du type :



Où **m** est le nombre de *doublets de liaison* et **n** celui de *doublets non liants*.

Ainsi l'arrangement des (**m+n**) paires électroniques (liantes ou libres) détermine leur géométrie.

3°) La géométrie la plus stable adoptée par la molécule étant celle pour laquelle les répulsions entre toutes ces paires électroniques sont minimales, puisque ce sont des charges électriques de même signe, c'est-à-dire qui les *éloigne au maximum* les unes des autres.

Les différentes géométries possibles, pour des valeurs de (**m+n**) comprises entre 2 et 6 sont rassemblées ci-dessous :

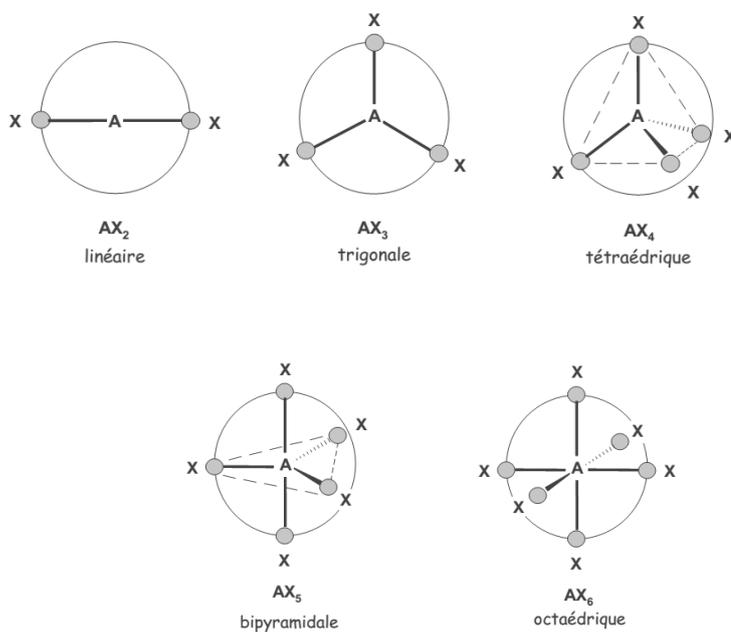


Figure 1-3 Configurations spatiales qui minimise la répulsion de 2 à 6 paires électroniques de la couche de valence

Le tableau ci-dessous regroupe l'information géométrique donnée par **VSEPR**

Type AXmEn	Nombre total de directions de doublets	Nombre directions de liaisons	Géométrie moléculaire	Exemples Atomes <u>A</u> soulignés
AX2	2	2	Linéaire	<u>Be</u> Cl ₂ , <u>C</u> O ₂
AX3	3	3	Triangle équilatéral atome central au barycentre	<u>B</u> F ₃ , <u>S</u> O ₂ , <u>Sn</u> Cl ₂
AX2E	3	2		
AX4	4	4	Tétraèdre atome central au barycentre	<u>C</u> H ₄ , H ₂ <u>O</u> , NH ₃ , H ₃ <u>O</u> ⁺
AX3E	4	3		
AX2E2	4	2		
AX5	5	5	Bipyramide à base triangle atome central au barycentre	<u>P</u> Cl ₅ , <u>Te</u> Cl ₅
AX4E	5	4		
AX3E2	5	3		
AX2E3	5	2		
AX6	6	6	Octaèdre atome central au barycentre	<u>S</u> F ₆ , <u>Xe</u> F ₅
AX5E	6	5		
AX4E2	6	4		

Tableau 1-1 Géométrie des molécules donnée par la théorie V.S.E.P.R

1.7 Hybridation du Carbone :

1.7.1 Définition de l'hybridation :

C'est le mélange (combinaison linéaire) des orbitales atomiques d'un atome appartenant à la même couche électronique (ns, np) de manière de former de nouvelles orbitales qui permettent de mieux d'écrire de manière qualitative les liaisons entre les atomes.

Il existe 3 types d'orbitales atomiques hybrides sp^3 , sp^2 et sp

a°) L'hybridation sp^3 :

L'hybridation sp^3 résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale atomique s avec 3 orbitales atomiques p d'un atome (les orbitales atomiques s et p appartenant à la même couche électronique).

Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre « s » et « p ») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques centrés sur le noyau de l'atome.



Figure 1-4 orbitale hybridée sp^3 du carbone

Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de $109^{\circ} 28'$. Le noyau du carbone est au centre de la représentation. On parle alors de C tétraédral.

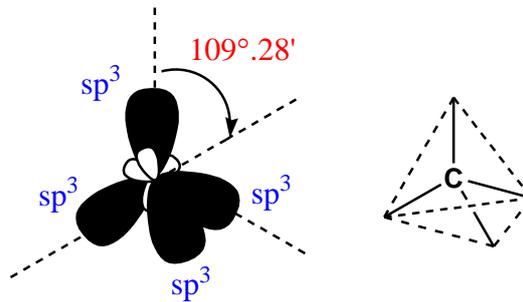


Figure 1-5 *Tétraèdre du carbone hybridé "sp³"*

b°) L'hybridation sp^2 :

L'hybridation sp^2 résulte de la combinaison linéaire d'un orbitale atomique s avec 2 orbitales atomiques p d'un atome (les orbitales atomiques s et p appartenant à la même couche électronique).

Les 3 orbitales hybridées « sp^2 » sont équivalentes, leurs axes de symétrie sont coplanaires et font entre eux des angles de 120° . L'orbitale « p » pure se situe de part et d'autre de ce plan, et son axe lui est perpendiculaire.

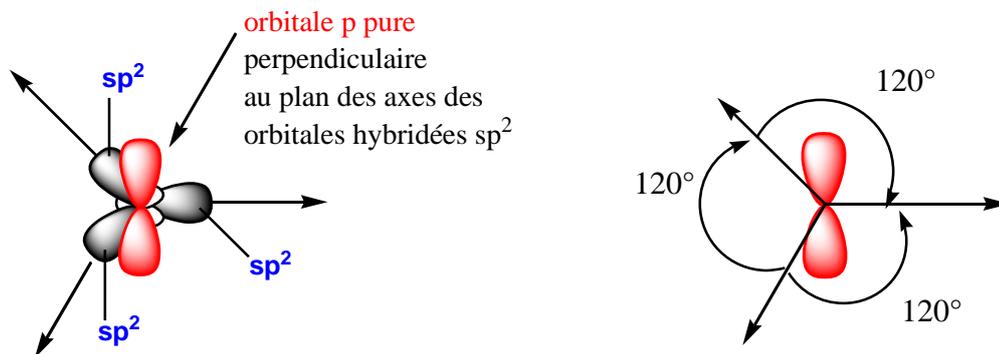
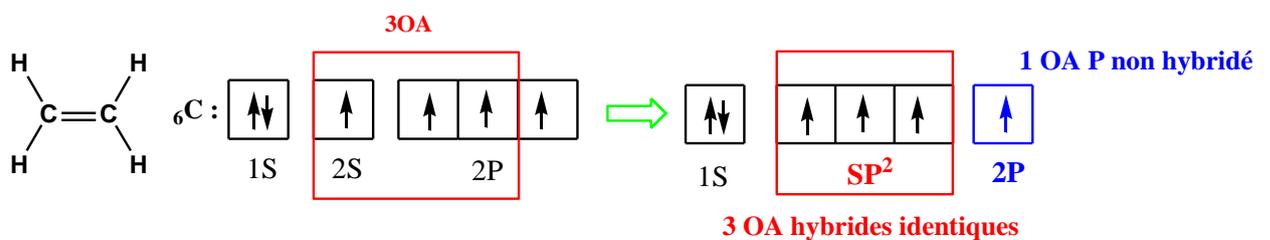


Figure 1-6 *Carbone hybridé sp^2*

Exemple : la molécule de l'éthylène C_2H_4



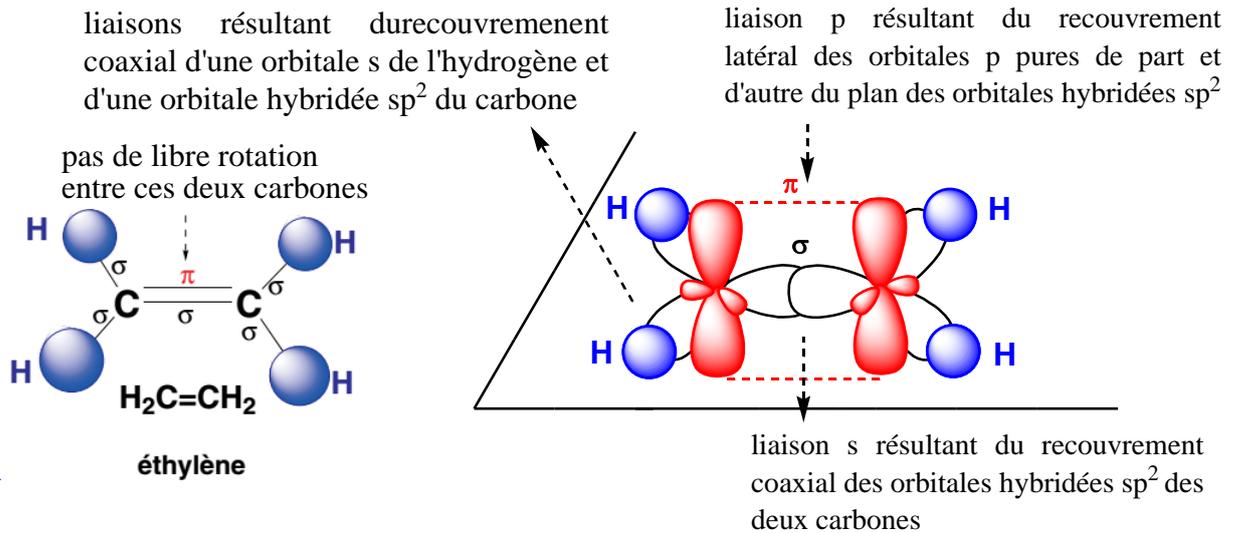


Figure 1-7

c°) L'hybridation sp :

L'hybridation sp résulte de la combinaison linéaire d'une orbitale atomique s avec 1 orbitale atomique p d'un atome (les orbitales atomiques s et p appartenant à la même couche électronique).

Lorsque le carbone est dans l'état d'hybridation « sp », deux orbitales p pures sont accompagnées de deux orbitales hybridées « sp » équivalentes et formées à partir de l'orbitale « s » et de la troisième orbitale « p » de la couche 2 du carbone.

- Les axes des deux orbitales « sp » sont colinéaires.
- Les axes des deux orbitales « p » pures sont perpendiculaires entre eux et à l'axe commun des orbitales hybridées « sp ».

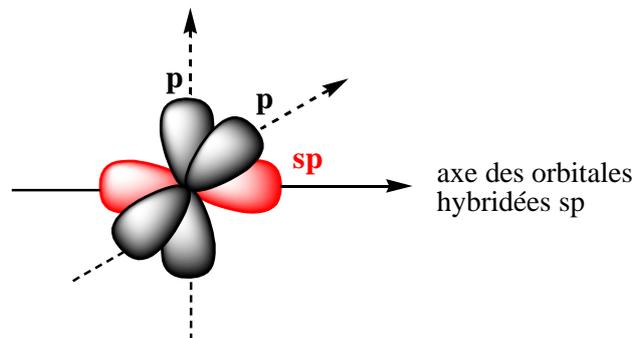
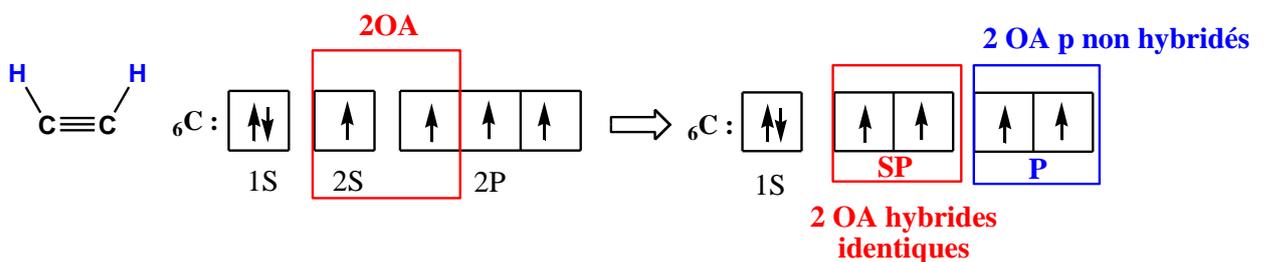


Figure 1-8 Carbone hybridé sp

Exemple : la molécule de l'acétylène C_2H_2



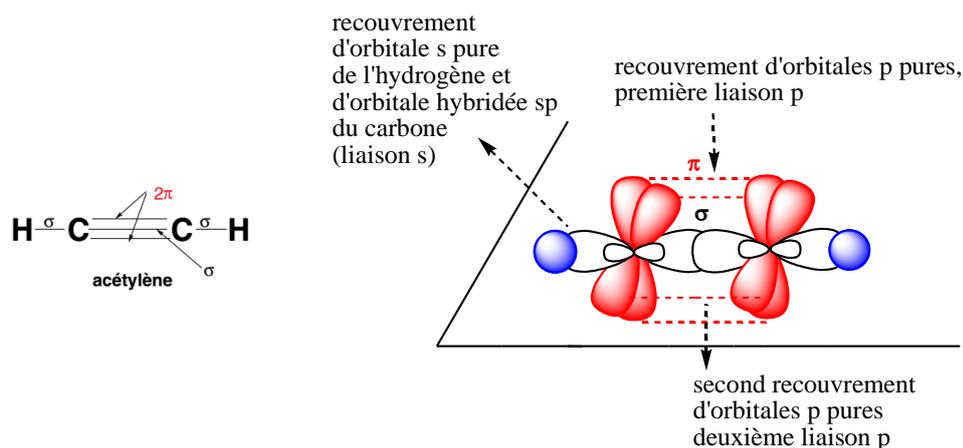


Figure 1-9

1.4 Liaison chimique :

Les molécules sont formées à partir d'atomes à l'aide des liaisons inter atomiques. il existe cependant plusieurs types de liaisons chimiques.

1.4.1 Liaison covalente :

Cette liaison est obtenue par la mise en commun de deux électrons entre deux éléments identiques, c'est le cas de la liaison H-H, ou différent comme le méthane CH_4 et chaque élément contribue par un nombre égale d'électron pour former un doublet d'électron appelé une liaison covalente ou liaison σ .

1.4.2 Liaison ionique (électrovalences) :

La liaison ionique résulte du transfert d'un ou plusieurs électrons de la couche périphérique d'un élément électropositif sur la couche externe d'un élément électronégatif. Dans ce cas les deux éléments auront une structure électronique d'un gaz rare.

Exemple : Chlorure de sodium NaCl

Il n'existe pas de liaison entre Na^+ et Cl^- en solution, ils sont indépendants les un des autres. En chimie organique les liaisons ioniques sont très fréquentes.

1.4.3 Liaison hydrogène :

C'est une liaison possible, elle n'est néanmoins pas une liaison covalente : un hydrogène est porté par un atome électronégatif ($\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{Cl}, \text{F}$). Les électrons de la liaison X-H sont attirés par X, la liaison covalente est donc polarisée avec X chargé δ^- , et H chargé δ^+ .

L'hydrogène chargé δ^+ va avoir tendance à combler sa lacune en interagissant avec un doublet non liant d'un **hétéro-élément** (dans notre cas, N ou O), formant la liaison hydrogène. Cette liaison est énergétiquement plus faible et est plus longue qu'une liaison covalente. Elle se présente sous deux formes soit intramoléculaire ou intermoléculaire.

a°) Liaison hydrogène intermoléculaires :

La liaison d'hydrogène intermoléculaire résulte de l'association de deux ou plusieurs molécules, elle se manifeste entre deux molécules au sein de l'eau et dans les alcools.

Exemple : la liaison hydrogène intermoléculaire dans la molécule d'eau

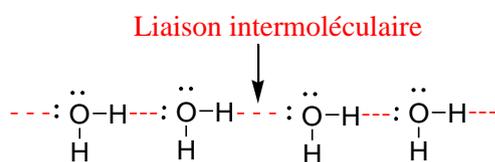


Figure 1-3 la liaison hydrogène intermoléculaire dans la molécule d'eau

La liaison d'hydrogène intermoléculaire est responsable des anomalies des propriétés physico-chimiques des molécules hydroxylées (point d'ébullition et point de fusion). Plus il y a de liaisons hydrogène entre les molécules d'un corps covalent, plus sa température de fusion (ou d'ébullition) est élevée

Molécules	Température de fusion [°C]	Température d'ébullition [°C]
H_2O	0	100
HF	-83	19
Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-117	79
Ethenediol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-13	197

Tableau 1-2 Exemple de quelques molécules possédant des températures de fusion et d'ébullition différente selon la nature leurs de liaisons.

b°) Liaison hydrogène intramoléculaires :

La liaison hydrogène intramoléculaires se manifeste à l'intérieur d'une même molécule qui conduit à la formation de cycles à cinq ou six atomes appelé phénomène de chélation. Les liaisons hydrogène intramoléculaires sont plus fortes que les liaisons d'hydrogène intermoléculaires. Elles restreignent les associations intermoléculaires, par conséquent elles abaissent le point d'ébullition.

Exemple :

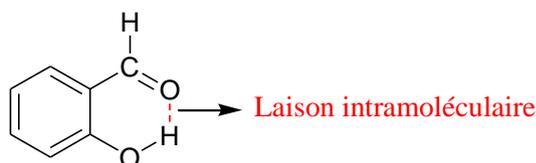


Figure 1-3 liaison hydrogène intramoléculaire dans l'aldéhyde salicyl

Chapitre 2

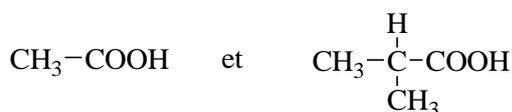
Composés Organiques

Chapitre 2 Composés organiques

2.3 Définition des fonctions chimiques :

On appelle fonction chimique ou groupement fonctionnel, l'atome ou le groupe d'atomes qui caractérise une famille de composés organiques et qui détermine l'ensemble de ses propriétés ainsi que sa réactivité chimique.

Soit les deux composés suivant :



Les deux composés présentent des propriétés communes dues au groupe fonctionnel carboxylique COOH.

L'ensemble des propriétés communes à plusieurs corps caractérise une fonction chimique. Les deux composés précédents appartiennent à la fonction carboxylique.

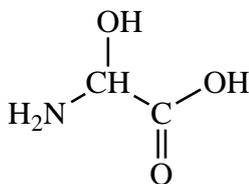
On peut ainsi classer les composés organiques à partir des fonctions auxquelles ils appartiennent.

2.4 Classification des principales fonctions chimiques :

2.2.1 Fonction principale :

Lorsqu'une molécule comporte deux ou plusieurs fonctions chimiques, l'une de ces fonctions sera considérée comme fonction principale et les autres comme groupements.

Exemple :



Ce composé comporte trois groupes fonctionnels différents : acide carboxylique, amine et alcool. Le groupement acide est la fonction principale et les deux autres sont considérés comme substituant.

Les fonctions chimiques sont classées selon la nature de l'hétéroatome minérale et le nombre de liaisons échangées par celui-ci et l'atome de carbone, on a la classification des fonctions chimique organique rapportée dans le tableau 2.1 suivant :

fonction	halogénée	oxygénée	azotée	soufrée
monovalente	$\begin{array}{c} \\ -C-X \\ \end{array}$ halogène	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$ alcool	$\begin{array}{c} \\ -C-N \\ \end{array}$ amine	$\begin{array}{c} \\ -C-SH \\ \end{array}$ thiol
bivalente	$\begin{array}{c} X \\ \diagup \\ C \\ \diagdown \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$ Carbonyle	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=N \\ \diagdown \end{array}$ Imine	
trivalente	$\begin{array}{c} X \\ \\ -C-X \\ \\ X \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ OH \end{array}$ Acide carboxylique $\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \diagdown \\ Y \end{array}$ Dérivée d'acide carboxylique	$-C\equiv N$ nitrile	

Tableau 2.1 Classification des fonctions organique principales

Pour un composé polyfonctionnel une priorité doit être établie pour nommer dans un ordre donné les différentes fonctions. De deux fonctions, celle dont la valence est la plus grande a la priorité. D'où le classement du tableau 2.2

ordre	fonction chimique	formule	suffixe	préfixe	valence
1	acide carboxylique	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ OH \end{array}$	oïque	carboxy	Fonction trivalentes
2	anhydride d'acide	$\begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ R_1-C \quad O-C-R_2 \end{array}$	anhydride ...ique		
3	ester	$\begin{array}{c} O \\ \\ R_1-C \\ \\ O-R_2 \quad (R_2 \neq H) \end{array}$	alkyl... oate	alkyloxy carbonyl	
4	halogénure d'acide	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ X \end{array}$	Halogén. oyle	halogéno formyl	

Tableau 2.2 Classement des fonctions organique par ordre décroissant des priorités.

5	amide	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	amide	Amino formyl	
6	nitrile	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Nitrile	cyano	
7	aldéhyde	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	al	formyl	Fonction bivalentes
8	cétone	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2 \quad \text{R}_1 \text{ et } \text{R}_2 \neq \text{H}$	one	oxo	
9	alcool	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{R}_3 \end{array}$	ol	hydroxy	Fonction monovalente
10	amine	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{R}_2-\text{N}-\text{R}_3 \end{array}$	amine	amino	
11	éther oxyde	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2 \quad (\text{R}_1 \text{ et } \text{R}_2 \neq \text{H})$	-	oxa	
12	composés halogénés	$\text{R}-\text{X} \quad (\text{R} \neq \text{H})$	-	halo	

Tableau 2.2 (suites) : Classement des fonctions organique par ordre décroissant des priorités.

Remarque :

Une fonction prioritaire est nommée par sa terminaison, les autres fonctions sont nommées par leurs préfixes.

2.5 Nomenclature des composés organiques :

Le nom systématique d'un composé organique est quant à lui établi selon des règles strictes édictées par un organisme international (l'union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC), Cette nomenclature universelle, est donc un grand outil pour les chimistes partout dans le monde elle permet à tout chimiste de retrouver la structure exacte d'un composé.

2.5.1 Nomenclature des alcanes :

a) Nomenclature des alcanes non ramifié :

Les noms des alcanes non ramifiés (chaîne droite ou linéaire) contiennent deux parties : une racine numérique et un suffixe.

Racine numérique	suffixe
------------------	---------

La racine numérique : indique le nombre d'atomes de carbones de la chaîne.

Le suffixe : pour les alcanes sera **-ane**

Exemple :



Pour un alcane possédant cinq atomes de carbones le préfixe sera **pent-** ; le suffixe sera **-ane** ; pour conduire au nom fondamental **pentane**.

b) Nomenclature des alcanes ramifiés :

La nomenclature des alcanes ramifiés suit les règles suivantes établies par l'IUPAC.

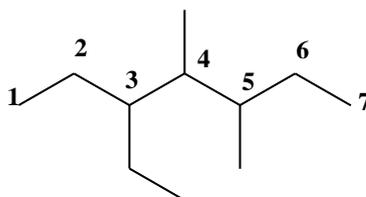
1. Repérer et nommer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule.
2. Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la plus longue chaîne en tant que **substituant alkyles**.
3. Numérotter la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.
4. Ecrire le nom de l'alcane en arrangeant tout d'abord tous les substituants par ordre alphabétique (chacun étant précédé, à l'aide d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est rattaché), puis en y adjoignant le nom du substrat ou nom fondamental.

Substituants	Racine numérique	Suffixe
--------------	------------------	---------

N° des positions séparés par des virgules pour chaque substituant	Tiret	Préfixes multiplicatifs + nom de substituants (ordre alphabétiques)	Racine numérique	Suffixe
---	-------	---	------------------	---------

Substituants

Exemple :



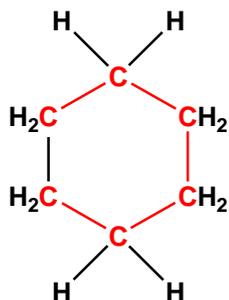
3-éthyl-4,5-diméthylheptane

un substituant (ou groupement alkyle) est nommé de la même façon qu'un alcane sauf que le suffixe ne sera plus **-ane** mais **-yl**. Tableau 2.3

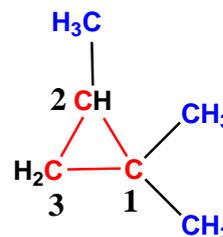
c) Nomenclature des alcanes cycliques :

Pour nommer les alcanes cycliques il suffira de rajouter le préfixe cyclo- à la racine numérique.

Exemple :



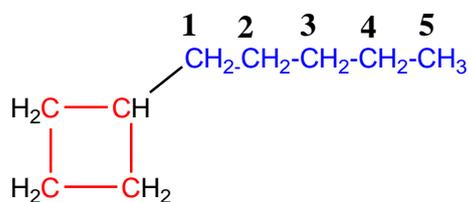
Cyclohexane



1,1,2-triméthylcyclopropane

Les cycles sont prioritaires par rapport aux chaînes linéaires ou ramifiées. Mais si la chaîne linéaire liée au cycle contient plus de carbones que le cycle lui-même, celui-ci devient alors un substituant.

Exemple :



cyclobutylpentane

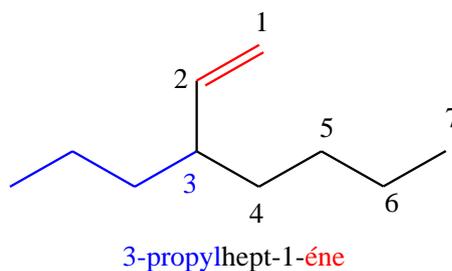
2.5.2 Nomenclature des alcènes :

Les alcènes sont des hydrocarbures à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée) avec une double liaison carbone-carbone (**C=C**). Le suffixe de la famille est : **-ène**

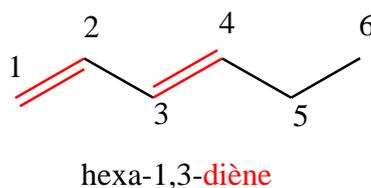
Pour nommer un alcène, comme pour les alcanes il faut suivre les règles suivantes :

1. Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient les deux carbones impliqués dans la double liaison.
2. Indiquer, à l'aide d'un nombre, la localisation de la double liaison dans la chaîne principale, en commençant le numérotage par l'extrémité la plus proche de la double liaison (indice le plus faible). Ce chiffre sera placé entre la racine numérique et le suffixe entre deux tirets.
3. Le nom de l'alcène est obtenu à partir de celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone en remplaçant la terminaison **ane** par la terminaison **ène**.
4. lorsqu'il y a plusieurs doubles liaisons, on choisit la chaîne qui renferme le maximum de doubles liaisons.

Exemple :



Exemple :

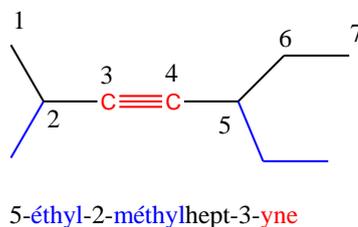


2.5.3 Nomenclature des alcynes :

Les alcynes sont des hydrocarbures à chaîne ouverte dont la molécule possède une triple liaison carbone-carbone.

Les règles de nomenclature des alcènes s'appliquent également aux alcynes, étant entendu que le suffixe **-ène** sera remplacé par **-yne**.

Exemple :

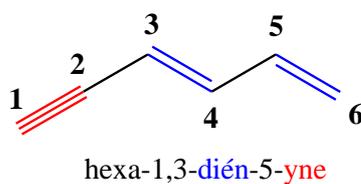


Cas d'une double et triples liaisons au sein de la même molécule

Si on a la fonction alcène et la fonction alcyne au sein de la même molécule, la fonction alcène est prioritaire sur la fonction alcyne.

La chaîne principale contient le maximum de doubles liaisons et éventuellement la ou les triples liaisons.

Exemple :



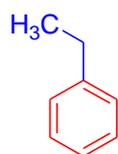
2.5.4 Nomenclatures des hydrocarbures benzéniques :

La molécule du benzène de formule générale C_6H_6 est la plus simple des hydrocarbures benzéniques.

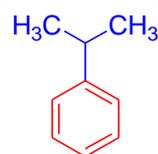
a) Cas des benzènes mono-substitués :

Pour la nomenclature, La chaîne principale sera ici le benzène il faut rajouter le nom du substituant sous forme de préfixe au mot benzène.

Exemple :



1-ethylbenzene

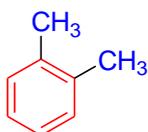


isopropylbenzene

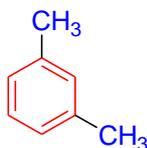
b) Cas des benzènes di-substitués :

Les benzènes **di-substitués** peuvent exister sous trois isomères, qui seront indiqués soit par les nombres (1,2) ; (1,3) ; (1,4) soit respectivement par ortho (o), méta (m), para (p).

Exemple :



1,2-diméthylbenzène
o-diméthylbenzène
o-xylène



1,3-diméthylbenzène
m-diméthylbenzène
m-xylène

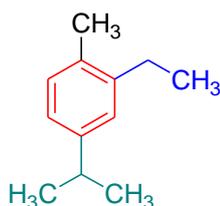


1,4-diméthylbenzène
p-diméthylbenzène
p-xylène

c) Cas des benzènes tri-substitués :

Pour nommer les dérivés **tri- ou poly substitués** du benzène, on numérote les six carbones du cycle benzénique de manière à avoir le jeu de chiffres localisateurs le plus petit possible.

Exemple :



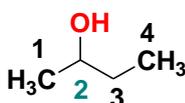
2-éthyl-4-isopropyl-1-méthylbenzène

2.5.5 Nomenclatures des alcools : R-OH

La nomenclature des alcools consiste à les considérer comme des dérivés d'alcane. La terminaison **-e** de l'alcane est remplacée par **-ol**.

1. Rechercher et nommer la plus longue chaîne qui contient la fonction alcool. La molécule peut présenter des plus longues chaînes carbonées, mais celles-ci sont ignorées dans la nomenclature du substrat.
2. Indiquer, à l'aide d'un nombre, la localisation de la fonction alcool dans la chaîne principale, en commençant le numérotage par l'extrémité la plus proche de OH (indice le plus faible).
3. Nommer, numéroter et arranger les substituants.

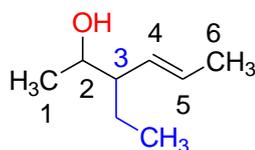
Exemple :



butan-2-ol

Dans le cas où la fonction alcool est prioritaire, elle porte l'indice le plus faible et impose le sens de la numérotation ; les autres fonctions présentes sont désignées par un préfixe.

Exemple :



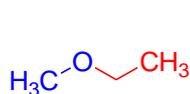
3-éthyl hex-4-èn-2-ol

2.5.6 Nomenclatures des Éthers-oxydes : R-O-R'

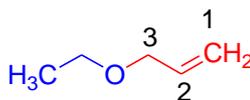
Pour nommer les composés de la forme **R'-O-R**, il faut d'abord déterminer un nom de base qui est celui du composé RH correspondant au groupe R prioritaire, c'est à dire celui qui contient le plus de carbones, ou une insaturation ou une fonction.

Le groupe **R'O-**, groupe alkoxy, qui contient l'autre groupe R' est considéré comme un substituant dans le composé de base et constitue un préfixe devant son nom.

Exemple :



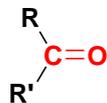
méthoxyethane



3-éthoxyprop-1-ène

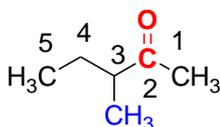
2.5.7 Nomenclature des cétones :

Une cétone est un composé dont la molécule referme un groupe carbonyle C=O lié à deux atomes de carbone.



Pour la nomenclature des cétones on va les considérer comme des dérivés des alcanes. La terminaison **-e** de l'alcane de même squelette carboné est remplacé par le suffixe **-one** suivie de l'indice de position le plus faible possible.

Exemple :



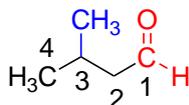
3-méthylpentan-2-one

2.5.8 Nomenclature des aldéhydes : R-CHO

Les composés comportent le groupement fonctionnel aldéhyde -CHO toujours situé en bout de chaîne. La chaîne carbonée principale inclut l'atome de carbone fonctionnel (-CHO) numéroté 1.

Pour la nomenclature des aldéhydes on va les considérer comme des dérivés des alcanes. La terminaison **-e** de l'alcane de même squelette carboné est remplacé par le suffixe **-al** suivie de l'indice de position le plus faible possible.

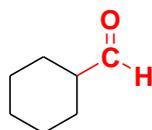
Exemple :



3-méthylbutanal

Les aldéhydes cycliques dans lesquels la fonction est liée directement à un cycle sont nommés en ajoutant la terminaison carbaldéhyde au nom du cycle.

Exemple :



cyclohexane carbaldéhyde

2.5.9 Nomenclature des acides carboxyliques : R-COOH

Les acides carboxyliques sont caractérisés par le groupe fonctionnel **-COOH**.

En **série acyclique**, Pour la nomenclature des aldéhydes on va les considérer comme des dérivés des alcanes. La terminaison **-e** de l'alcane de même squelette carboné est remplacée par le suffixe **oïque** suivie de l'indice de position le plus faible possible.

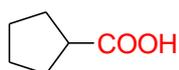
Exemple :



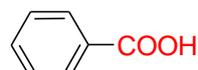
Acide éthanoïque (acide acétique)

En **série cyclique**, les acides dont la fonction est directement liée à un cycle sont nommés en tant qu'acides cycloalcanecarboxyliques, et en **série aromatique**, ils sont nommés en tant qu'**acides benzoïques**.

Exemple :



Acide cyclopentanecarboxylique



Acide benzoïque

2.5.10 Nomenclature des amines :

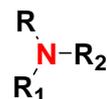
Il existe trois types d'amines :



Amine primaire



amine secondaire

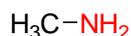


amine tertiaire

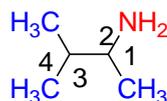
a) les amines primaires :

La meilleure manière de les nommer consiste à les considérer comme des dérivés des alcanes. La terminaison **-e** de l'alcane est remplacée par **-amine**.

Exemple :



méthylamine

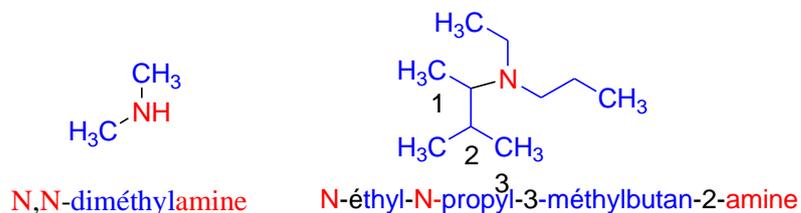


3-méthylbutan-2-amine

b) les amines secondaires et tertiaires :

Pour les amines secondaires ou tertiaires, le substituant alkyle le plus important de l'azote est choisi pour former le nom alcan-amine de base et l'(es) autre(s) groupe(s) est (sont) nommé(s) en tant que substituant(s) à la suite de la (des) lettre(s) N- (N,N-).

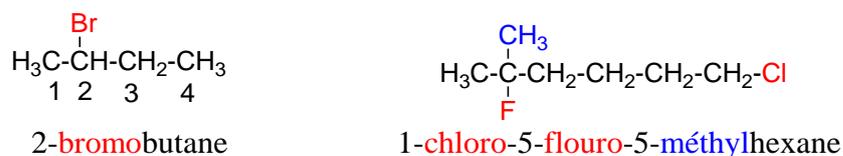
Exemple :



2.5.11 Nomenclature des dérivés halogénés : R-X :

Les dérivés halogénés des hydrocarbures sont nommés comme des hydrocarbures substitués. Ces substituants (F: fluoro, Cl: chloro, Br: bromo, I: iodo) sont toujours cités en préfixe, précédés ou non d'un préfixe multiplicatif.

Exemple :



Chapitre 3

Les Effets Structuraux

Chapitre 3 Les effets structuraux

3.1 Définitions des effets électroniques :

Sont des effets de polarisation moléculaire qui consistent au déplacement d'électrons sur le squelette moléculaire et qui sont responsables des propriétés réactionnelles des molécules.

On distingue deux types d'effets électroniques :

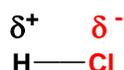
- 1) l'effet inductif qui agit sur les électrons δ , il est lié à la polarisation d'une liaison.
- 2) l'effet mésomère qui agit exclusivement sur les **électrons π** et les électrons non partagés (électron célibataire ou radical, doublet non liant), il est donc due à la délocalisation des électrons.

3.2 Polarisation des liaisons sigma :

Quand deux atomes différents sont liés par une liaison sigma, l'atome le plus électronégatif attire plus fortement le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est pas symétrique, il est déplacé vers l'élément le plus électronégatif, dans ce cas, on dit que la liaison est polarisée.

Il se crée sur les atomes des charges partielles : δ^+ sur l'atome le moins électronégatif et δ^- sur l'atome le plus électronégatif.

Exemple :



Dans le cas des composés halogénés R-X, la liaison C-X est polaire d'une part et polarisable d'autre part. La polarisation de la liaison C-X est due aux caractères propres des atomes qui la constituent (différence d'électronégativité).

Remarque :

L'électronégativité augmente de la gauche vers la droite sur une même période, et du bas vers le haut sur une même colonne.

3.3 Effets inductifs (ou inducteurs) :

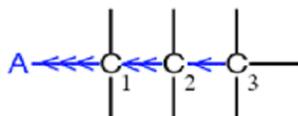
L'**effet inductif** est un effet électronique qui se transmet le long des **liaisons σ** . Les liaisons impliquées se polarisent du fait de la différence d'électronégativité des atomes liés.

L'intensité de l'effet inductif décroît avec le nombre de liaisons et devient nulle à partir de la quatrième liaison.

On distingue deux types d'effet inductif :

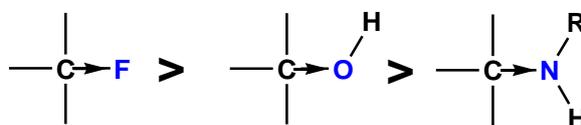
3.3.1 Effet inductif attracteur (-I) :

L'effet inductif attracteur est noté **-I**. la densité électronique se déplace du carbone vers l'atome lié supposé plus électronégatif **A**. La force de L'effet inductif **-I** du groupement dépend de l'électronégativité de l'atome lié **A**.



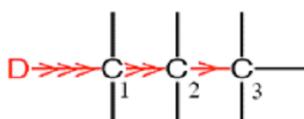
Le transfert d'électrons le long de la liaison σ est d'autant plus fort que l'atome lié au carbone est plus électronégatif.

Exemple :

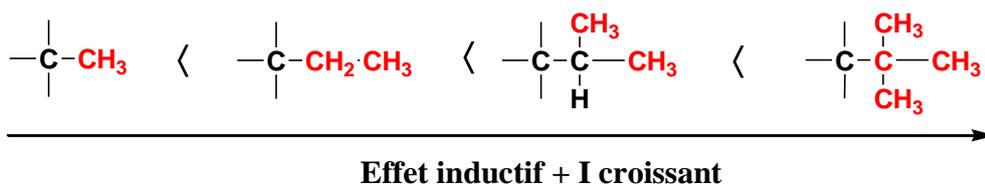


3.3.2 Effet inductif donneur (+I) :

On le note **+I**, l'atome de carbone étant lié à un atome moins électronégatif **D**, le transfert électronique se fait vers le carbone.



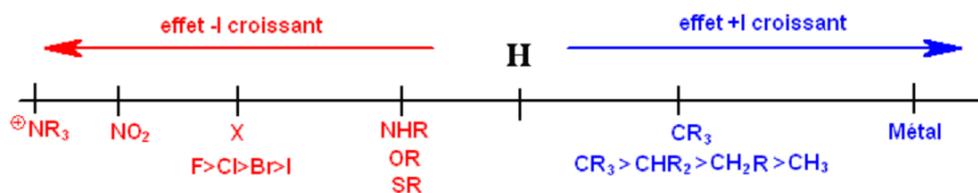
Exemple :



- Les chaînes alkyles ont un effet **inductif + I**. les effets inductifs sont additifs.
- Les métaux ont un effet inductif **+I** assez marqué compte tenu de leurs différences d'électronégativité avec le carbone.
- Les effets inductifs sont additifs.

Remarque :

L'effet attracteur de **-I** ou donneur de **+I** décroît rapidement avec la distance (pratiquement nulle au-delà de 3 à 4 liaisons).



Classement des effets inductifs

3.4. Délocalisation des électrons π :

3.4.1 Etude de la molécule de butadiène-1 :

La molécule du buta-1,3-diène ${}^1\text{CH}_2={}\text{CH}^3\text{CH}^4=\text{CH}_2$ est plane : les 10 atomes sont dans le même plan ; la longueur des liaisons ${}^1\text{C}-{}^2\text{C}$ et ${}^3\text{C}-{}^4\text{C}$ est de 1.36 \AA , tandis que la longueur de la liaison ${}^2\text{C}-{}^3\text{C}$ est de 1.48 \AA .

Dans la molécule du buta-1,3-diène les quatre atomes de carbones ont le même degré d'hybridation soit sp^2 . Chacun porte donc une orbitale p_z pure perpendiculaire au plan des trois orbitales sp^2 (figure 3-1).

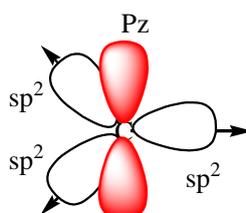


Figure 3-1 Orbitales d'un atome de carbone hybridé sp^2

La molécule du buta-1,3-diène est composée de 2 liaisons π , formées par 4 électrons p qui se recouvrent en formant un nuage unique des ces électrons.

Le recouvrement des quatre orbitales p_z pure perpendiculaires de la molécule du buta-1,3-diène engendre les liaisons π (figure 3-2).

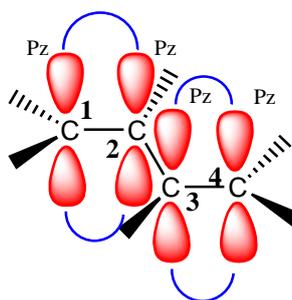


Figure 3-2 Le recouvrement des quatre orbitales p_z

La molécule du buta-1,3-diène est plane donc il n'y a pas libre rotation autour de la liaison de ${}^2\text{C}-{}^3\text{C}$, cette liaison est intermédiaire entre simple et double liaison ce la explique l'existence d'un recouvrement partiel des orbitales p_z de ${}^2\text{C}$ à ${}^3\text{C}$ (figure 3-3).

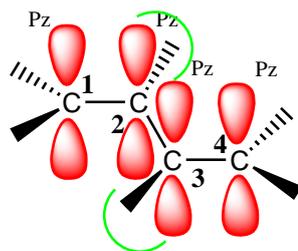


Figure 3-3 Recouvrement partiel des orbitales pz de ^2C à ^3C

On peut dire alors que *les électrons π sont répartis et délocalisés* sur l'ensemble du squelette carboné de la molécule du buta-1,3-diène $^1\text{C}-^2\text{C}-^3\text{C}-^4\text{C}$. Nous dirons qu'il existe un phénomène de *conjugaison*.

3.4.2 Etude de la molécule du benzène :

Le benzène, C_6H_6 est un monocycle plan constitué de trois doubles liaisons conjuguées, l'étude expérimentale de cette molécule ont montré que :

- Les centres des six atomes de carbones sont dans le même plan
- La molécule est cyclique.

Les six atomes de carbones sont hybridés sp^2 et porteurs d'une orbitale p pure perpendiculaire au plan du cycle est répartis au sommet d'un hexagone régulier (figure 3-4).

Les six électrons π sont délocalisés et répartis sur l'ensemble du squelette carboné

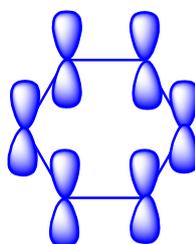


Figure 3-4 Les orbitales p perpendiculaire de la molécule de benzène

3.4.1 Conséquence du phénomène de délocalisation des électrons pi :

a) Stabilisation de la molécule :

La délocalisation des électrons abaisse l'énergie de la molécule en augmentant sa stabilité. *Une espèce chimique est autant plus stable que les électrons sont plus délocalisés.*

b) Caractères aromatiques des systèmes cycliques conjugués :

Les Composés aromatiques sont tels que les atomes du cycle comportent soit un électron p libre, soit un doublet p libre, ils possèdent $(4n+2)$ (*règle de Hückel*) électrons π délocalisés sur les molécules, avec $n = 0, 1, 2, \dots$

Ces molécules possèdent une grande stabilité en raison de la délocalisation des électrons π .

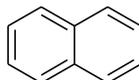
Exemple :

Le benzène



Le benzène est aromatique avec $n = 1$ il possède 6 électrons π délocalisable.

Le naphthalène

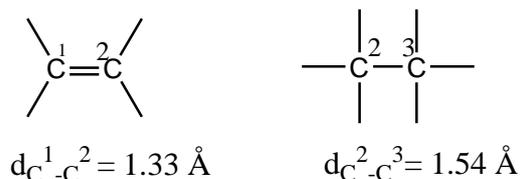


Le naphthalène est aromatique avec $n = 2$ il possède 10 électrons π délocalisable.

c) Modification de la géométrie de la molécule :

La délocalisation des électrons π se traduit par un nivellement des différences entre simple et doubles liaisons. Les exemples suivants mettent ce phénomène en évidence.

Exemple :



d) Empêchement à la libre rotation :

La délocalisation des électrons π interdit la libre rotation autour des liaisons qui peuvent avoir un caractère de liaison σ , c'est le cas de la liaison $^2C-^3C$ dans la molécule du buta-1,3-diène $^1CH_2=^2CH-^3CH=^4CH_2$.

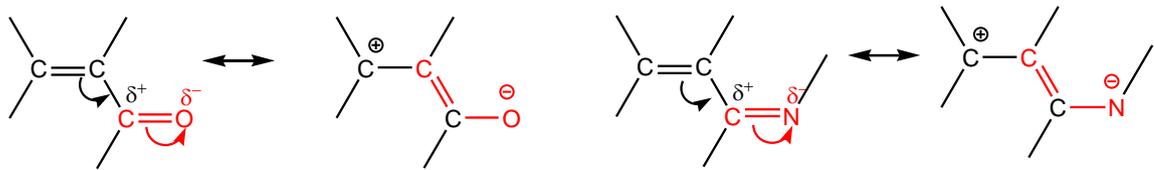
3.5 Mésonérie et résonances :

L'effet mésomère est un effet électronique qui se transmet au travers des électrons de liaison π et des électrons de doublet non liants. La transmission de l'effet mésomère est assurée par la conjugaison.

L'effet mésomère est plus puissant que l'effet inductif et peut se propager plus facilement sur le squelette moléculaire par conjugaison. On note deux types d'effets mésomères. Les effets donateurs d'électrons (+**M**) et les effets attracteurs d'électrons (-**M**).

3.5.1 Effet mésomère attracteur (-**M**) :

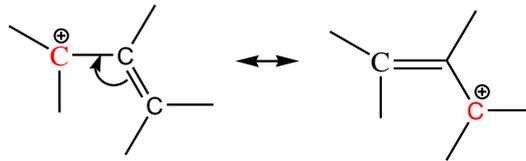
Lorsque les atomes O, S ou N sont liés à un carbone par une double liaison, le groupe correspondant, carbonyle, thiocarbonyle ou imino exerce un **effet mésomère électro-attracteur** (-**M**).



Cétone (ou aldéhyde) vinylique

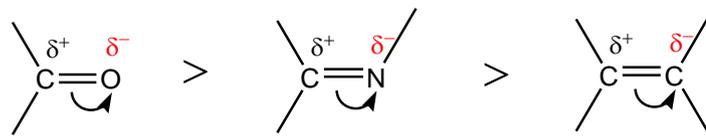
imine vinylique

Les carbones chargés positivement exercent aussi un effet (-M) dans les carbocations allyliques.



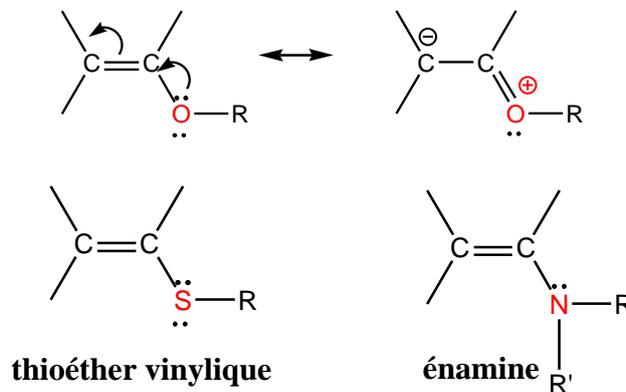
Carbocation allylique

L'effet mésomère -M est d'autant plus marqué que l'atome lié est électro-négatif.



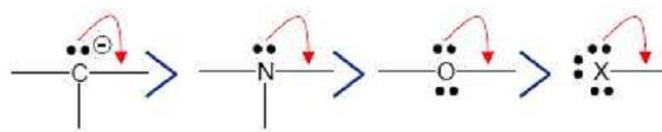
3.5.2 Effet mésomère donneur (+M) :

Lorsque les atomes O, S ou N sont liés d'une part à une double liaison, et d'autre part, par une liaison simple, à un carbone appartenant lui-même à un groupe carboné.

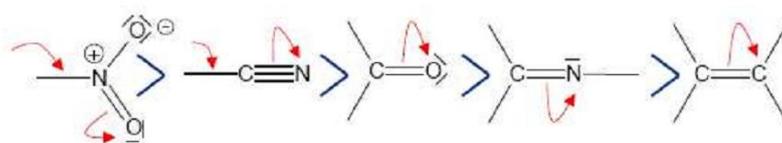


3.5.3 Classement des substituant à l'effet mésomère :

a) Effet mésomère donneur (+M) :



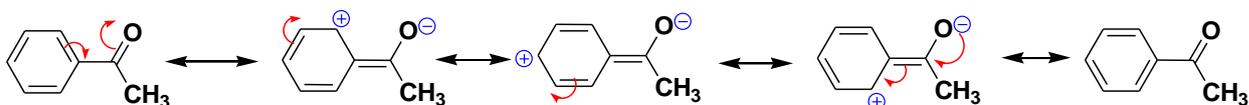
b) Effet mésomère donneur (+M) :



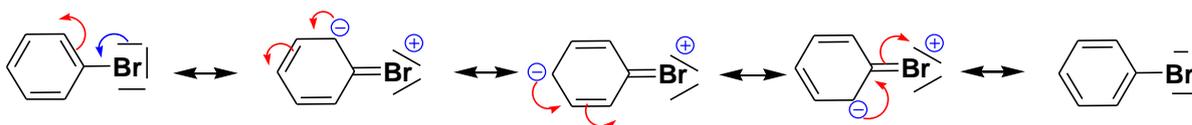
3.5.4 Ecriture des formes mésomères :

Lorsque l'on écrit des formes limites mésomères, il faut toujours respecter la neutralité de la molécule. Pour une molécule de départ, qui est neutre, toutes les formes mésomères doivent être globalement neutre (autant de charges plus que de charges moins).

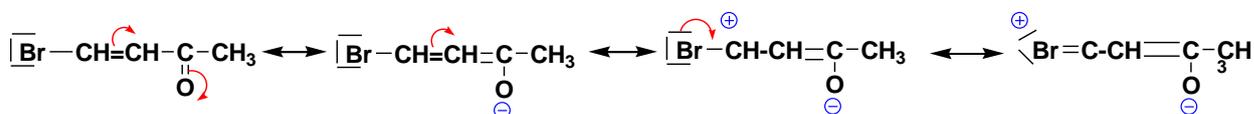
Exemple :



Exemple :



Exemple :



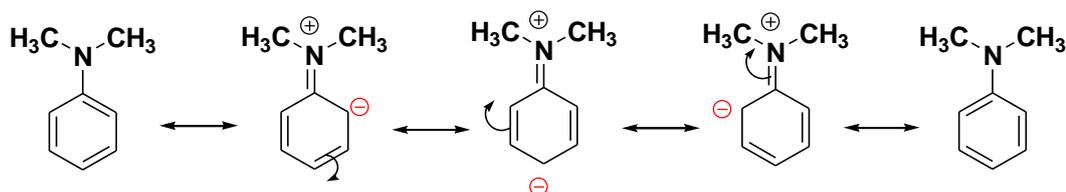
3.6 Effet stérique :

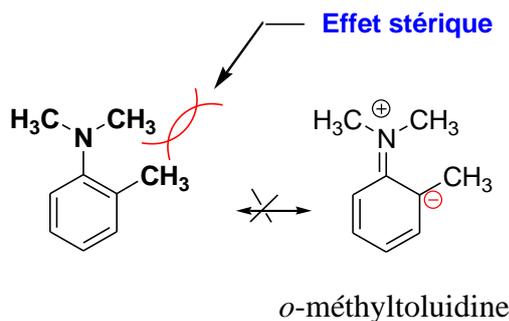
L'**effet stérique** est une interaction défavorable entre deux groupements due à la répulsion de leurs nuages électroniques.

L'encombrement stérique diminue l'acidité ou la basicité soit en empêchant la solvation des ions, soit en empêchant la stabilisation par résonance.

Exemple :

La *N,N*-diméthylaniline (toluidine) est six fois moins basique que l'*o*-méthyltoluidine parce que le méthyle en *ortho* empêche la molécule d'adopter une forme planaire. Il n'y a donc pas de résonance possible, ce qui rend le doublet d'électrons sur l'azote plus localisé, plus disponible, i.e. plus basique.





3.7 Conséquence des effets structuraux sur l'acidité et la basicité d'un composé organique :

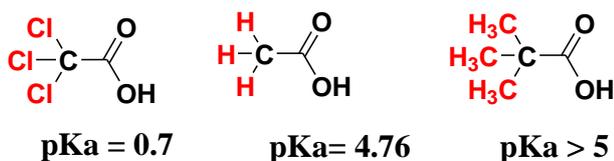
3.7.1 Effet inductif :

Pour un acide carboxylique $\mathbf{R-COOH}$,

- Plus le pKa est bas, plus l'acide est fort (plus la base conjuguée est faible).
- Plus le pKa est élevé, plus l'acide est faible (plus la base conjuguée est forte).

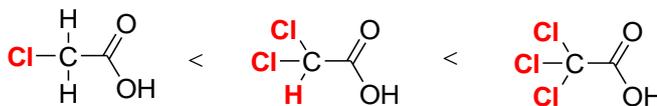
Si \mathbf{R} est un groupement attracteur il va augmenter l'acidité tandis que si \mathbf{R} est un électro-donneur va diminuer l'acidité.

Exemple :

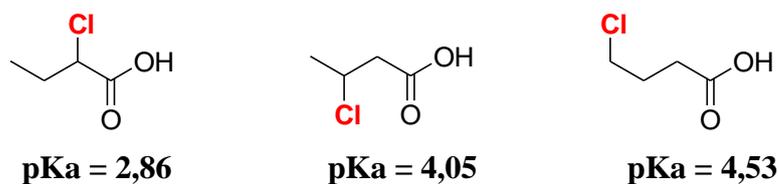


L'effet inductif augmente avec l'électronégativité des atomes, par exemple, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ est plus acide que $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ qui est plus acide que $\text{CBr}_3\text{CO}_2\text{H}$ etc. Aussi, l'habileté à stabiliser des charges négatives suit l'ordre suivant : $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$.

Les effets inductifs sont additifs, l'effet (-I) augmente avec le nombre d'atomes électronégatifs.

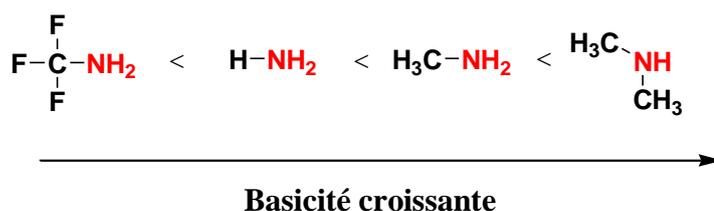


Les effets inductifs diminuent rapidement avec la distance.



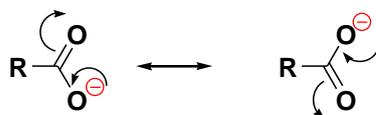
- Pour les **amines aliphatique** tout groupement **+I** renforce la densité sur l'atome de l'azote et augmente la basicité, et tout groupement **-I** la diminue.

Exemple :



3.7.2 Effet mésomère :

L'anion carboxylate possède deux formes mésomères. Il y a ici un effet de **résonance** qui stabilise la charge négative de l'ion carboxylate. On parle de **délocalisation** des π électrons sur le système.

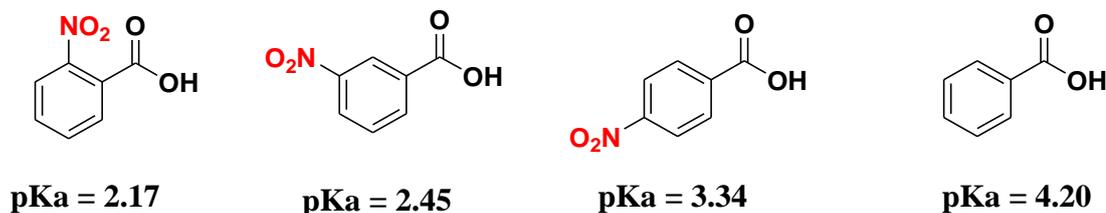


Le groupement **R** influe sur les propriétés acido-basiques :

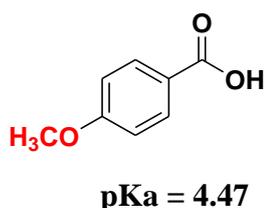
- Si **R** est (+M), l'anion carboxylate est déstabilisé, car la charge négative est renforcée donc l'acidité diminue.
- Si **R** est (-M), l'anion carboxylate est stabilisé, donc l'acidité augmente.
- Un groupement électro-attracteur, comme c'est le cas du groupe phényle, va diminuer cette valeur de pKa. Cette valeur sera encore plus diminuée (c'est-à-dire une acidité encore plus forte). Si l'on place un groupement attracteur d'électrons sur le groupement phényle.
- Un aromatique substitué par un groupement électro-donneur va augmenter la valeur du pKa par rapport au phényle non substitué (donc diminuer son acidité).

Exemple :

- Groupement mésomère attracteur



- Groupement mésomère donneur



Chapitre 4

Isomérisation

Chapitre 4 Isomérisation

4.1 Isomérisation :

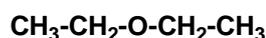
Les molécules qui ont en commun une même formule brute sont des molécules isomères. Elles diffèrent entre elles par leurs formules développées.

Exemple :

Pour la formule brute $C_4H_{10}O$ on peut trouver les isomères suivants :



butan-2-ol



oxyde d'éthyle

Ces deux composés ont des groupements fonctionnels différents (alcool et éther-oxyde) mais ils ont la même formule brute.

Il existe deux types d'isomérisation : l'isomérisation de *constitution* et la *tautomérisation*.

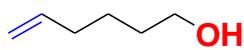
4.1.1 Isomérisation de constitution :

Les composés de même formule brute se différencient par la nature et l'ordre des liaisons qui rassemblent les différents atomes dans leurs molécules. On distingue pour ce type d'isomérisation, les *isomères de fonction*, *isomérisation de chaîne* et *isomérisation de position*.

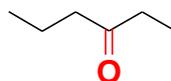
a) Isomérisation de fonction :

Les isomères correspondants possèdent la même chaîne carbonée, mais diffèrent entre eux par la nature de leur(s) fonction(s).

Exemple :



hex-5-èn-1-ol



hexan-3-one

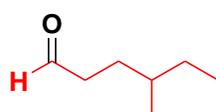
b) Isomérisation de chaîne :

Les isomères de chaîne diffèrent entre eux par l'enchaînement des atomes de carbone qui forment ce qu'on nomme la chaîne carbonée ou le squelette carboné de la molécule.

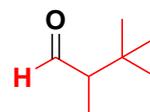
Exemple :



heptanal



4-méthyl-hexanal

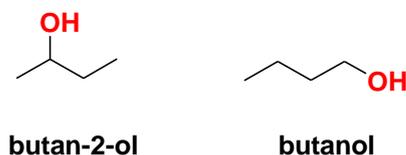


2,3,3-triméthyl-butanal

c) Isomérisation de position :

L'isomérisation de position c'est Le déplacement d'une ou plusieurs fonctions sur une même chaîne carbonée.

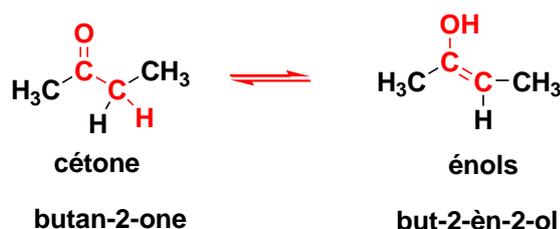
Exemple :



4.2 Tautomérisation :

Cette isomérisation est liée à un équilibre chimique rapide entre deux composés par migration d'un atome hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel. C'est le cas de la tautomérisation céto-énolique.

Exemple :



Remarque :

Ces différents isomères possèdent en général des propriétés physiques différentes en particulier leur point d'ébullition.

4.3 Stéréochimie :

La *stéréochimie* c'est l'étude des molécules dans l'espace elle montre que les atomes peuvent être liés les uns aux autres dans le même ordre tout en ayant une disposition géométrique différente.

D'où l'apparition d'une nouvelle isomérisation : *la stéréoisomérisation*.

On appelle *stéréoisomères*, des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.

Il existe différentes manières de représenter les stéréoisomères dans l'espace :

4.3.1 Représentation perspective (ou perspective cavalière) :

Les liaisons sont représentées par des segments qui représentent la perspective de la molécule. Le dessin suivant représente l'un des stéréoisomères du 2, 3-diméthylbutane en utilisant la représentation perspective cavalière (Figure 4.1).

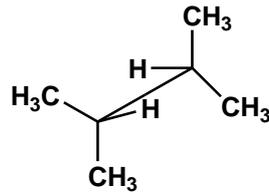


Figure 4-1 : *R*présentation en perspective du 2, 3-diméthylbutane

Cette représentation est très utilisée pour les cycles, par exemple pour le cyclohexane C_6H_{12} . (Figure 4.2).

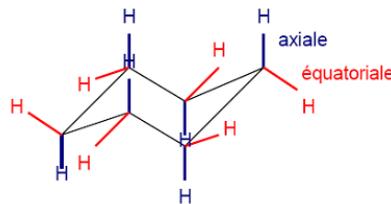


Figure 4-2 : *R*présentation en perspective du cyclohexane

4.3.2 Représentation de Cram :

Elle consiste à représenter une liaison par convention (Figure 4.3).

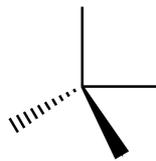


Figure 4-3 *Représentation de Cram*

- Liaison dans le plan : ———
- Liaison en avant du plan :
- Liaison en arrière du plan :

4.3.3 Projection de Fischer :

En projection de Fischer, les liaisons sont représentées par des traits pairs et verticaux et horizontaux, selon les conventions suivantes :

- Les traits verticaux représentent les liaisons en arrière du plan de la figure et les traits horizontaux représentent les liaisons en avant du plan de la figure.
- La chaîne carbonée la plus longue est placée verticalement et numérotée de haut en bas
- La fonction la plus oxydée est placée en haut.

Cette représentation est utilisée, essentiellement en biochimie pour représenter les sucres et les acides aminés (Figure 4-4).

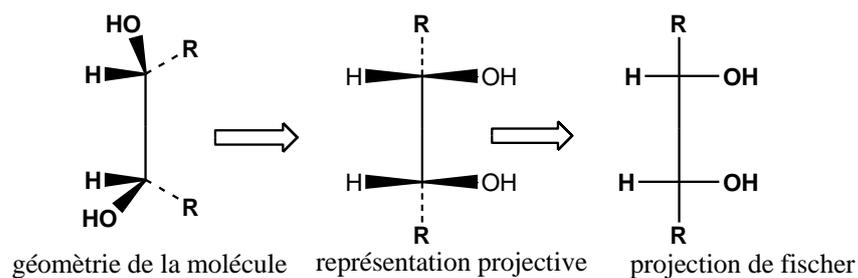
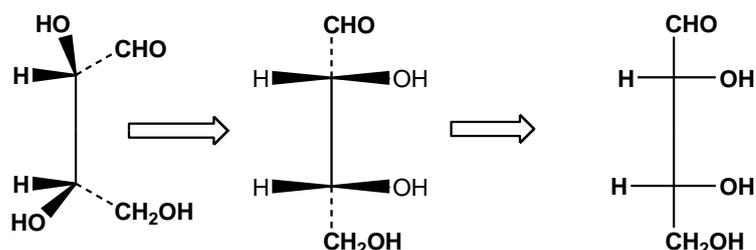


Figure 4-4 *Projection de Fischer*

Exemple :



4.3.4 Projection de Newman :

Dans la représentation de Newman, la molécule est regardée dans l'axe d'une liaison simple C-C entre deux atomes de carbone voisins. On regarde dans l'axe de la liaison C_a-C_b.

Le premier carbone C_a est représenté par un point, les trois substituants sont dessinés en étoile à partir de ce point. Le deuxième carbone C_b qui est situé en arrière est représenté par un cercle sur lequel vient se greffer les trois substituants étoile (Figure 4.5).

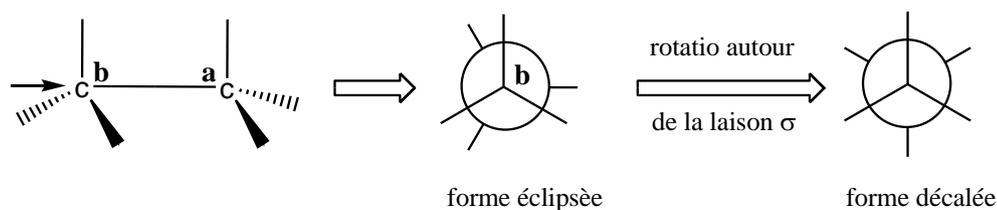


Figure 4-5 *Projection de Newman*

La Projection de Newman d'un composé organique permet d'étudier ses différentes conformations (on passe d'un conformère à un autre par rotation autour d'une liaison simple C-C).

4.4 Stéréoisoméries :

Les stéréoisomères sont des composés de même formule développée plane mais dont la disposition des atomes dans l'espace est différente.

Il existe deux types de stéréoisomères : les isomères de conformationnels et les isomères configurationnels.

4.4.1 Isomères configurationnels ou conformères :

Molécules d'éthane $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, représentée en perspective et en projection de Newman (Figure 4.6)

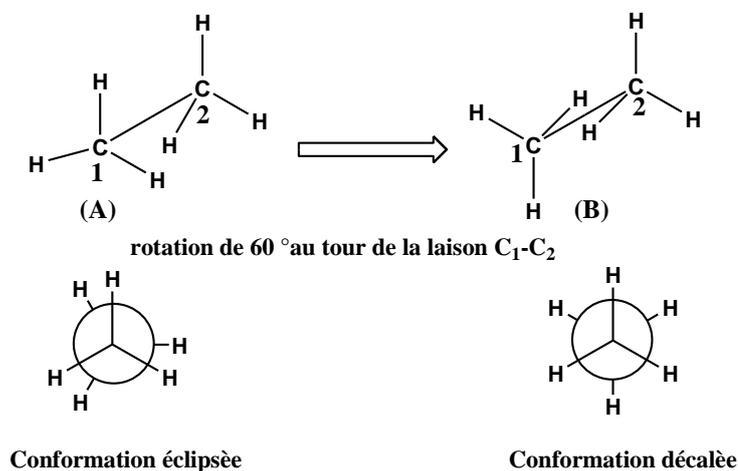


Figure 4-6 représentée en perspective et en projection de Newman de la molécule d'éthane

Les deux structures de l'éthane (décalée et éclipsée) représentées ci-dessous se déduisent l'une de l'autre par rotation, d'un angle σ , autour de l'axe de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$.

L'arrangement dans l'espace des deux molécules (A) et (B) est différent, (A) et (B) sont deux conformères ou des isomères conformationnels.

- Si $\sigma = 0^\circ$ ou 120° ou 240° , on a une conformation éclipsée.
- Si $\sigma = 60^\circ$ ou 180° ou 300° , on a une conformation décalée.

On trace les variations de l'énergie potentielle E_P en fonction de « l'angle de rotation » θ entre deux H choisis arbitrairement (Figure 4-7).

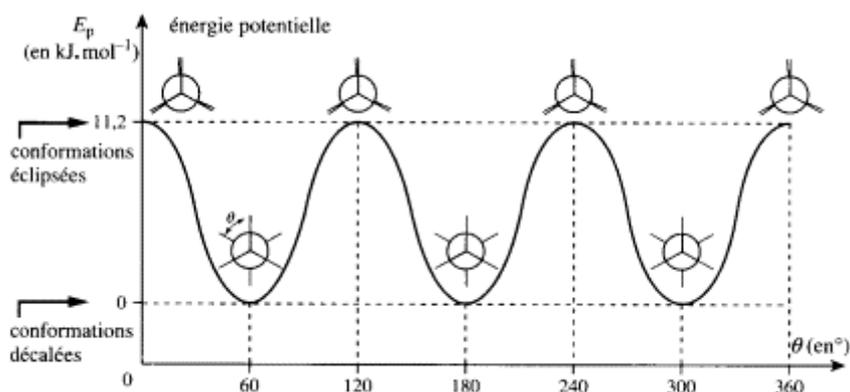


Figure 4-7 : Variations de l'énergie potentielle E_P en fonction de « l'angle de rotation » θ dans la molécule d'éthane.

L'éthane éclipsé (A), conformation la moins stable (énergie-potentielle maximale), tandis que l'éthane décalé (B), conformation la plus stable (énergie-potentielle minimale), Cela s'explique par les répulsions électroniques qui minimum car les atomes hydrogènes y sont le plus éloignés.

Les conformations du cyclohexane : C_6H_{12}

Dans le cas du cyclohexane est empêchée par l'existence du cycle, le cyclohexane ne peut pas être plan et subit une torsion de ses liaisons.

Le cyclohexane s'inter-convertit en deux conformation extrêmes, l'une chaise, et l'autre bateau en passant par des conformations intermédiaires déformés de chaise et bateau (Figure 4-8).

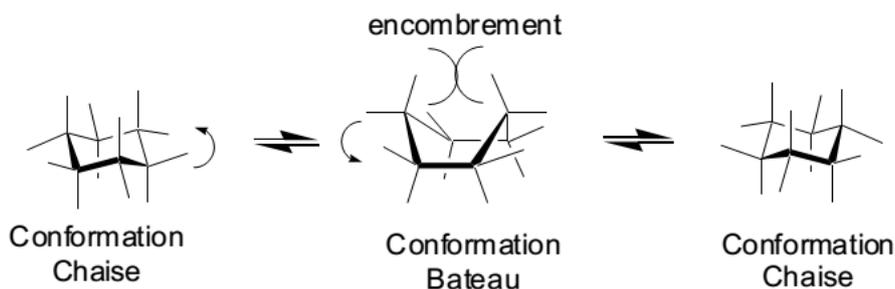


Figure 4-8 Les différentes conformations du cyclohexane

Il est intéressant de noter que :

Dans la conformation bateau, il existe un encombrement stérique entre les deux positions axiales extrêmes. Ainsi, **la conformation bateau est défavorisée (moins stable) par rapport à la conformation chaise.**

Le diagramme nous montre les stabilités relatives des différentes conformations du cyclohexane, les maximums correspondent à des formes instables (Figure 4-9).

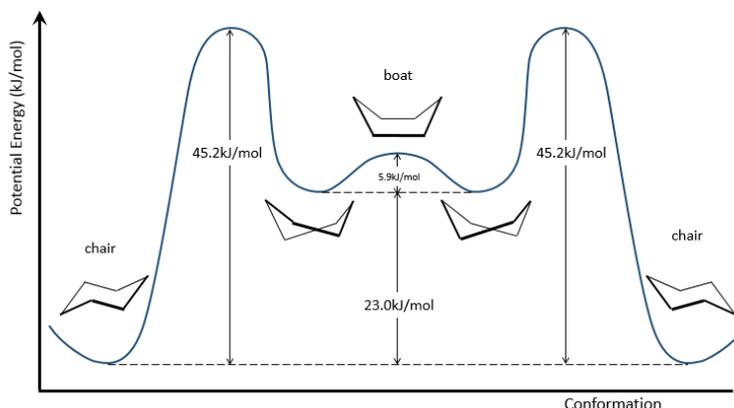


Figure 4-9 Energie potentielle des différentes conformations du cyclohexane

4.5 Isomères de configuration :

4.5.1 Notion de chiralité :

La chiralité d'un objet désigne sa propriété de ne pas être superposable à son image dans un miroir plan.

Exemple :

Une main c'est un objet chiral (Figure 4-10).

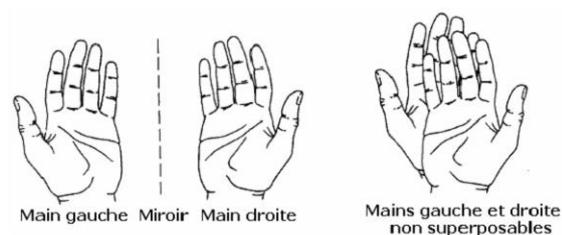
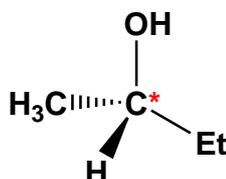


Figure 4-10 la main n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

Une molécule contenant un carbone asymétrique (C*) est chirale. Un carbone asymétrique est un carbone sp^3 qui porte quatre substituant différents.

Exemple :



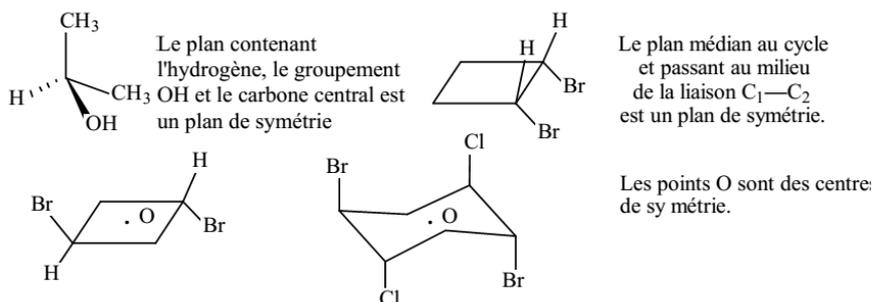
Une molécule est chirale si elle est :

- n'a ni centre, ni plan de symétrie.
- Contient un seul stéréocentre

Un objet est dit achiral quand il est superposable à son image. Une molécule est achirale si elle :

- a un plan ou un centre de symétrie.
- est superposable à son image.

Exemple :



4.5.2 Enantiométrie:

Deux molécules sont **énantiomères** si elles sont chirales, c'est-à-dire que leurs géométries sont images l'une de l'autre dans un miroir et qu'elles ne sont pas superposables (Figure 4-11)

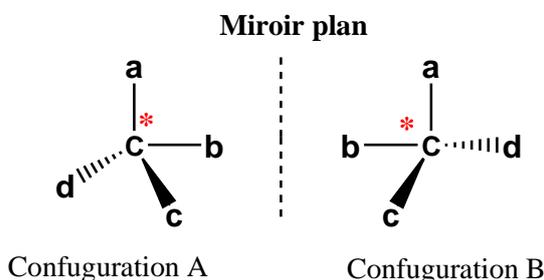


Figure 4-11 Deux molécules énantiomères

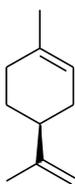
La relation qui existe entre les molécules A et B (objet - image) est appelée **énantiomères** et chacune est l'énantiomère de l'autre. (On dit aussi énantiomorphe, antipode optique ou inverse optique). Les deux énantiomères A et B diffèrent par leur configuration.

Toutes les propriétés physiques classiques (température de fusion et d'ébullition, masse volumique, solubilité, etc...) de deux énantiomères sont rigoureusement identiques.

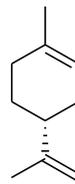
Exemple :

Le limonène est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums :

- le (R)-limonène possède une odeur d'orange.
- le (S)-limonène a une odeur de citron.



Odeur du citron



Odeur d'orange

4.5.3 Activité optique:

Deux énantiomères sont distingués par l'action d'une solution de chacun d'eux sur la lumière polarisée rectilignement. Une telle solution possède la propriété de faire tourner le plan de polarisation de la lumière d'un angle α .

On dit que les molécules de chacun des 2 énantiomères sont douées d'activité optique ou encore de pouvoir rotatoire.

Expérience :

Quand une substance optiquement active est traversée par une lumière polarisée plane, elle provoque une rotation du plan de polarisation de cette lumière d'un angle α qu'on pourra mesurer aisément avec un analyseur (Figure 4.12).

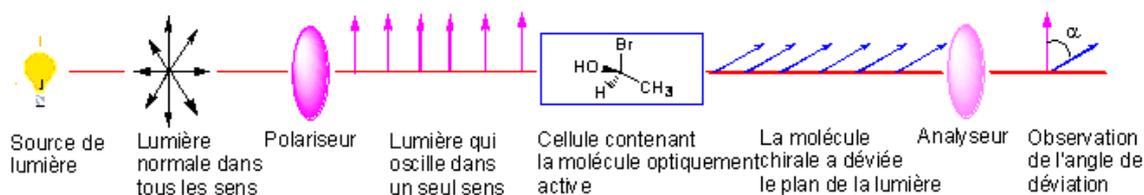


Figure 4.12 *Analyseur*

α est proportionnel à la longueur de la cuve contenant la substance optiquement active et à la concentration de la solution. α dépend également de la molécule, de l'énantiomère, du solvant, de la température et de la longueur d'onde de la lumière.

Pour chacun des 2 énantiomères d'une molécule chirale, on définit un *pouvoir rotatoire spécifique* $[\alpha]$ donné par la loi de BIOT :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

α : Angle de rotation optique observée (en degrés)

l : longueur de la cuve contenant la solution (en dm).

C : concentration de la solution (en g/mL).

t : température (°C)

λ : longueur d'onde de la lumière incidente.

Remarque :

Un mélange équi-moléculaire de deux énantiomères ne va pas dévier le plan de polarisation ($\alpha = 0$), on a alors un mélange **racémique**.

4.5.4 Configurations absolue-Nomenclature R, S :

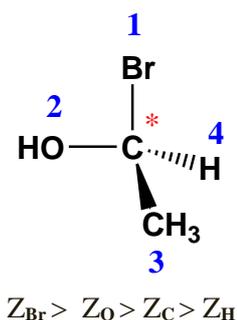
a) Règles de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) :

Comme nous l'avons vu précédemment, une molécule possédant un carbone asymétrique mène à deux configurations. On va maintenant définir les règles de **Cahn, Ingold et Prelog** qui permettent de distinguer univoquement les configurations.

- 1) On classe les quatre atomes directement liés au carbone asymétrique selon leurs poids atomique croissant en affectant le numéro 1 au plus lourd et le numéro 4 au plus léger.

Exemple :

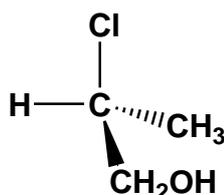
Le 1-Bromoéthanol



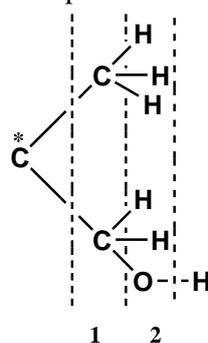
- 2) Si les atomes directement attachés à un centre chiral sont identiques, on compare alors les atomes de 2^{ème} position.

Exemple :

Le 1-Chloropropanol



-CH₃ et CH₂OH présentent un atome de carbone en première position. Or, l'un doit être prioritaire sur l'autre. Examinons alors les atomes en deuxième position.



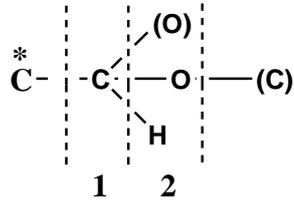
Le substituant -CH₃ ne porte en deuxième position que des atomes hydrogènes, mais le substituant -CH₂OH porte des atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène, il est donc prioritaire. Alors le classement séquentiel des quatre substituants sur C* est :



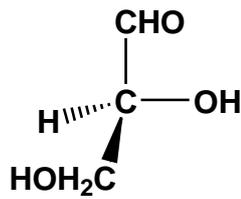
- 3) Lorsque les groupes substituant présentent des liaisons multiples, on remplace la double liaison par deux liaisons simples et la triple par trois liaisons simples.



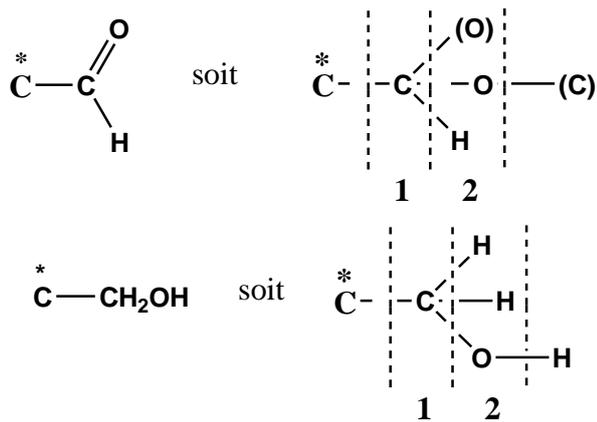
Soit :



Exemple :



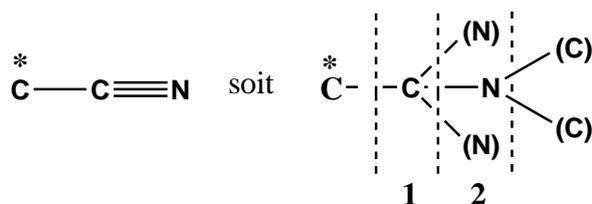
On compare les priorités du substituant $-\text{OH}$ et de $-\text{CH}_2\text{OH}$:



Donc $-\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH}$

Soit pour la molécule : $\text{OH} > -\text{CHO} > -\text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$

4) Pour la triple liaison on a le même raisonnement.



b) Détermination de la configuration absolue R/S d'un carbone asymétrique :

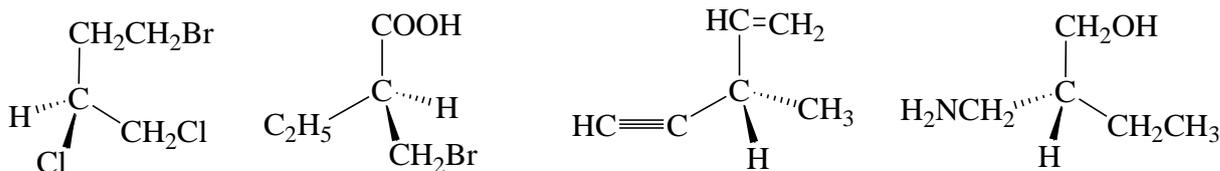
Suivant les règles séquentielles (Cahn-Ingold-Prelog) vu précédemment, nous pouvons déterminer ce qui est appelé la "configuration absolue" du carbone asymétrique de la façon suivante :

a) On classe les quatre substituant lié au carbone asymétrique par ordre de priorité en utilisant les règles de Cahn, Ingold et Prelog ; le substituant prioritaire porte le numéro 1, le dernier dans l'ordre de priorité porte le numéro 4.

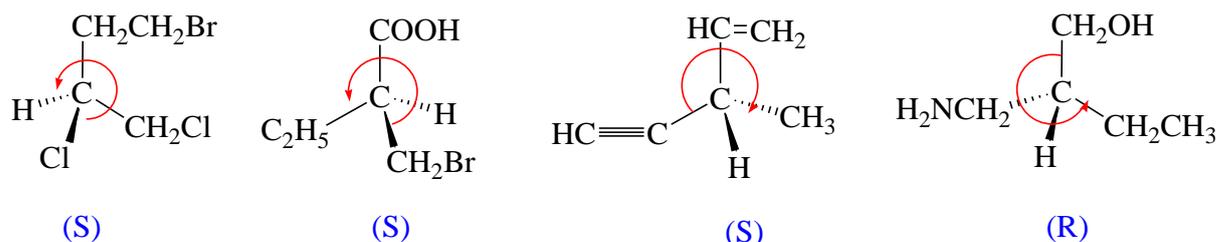
b) On regarde dans l'axe C^* – **Substituant numéro 4** (qui doit être placé vers l'arrière) le sens de rotation qui permet de passer du groupement numéro 1 au groupement numéro 2 puis au groupement numéro 3.

- Si la rotation s'effectue dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite (**R**) (comme **R**ectus).
- Si la rotation s'effectue dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est dite (**S**) (comme **S**inister).

Exemple : donner la configuration absolue des molécules suivante :



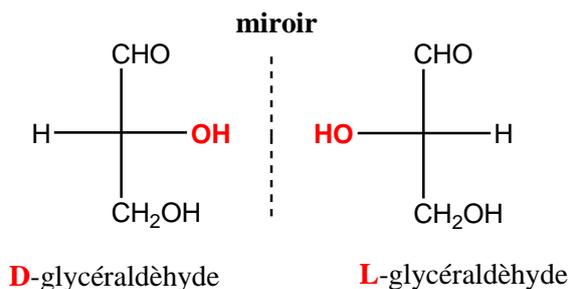
Solution :



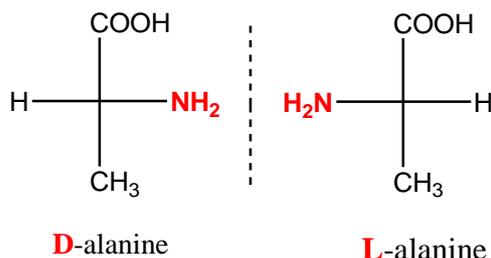
4.5.5 Nomenclature D,L de Fischer :

La nomenclature D, L dite de Fisher est très utilisée dans le cas de molécules d'intérêt biologique tels que les oses (Les oses possèdent au moins 3 atomes de carbone : ce sont des poly hydroxy aldéhydes ou des poly hydroxy cétones) et les acides aminés.

On appelle D-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe OH est à droite dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série D.



On appelle L-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe OH est à gauche dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série L.

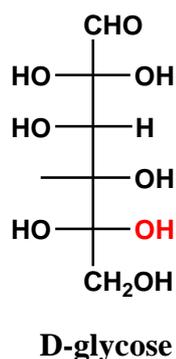


On appelle **D**-Alanine, l'énantiomère dont le groupe NH₂ est à droite dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série D, et on appelle **L**- Alanine, l'énantiomère dont le groupe NH₂ est à gauche dans la projection de Fischer. On dit qu'il appartient à la série L.

Dans le cas des oses l'appartenance à la série est déterminée par la position du OH sur le carbone asymétrique de numéro le plus élevé.

Exemple :

Cas du glucose C₆H₁₂O₆



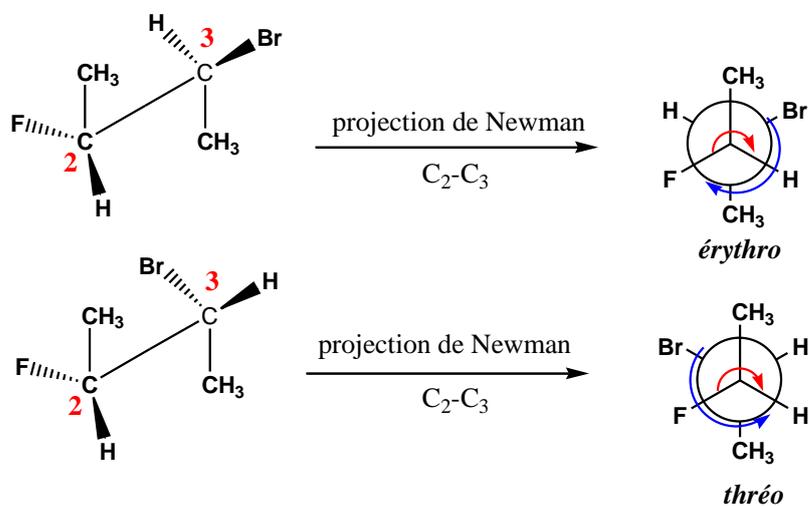
4.5.6 Nomenclature érythro et thréo :

Lorsqu'une molécule possède deux atomes de carbone asymétriques, il existe au maximum 4 stéréo-isomères qu'on peut grouper en deux couples d'énantiomères, sauf dans le cas où il existe un composé méso achiral. On distingue ces couples par les notations *érythro* et *thréo*.

On s'intéresse aux groupes portés par les atomes asymétriques C₂ et C₃. Les groupes sont classés selon les règles de priorité de Cahn, Ingold et Prelog. La molécule est observée en projection de Newman .

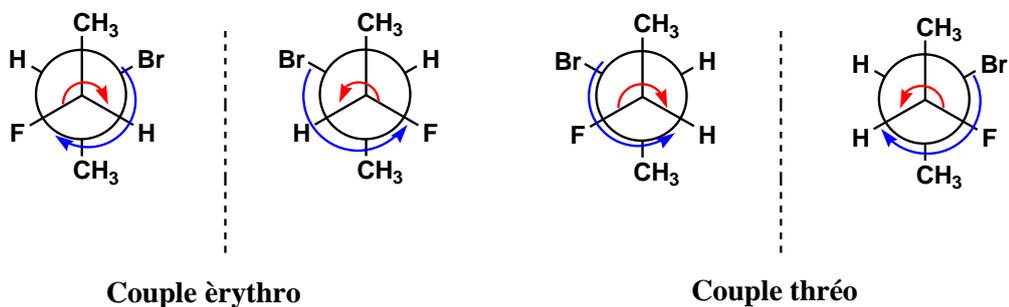
Si les sens de rotation sont identiques sur chaque C*, le composé est dit *érythro*, s'ils sont de sens opposé le composé est dit *thréo*.

Exemple : 2-bromo-3-fluorobutane



Remarque :

- Les composés érythro et thréo sont 2 diastéréoisomères, chacun dédoublable en 2 énantiomères. L'énantiomère du thréo est thréo, et l'énantiomère de l'érythro est érythro.



- Pour la détermination de la nomenclature érythro et thréo, ce n'est pas nécessaire de connaître les configurations absolues R et S, les deux nomenclatures sont indépendantes.

Chapitre 5

Diastéréisométrie

Chapitre 5 Diastéréoisoméris

5.1 Diastéréoisomères sigma dues aux carbones asymétriques :

Un couple de diastéréoisomères est constitué de stéréo-isomères qui possèdent au moins deux centres asymétriques, et ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir. Lorsqu'une molécule possède « n » centres asymétriques ou chiraux avec $n > 1$, il existe 2^n stéréo-isomères. Cette règle permet de prévoir le nombre maximal de stéréo-isomères.

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques différentes (températures de changement d'état, densité...) et sont donc faciles à séparer par distillation, recristallisation ou chromatographie.

Exemple : 2-bromo-3-chloro-butane

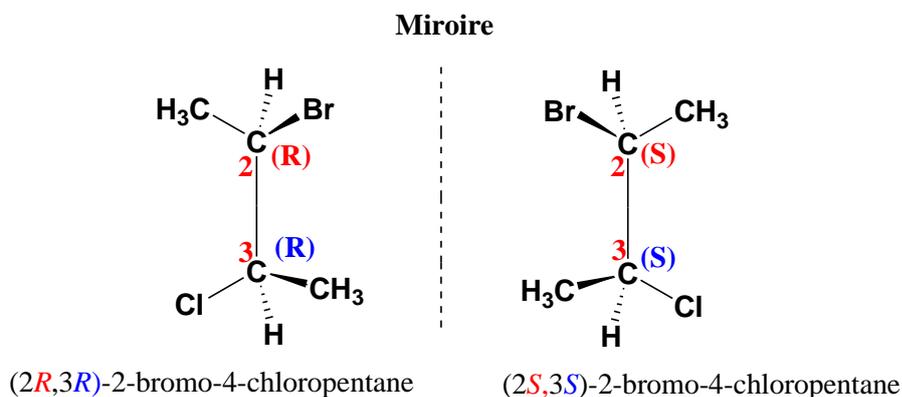


Figure 5-1 Couple d'énantiomères
"images l'un de l'autre dans un miroir"

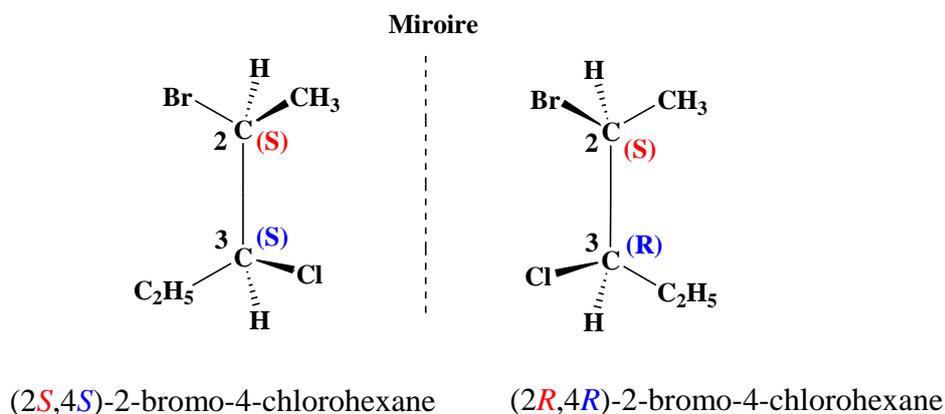
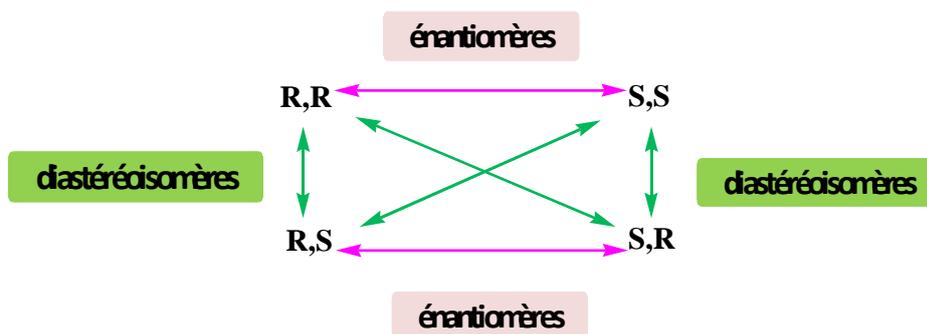


Figure 5-2 Couple de diastéréoisomères
ne sont pas "image l'un de l'autre dans un miroir"

Généralisation pour deux carbone asymétrique 2 C* :



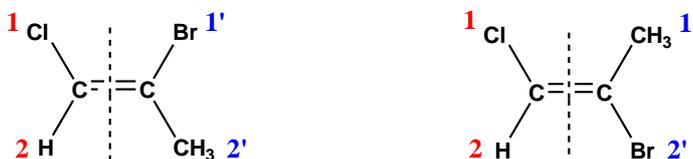
5.2 Diastéréoisomères Pi (isomérisme géométrique Z/E, cis / trans) :

5.2.1 Isomérisme géométrique Z/E ou diastéréoisomères de type Z/E :

La présence d'une double liaison dans une molécule organique introduit une rigidité dans la molécule et il n'y a plus possibilité de libre rotation. Par conséquent, si chacun de ces deux atomes porte 2 groupements différents, il peut exister deux configurations distinctes appelées stéréo-isomères géométriques ou diastéréoisomères de type Z/E.

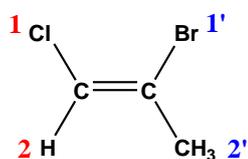
Pour définir à quel type d'isomère **E** ou **Z**, un composé éthylénique appartient, il faut utiliser les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

- a) On classe 2 à 2, par ordre de priorité décroissante, les groupes sur chaque Carbone de la double liaison, grâce aux règles séquentielles de Cahn-Ingold-Prelog.

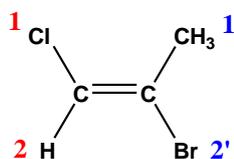


- b) On compare la position respective des 2 groupes prioritaires :

- s'ils sont du même côté, la double liaison est **Z** ('Zusammen' = ensemble) ;
- s'ils sont de part et d'autre, l'isomère est **E** ('Entgegen' = opposés).

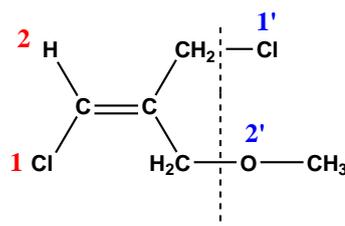


Isomère Z



Isomère E

Exemple :

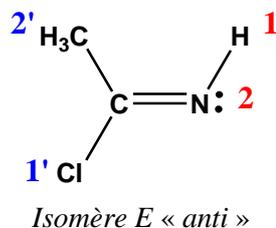


Isomère E

On peut aussi utiliser les dénominations **Z** et **E** pour tous les isomères géométriques formés à partir de doubles liaisons $>C=N-$. Ils remplacent respectivement les vieilles dénominations de *syn* et *anti*.

Dans ce cas, H, ou tout autre élément, est prioritaire par rapport à un doublet libre, considéré, dans ce cas, comme un substituant de l'azote.

Exemple :



5.2.2 Isomérisme géométrique cis/trans ou diastéréoisomères de type cis/trans :

La diastéréoisomérisme cis/trans est utilisé pour les substituants des cycles qui portent deux groupements R identiques.

La nomenclature cis/trans repose sur la position des substituants par rapport au plan défini par le cycle.

- si les 2 substituants se trouvent du même côté d'un plan défini par le cycle ; il s'agit de l'isomère " **Cis**".
- Si les 2 substituants se trouvent de part et d'autre d'un plan défini par le cycle; c'est l'isomère " **Trans**".

Exemple :



Chapitre 6

Etude Des Mécanismes Réactionnels

Chapitre 6 Etude Des Mécanismes Réactionnels

6.1 Les intermédiaires réactionnels :

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques, peu stables, à durée de vie très courte, qui se forme entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique. Elles sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stœchiométrique.

6.1.1 Les solvants :

Parmi les solvants employés couramment en chimie organique, on distingue les solvants polaires protiques et aprotiques, les solvants non polaires ou apolaires.

a) Les solvants polaires :

Les solvants polaires ont une structure moléculaire qui présente un moment dipolaire élevé ce qui facilite la solubilisation des molécules polaires. Parmi ceux-ci on distingue deux types :

Les solvants polaires protiques :

Les solvants polaires aprotiques ils comportent en particulier une liaison polaire O-H comme dans les alcools R-OH, l'eau H-O-H. Les solvants polaires protiques sont nécessaires pour effectuer des réactions qui nécessitent l'ionisation d'une liaison C-Y très polarisée où Y exerce un effet électroattracteur $-I$.

Les solvants polaires aprotiques :

Les solvants polaires aprotiques sont d'excellents solvants, et, en particulier, le diméthylformamide, DMF, et le diméthylsulfoxyde, DMSO, ils présentent un moment dipolaire permanent et pas d'hydrogène acide (Figure 6.1).



Figure 6-1 : Solvant polaire aprotique

b) Les solvants polaires :

Les solvants non polaires ou apolaires correspondent à des molécules qui ne présentent pas de moment dipolaire permanent en raison de leurs structures symétriques comme le benzène ou le tétrachlorure de carbone, ou un moment dipolaire très faible comme les alcanes, pentane, hexane ou heptane. Elles solubilisent plutôt des molécules non polaires.

6.1.2 Ruptures des liaisons :

On distingue deux grands types de coupures de liaison suivant le nombre d'électrons impliqués dans le transfères électroniques, le

1°) la rupture homolytique :

Lorsque de la différence d'électronégativité entre atomes liés est faible, la liaison peut se couper de façon homolytique avec un transfert d'un électron sur chaque atome. (Schéma 6.2).



Schéma 6.2 : rupture homolytique

Les radicaux :

- **Formation**

Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) d'une liaison covalente. Leur rupture s'effectue facilement par chauffage en présence de peroxydes (R-O-O-R) ou par irradiation (rayonnement photochimique $h\nu$).

- **Structure :**

Les radicaux sont des atomes neutres qui possèdent trois liaisons, un électron célibataire. Leurs hybridations est sp^2 est donc leurs géométrie est plane (Figure 6.1).

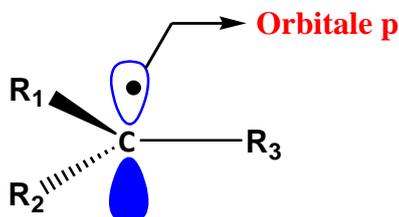


Figure 6-2 : Géométrie trigonale plane

- **Stabilité :**

La stabilité des radicaux carbonés est influencé par les effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.

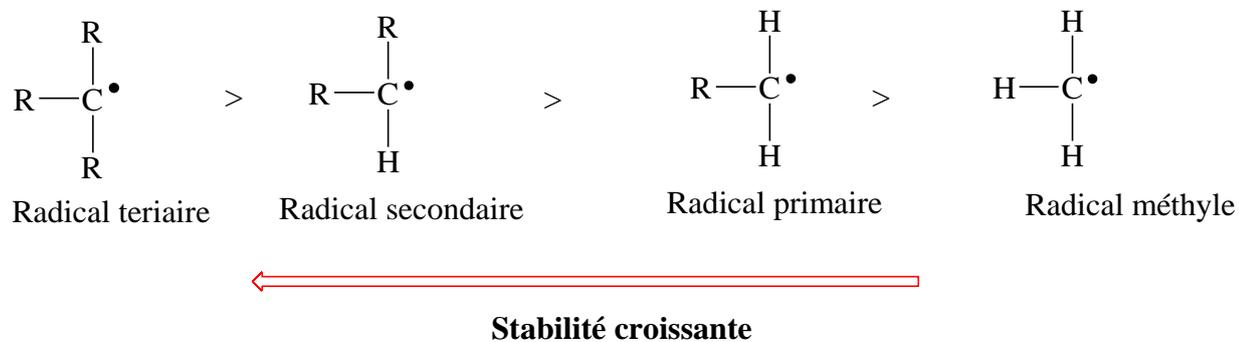


Schéma 6.3 : Stabilité des radicaux

2°) la rupture hétérolytique :

La rupture hétérolytique c'est le transfert du doublet d'électrons de la liaison A-B vers l'atome le plus électronégatif, créant une lacune électronique sur l'autre atome. On a la formation de deux ions de charges opposées (Schéma 6.1).

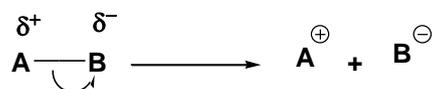


Schéma 6.4 : rupture hétérolytique

a) les carbocations :

- **Formation**

Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif (Schéma 6.2).

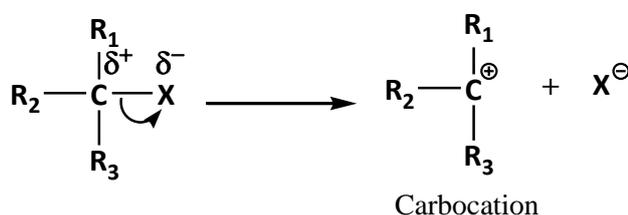


Schéma 6.5: Formations des carbocations

- **Structure**

Les carbocations sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone. Le carbocation possède 6 électrons, il est plan et hybridé sp^2 ; l'orbitale vacante est située perpendiculairement au plan formé par les trois liaisons σ .

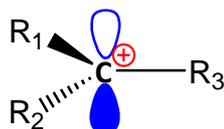
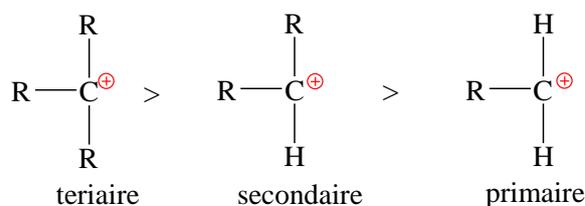


Figure 6-3 : Géométrie trigonale plane du carbocation

Schéma 6.3

- **Stabilité :**

Les carbocations possèdent un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donneurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique. (Schéma 6.4)



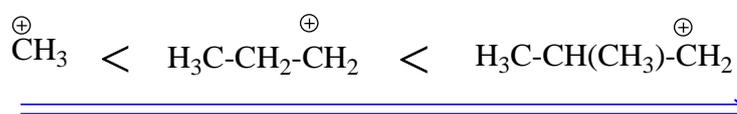
Stabilité croissante des carbocations

Schéma 6.6 : Stabilité croissante des carbocations

Exemple : Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante



Solution :



Stabilité Croissante

b) les carbanions :

- Formation :**

Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone. (Schéma 6.5).

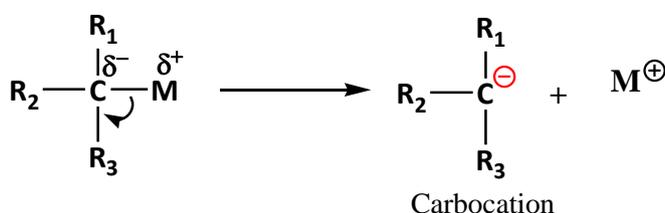


Schéma 6.7 : Formation des carbanions

- Structure :**

Ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation sp^3 (Figure 6.3).

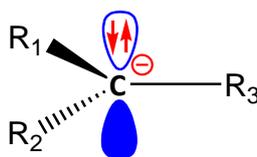


Figure 6-4 : *Géométrie tétraédrique du carbanion*

- Stabilité :**

Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Les groupements alkyle, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce.

Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations (Schéma 6.6).

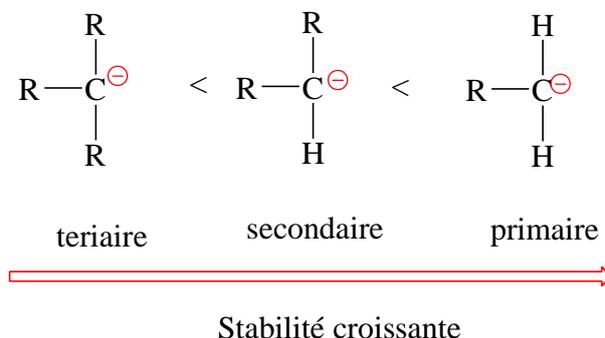
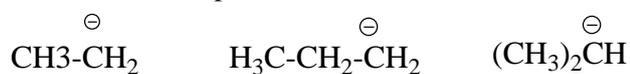
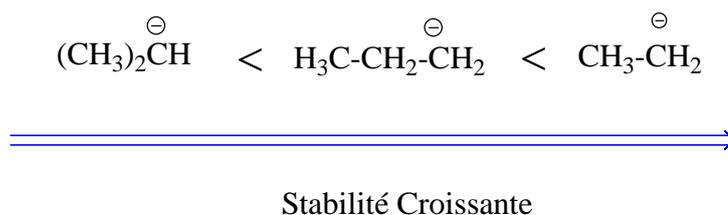


Schéma 6.8 : Stabilité croissantes des carbanions

Exemple : Classer les carbocations suivants par ordre de stabilité croissante



Solution :



6.1.3 Réactifs électrophiles et nucléophiles :

a) Réactif électrophiles :

Les réactifs électrophiles sont pauvres en électrons. Ils ont un déficit électronique. Ils acceptent un doublet d'électrons pour former une liaison covalente avec un atome à forte densité électronique. On distingue deux catégories d'électrophiles :

- Les réactifs électrophiles portant une case quantique vide.
Par exemple : BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 (*acides de Lewis* ils jouent un rôle important dans de nombreuses réactions comme catalyseurs), H^+ , un carbocation.
- Les électrophiles qui possèdent un groupement partant ou un doublet d'électrons délocalisable.
Par exemple : C-X , C=O , C=N-R

b) Réactif nucléophiles :

Un réactif nucléophile est une entité chimique capable d'apporter un doublet d'électrons pour créer une liaison covalente, soit avec un atome déficitaire en électrons comme le proton H^+ , soit avec un atome d'un centre dit électrophile d'une molécule. On distingue deux catégories de nucléophile :

- Les réactifs nucléophiles contiennent dans leurs structures moléculaires, soit une charge négative (anion) portée par un hétéroatome.
Par exemple : ion hydroxyde HO^- , ion alcoolate R-O^- , ion thiolate R-S^- , ion cyanure CN^- , ion amidure NH_2^- , ion azoture N_3^- , ou par un atome de carbone (carbanion R_3C^-).
- Les réactifs nucléophiles avec un ou plusieurs sites à forte densité électronique tels que les hétéroatomes (O, N, S, ...).
Par exemple : les éthers $\text{R-O-R}'$, amines RNH_2 , RNHR' ou R-N (R')-R , thioéthers $\text{R-S-R}'$

6.2 Aspect cinétique et énergétiques des réactions :

La cinétique chimique c'est étude des vitesses des réactions, des facteurs qui influent sur celles-ci, et de la séquence des évènements moléculaires, appelée mécanisme réactionnel, selon laquelle les réactions se déroulent.

6.2.1 Vitesse de réaction :

Soit la réaction suivante réalisée à volume constant :



La vitesse d'une réaction chimique est défini soit par rapport à la disparition des réactifs A (v_A) et B (v_B), soit par rapport à l'apparition du produit C (v_C).

La vitesse de réaction s'exprime en $\text{mole.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (unité de concentration par rapport au temps).

La vitesse v_A = vitesse de disparition du réactif A s'écrit :

$$v_A = -\frac{d[A]}{dt} \quad (1 - 1)$$

Une relation identique peut être écrite pour les constituants B et C

$$v_B = -\frac{d[B]}{dt} = \text{et } v_C = +\frac{d[C]}{dt} \quad (1 - 2)$$

Les coefficients de l'équation chimique étant égaux à l'unité, on peut écrire la relation de la vitesse de réaction comme suit :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad (1 - 3)$$

La vitesse instantanée est représentée graphiquement par la valeur absolue de la pente de la tangente à l'instant t_1 . (Figure6.1).

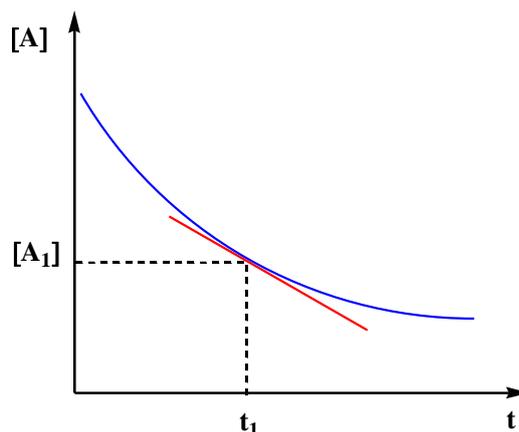
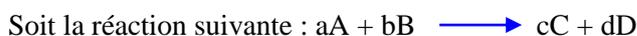


Figure 6-5 Représentation graphique de la vitesse de réaction instantanée

Cas où les coefficients stœchiométriques sont différents de 1 :



La vitesse qui caractérise la réaction est alors définie globalement et par rapport à chaque constituant :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (1-4)$$

Disparition des réactifs

Apparition des produits

6.2.2 Influence de la concentration sur la vitesse d'une réaction :

Soit la réaction :



La vitesse de réaction théorique s'exprime par la relation :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} \quad (1-5)$$

La vitesse de réaction expérimentale s'exprime par la relation :

$$v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

α : ordre partiel par rapport à A

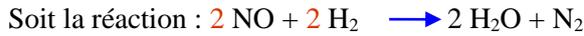
β : ordre partiel par rapport à B

$\alpha + \beta$: ordre total ou global de la réaction (nombre réel quelconque)

k : constante de vitesse

Ces deux relations de la vitesse ont la même valeur, ils nous permettent d'avoir les variations des concentrations [A] et [B] en fonction du temps.

Exemple :

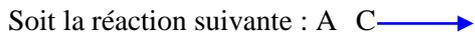


La vitesse de réaction s'exprime par la relation : $v = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]^1$

Remarque : Pas de lien entre les coefficients stœchiométriques et les ordres partiels

a) Réaction d'ordre nul :

Une réaction d'ordre zéro est caractérisée par une dépendance linéaire de la concentration [A] en fonction du temps.



La vitesse de réaction est : $v = k \cdot [\text{A}]^0$, d'où $v = k$

On aussi :

$$v = -\frac{d[\text{A}]}{dt} \quad (1 - 6)$$

$$\text{et } -\frac{d[\text{A}]}{dt} = k \text{ d'où } d[\text{A}] = -k \cdot dt \quad (1 - 7)$$

$$\text{par intégration } \int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]} d[\text{A}] = \int_0^t -k dt = -k \int_0^t dt = [\text{A}] - [\text{A}]_0 = -k(t - 0) \quad (1 - 8)$$

D'où on aura la relation de la concentration [A] en fonction du temps t : $[\text{A}] = -kt + [\text{A}]_0$

$[\text{A}]_0$: concentration de A à l'instant initial t = 0

[A] : La concentration restante de A à l'instant t

k : Constante de vitesse en $\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Graphiquement, $[\text{A}] = f(t)$ est représentée par une droite de pente négative $-k$ et l'ordonnée à l'origine $[\text{A}]_0$. (Figure 6.2)

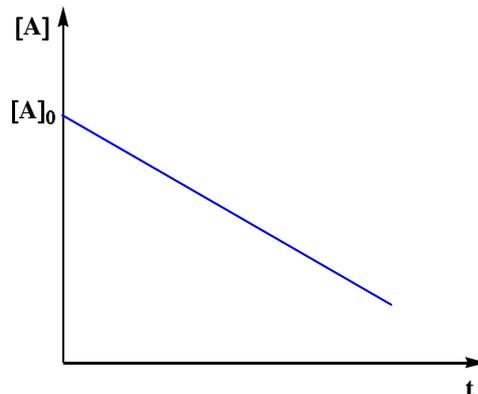


Figure 6-6 : Représentation graphique d'une réaction d'ordre zéro

b) Réaction d'ordre 1 :

Dans une réaction d'ordre 1 la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration du réactif.

Soit la réaction cinétique suivante : Soit la réaction suivante : $A \xrightarrow{\quad}$

La relation de la vitesse de réaction est :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (1-9)$$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \text{ et } -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \text{ d'ou } \frac{d[A]}{[A]} = -k \cdot dt \quad (1-10)$$

$$\text{par intégration on aura : } \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt \quad (1-11)$$

$$\text{d'ou } \ln[A] - \ln[A]_0 = k \cdot t \text{ ou } \ln \frac{[A]}{[A]_0} = k \cdot t \quad (1-12)$$

Le graphe représentative de $\ln [A] = -k \cdot t + \ln[A]_0$ est une droite de pente négative égale à $-k$ et l'ordonnée à l'origine $\ln[A]_0$. La constante de vitesse s'exprime en s^{-1} (Figure 6.3).

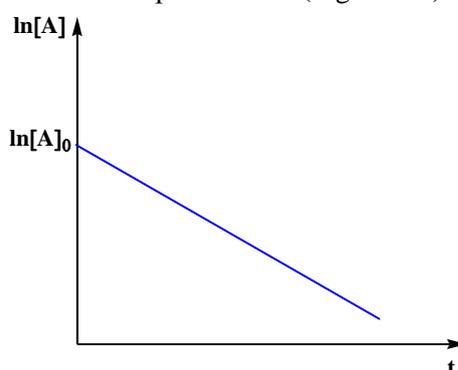


Figure 6-7 : Représentation graphique d'une réaction d'ordre 1

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$:

On appelle temps de demi-réaction la durée nécessaire pour consommer la moitié d'un réactif présent. Selon la définition, lorsque t est égale à $t_{1/2}$, $[A]$ est égale à $0.5 [A]_0$.

$$\ln \frac{1/2 \cdot [A]_0}{[A]_0} = k \cdot t_{1/2} \text{ d'ou } t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 \quad (1-13)$$

$$t_{1/2} = \frac{0.69}{k} \quad (1-14)$$

c) Réaction d'ordre 2 :

Soit la réaction suivante : $A + B \longrightarrow C$

La relation de la vitesse de réaction est : $v = k \cdot [A] \cdot [B]$

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (1 - 15)$$

On pose $[A]_0 = [B]_0$ ce qui implique qu'à tout instant $[A] = [B]$, alors la vitesse de réaction devient :

$v = k[A]^2$ d'où on aura

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A]^2 \text{ d'où } -\frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \quad (1 - 16)$$

par intégration : $-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k \cdot dt$ on aura $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (1 - 17)$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (1 - 18)$$

Le graphe représentative de la variation de $[A]$ en fonction du temps est une droite de pente positive égale à k et l'ordonnée à l'origine $1/[A]_0$. La constante de vitesse s'exprime en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 6.4).

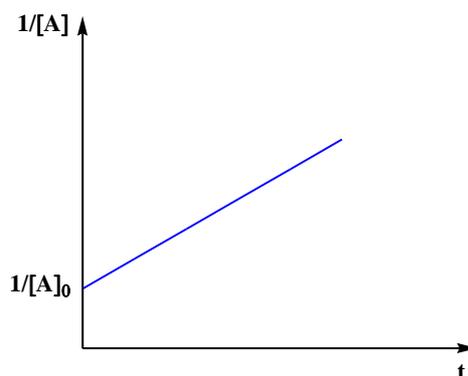


Figure 6-8 : Représentation graphique d'une réaction d'ordre 2

6.2.3 Influence de la température :

Expérimentalement, on voit que la vitesse des réactions augmente généralement avec la température, Arrhenius a donné l'expression empirique de la constante de vitesse en fonction de la température, dans la relation qui porte son nom :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1 - 19)$$

Où k est une fonction **croissante** de la température.

E_a : énergie d'activation en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T : température absolue (en K).

L'expression d'Arrhenius peut être donnée sous forme logarithmique :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (1 - 20)$$

Si on porte graphiquement $\ln k$ en fonction du temps $f(1/T)$, la droite à une pente à $-E_a/RT$ (Figure 6.5).

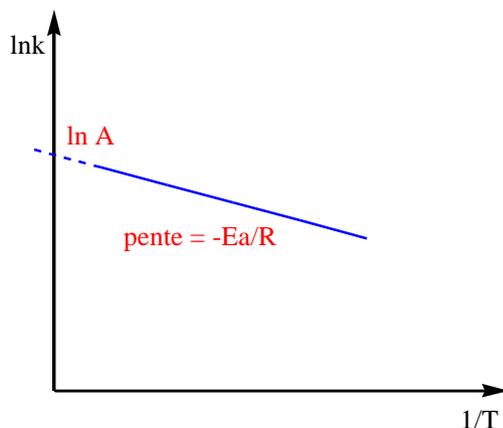


Figure 6-9 : Représentation graphique de $\ln k$ en fonction du temps $f(1/T)$

6.2.4 Influence du catalyseur :

Un catalyseur est un corps qui accélère la vitesse d'une réaction, mais qui n'est pas consommé au cours de celle-ci. Son rôle consiste à diminuer l'énergie d'activation, donc à faciliter le passage par le complexe activé. (Figure 6.6)

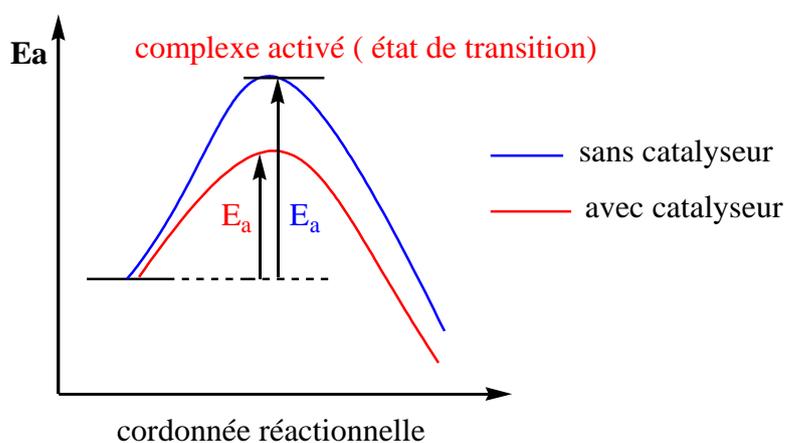


Figure 6-10 : Représentation graphique de l'influence du catalyseur sur l'énergie d'activation

6.3 Etudes des principaux mécanismes réactionnels :

Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes élémentaires qui se produisent effectivement lors de la transformation des réactifs en produits. Le mécanisme réactionnel met en jeu les réactifs et les produits mais aussi les intermédiaires réactionnels.

Dans ce chapitre on va étudier le mécanisme des réactions suivantes : réactions d'addition, de substitution, d'élimination.

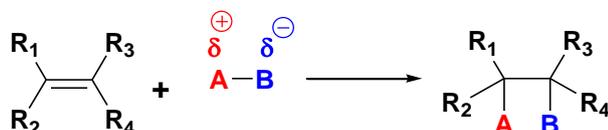
6.3.1 Réactions d'additions :

Les molécules organiques contenant une ou plusieurs doubles liaisons peuvent réagir par addition par ajout de petites molécules tel que (H_2 , X_2 (halogène), H_2O , ...). Leur réactivité chimique est beaucoup plus grande en raison du caractère labile (fragile) de la liaison π . La double liaison est un site de forte densité électronique, porteur d'électrons facilement accessibles.

On distingue trois mécanismes d'addition.

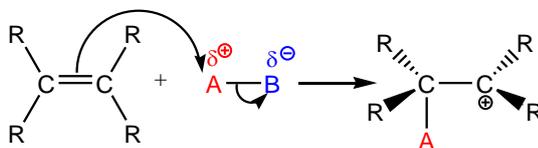
a) Addition électrophile :

L'addition électrophile est une réaction dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique). D'une manière générale ; le bilan de la réaction s'écrit :

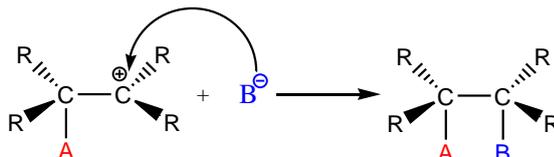


Le mécanisme de l'addition électrophile s'écrit en deux étapes :

Première étape : attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif, on a formation d'un carbocation



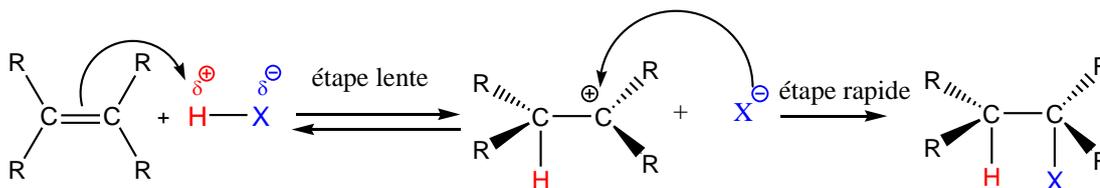
Deuxième étape : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation dérivé de l'alcène.



1°) Addition d'hydracides : HX

Les différents acides halohydriques HX ($X = Cl, Br, I$) s'additionnent sur les alcènes pour donner les dérivés monohalogénés.

La première étape de la réaction est réversible car le carbocation est une espèce instable et donc réactive. Une fois le carbocation formé, il réagit avec le nucléophile X^- formé *in situ*, pour conduire par une réaction totale, au produit d'addition.

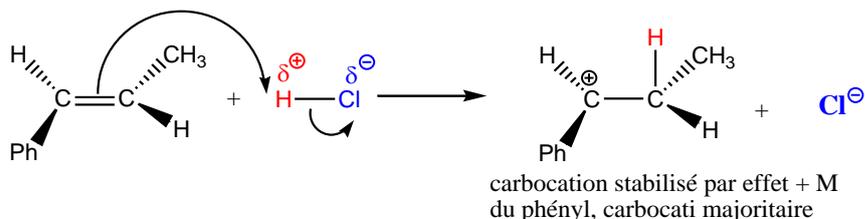


L'addition obéit à la **règle de Markovnikov** qui conduit, lors de l'étape lente, à la formation du **carbocation le plus stable**.

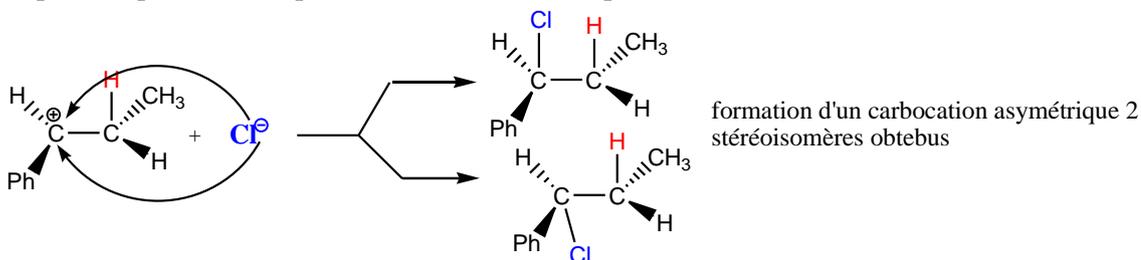
Règle de Markovnikov : le produit majoritaire est obtenu à partir de l'intermédiaire réactionnel carbocation le plus stable.

Exemple : l'addition de de HCl sur un éthylénique

1^{ère} étape : formation d'un carbocation



2^{ème} étape : attaque du nucléophile Cl⁻ sur le site électrophile.

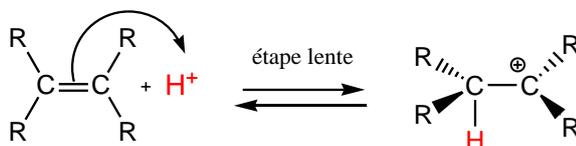


2°) Addition de H₂O : réaction d'hydratation

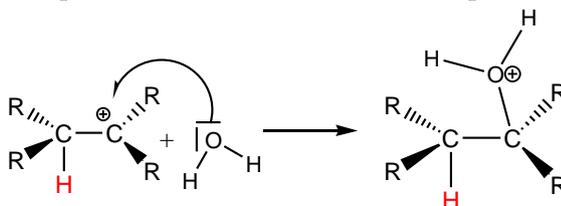
L'hydratation est une réaction d'addition d'eau H-OH. Cependant, elle nécessite un catalyseur acide, c'est-à-dire des ions H⁺ pour avoir lieu.

Les acides généralement utilisés sont l'acide sulfurique H₂SO₄ ou l'acide *paratoluènesulfonique* (APTS) dont les contre-ions ne sont pas nucléophiles et ne peuvent pas venir attaquer le carbocation formé.

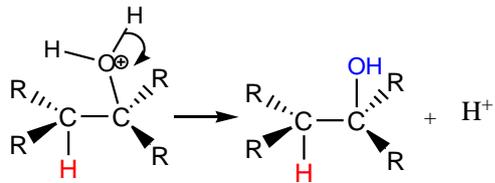
1^{ère} étape : l'alcène réagit avec le proton H⁺ pour donner le carbocation le plus stable



2^{ème} étape : l'eau nucléophile attaque le carbocation formé lors de la première étape.

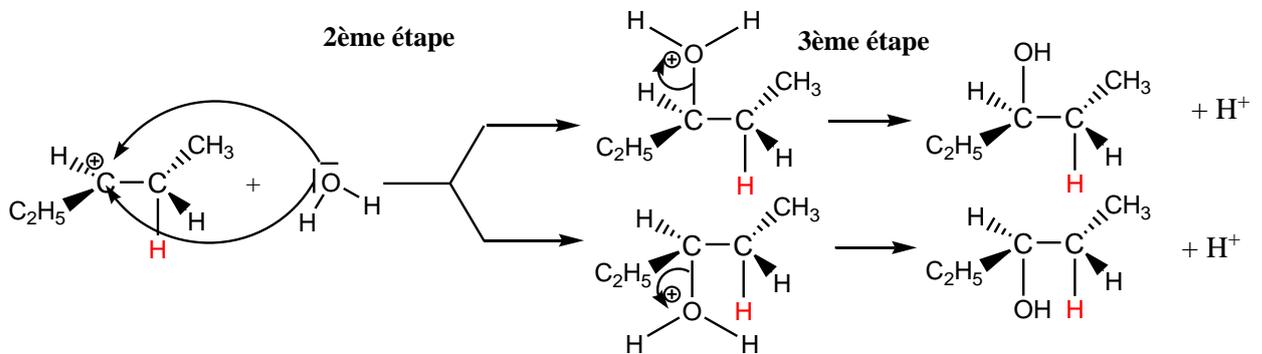
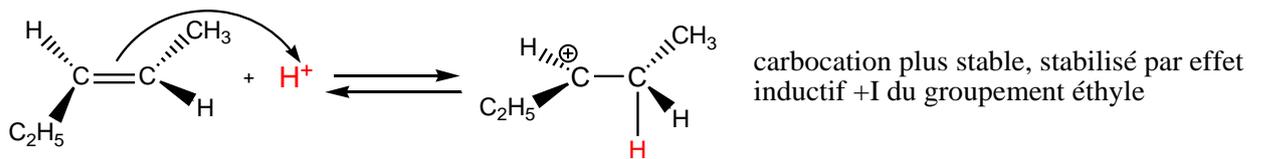


3^{ème} étape : l'intermédiaire obtenu régénère le proton catalyseur.



Exemple : l'addition de l'eau en milieu acide sur le (E)-pent-2-ène

1^{ère} étape :

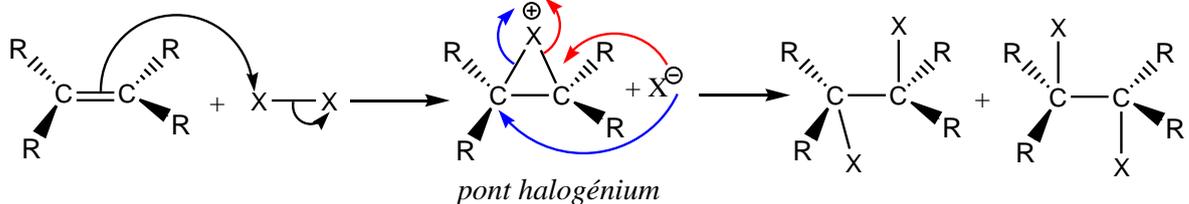


L'acide, utilisé en quantité catalytique, est régénéré en fin de réaction.

La régiosélectivité de la réaction est la même que celle de la réaction d'hydrohalogénéation puisqu'elle est déterminée par la stabilité du carbocation intermédiaire (règle de Markovnikov).

3°) Addition de dihalogénés X₂ :

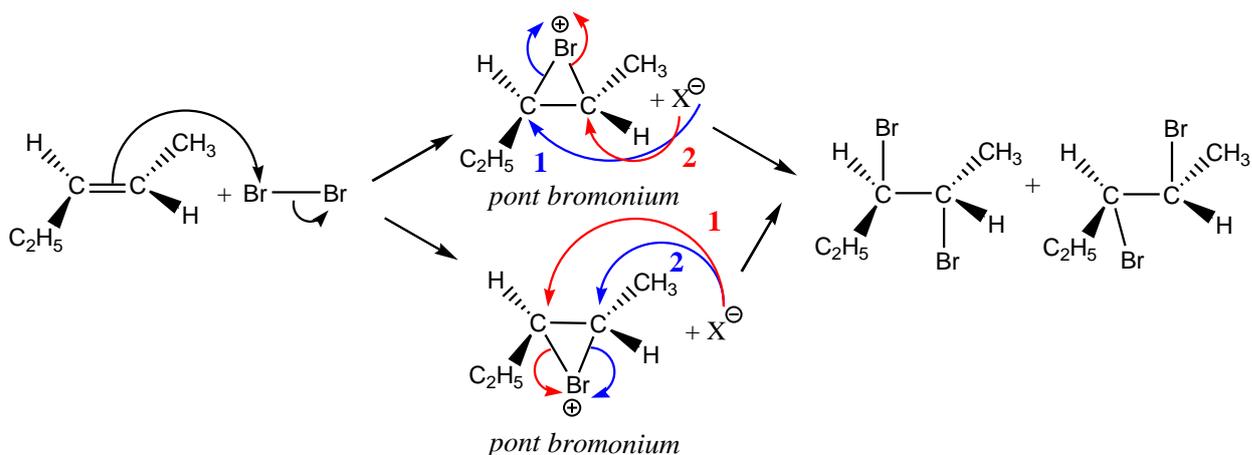
L'addition d'un dihalogène sur un alcène conduit à un 1,2-dihalogénoalcane. Lors de l'halogénéation, il y a formation d'un **pont halogénium** avec attaque de l'halogénure du côté opposé par rapport au pont, et donc formation du composé dihalogéné en *anti*. On dit que l'addition de X₂ sur la double liaison est une addition *anti* elle stéréospécifique.



Exemple : l'addition de l'eau en milieu acide sur le but-2-ène

1^{ère} étape : L'atome de brome (X⁺) vient former sur le substrat un **pont halonium** (bromonium) par dessus la liaison C-C.

2^{ème} étape : L'halogénure (X^-) libéré, attaque l'intermédiaire réactionnel en **anti**, générant ainsi un composé dihalogéné (dibromé).



b) Addition radicalaire :

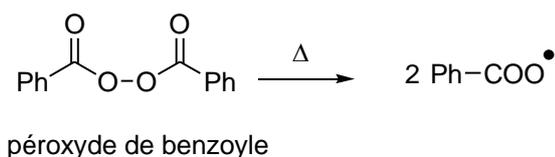
Une addition radicalaire est un type de réaction d'addition impliquant un radical. Cette addition peut avoir lieu entre un radical et un non-radical, ou entre deux radicaux.

Exemple :

Dans l'obscurité, en présence de peroxydes, le chlorure d'hydrogène s'additionne sur le butène pour donner le chloro-1-butane.

La réaction s'effectue en trois étapes :

Initiation : les peroxydes instables en général sources de radicaux qui amorcent la réaction. Leur rupture homolytique par la chaleur donne :



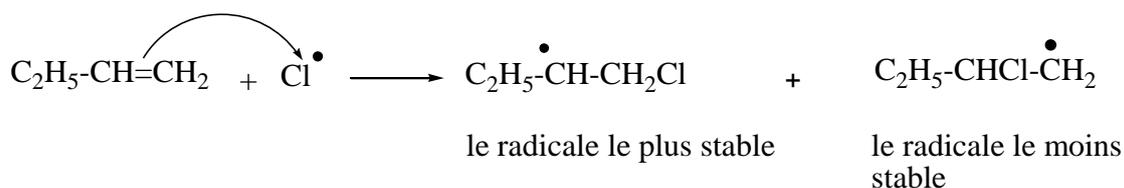
Propagation :

Les radicaux une fois formés réagissent à leur tour avec le réactif H-Cl

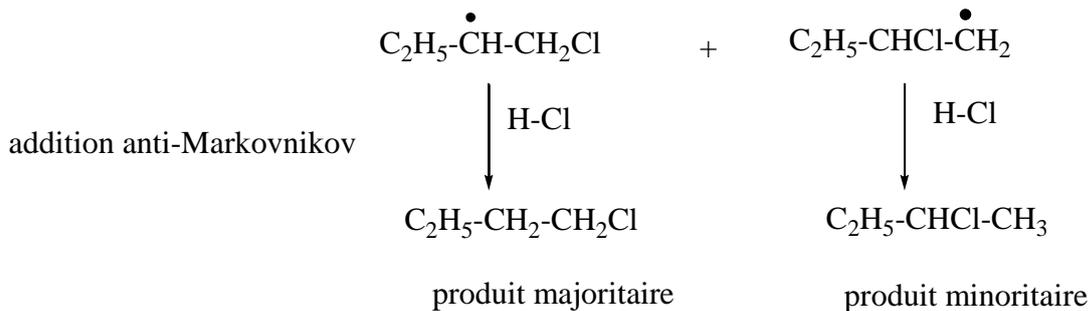
Le radical alkoyle arrache un atome d'hydrogène au H-Cl, produisant un atome de chlore.



l'atome de chlore Cl^\bullet attaque l'alcène le butène.



Puis la réaction se propage, le nouveau radical formé réagit sur une autre molécule de réactif.

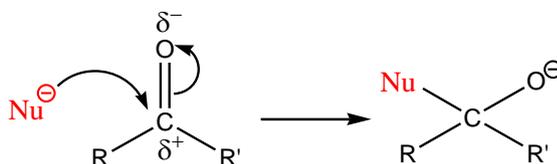


Terminaison :

La réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans milieu réactionnel.

c) Addition nucléophile :

Grâce à sa structure bien polarisée, le groupement carbonyle peut subir des additions nucléophiles, car il possède un site de faible densité électronique, généralement c'est un carbone électrophile.



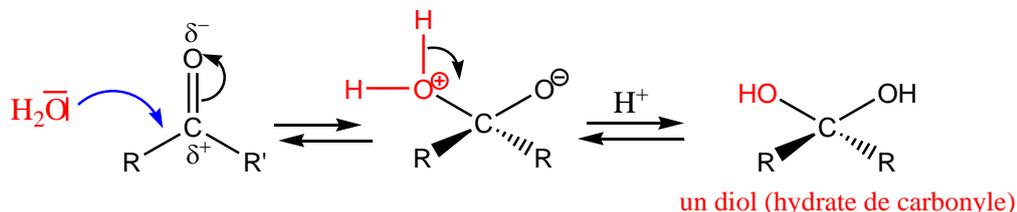
La cause principale de la réactivité de ce groupe de carbonyles R-CHO et RCOR' vis-à-vis d'un nucléophile c'est la forte densité électronique de l'oxygène ou il peut porter une charge négative.

L'atome de carbone hybridé sp^2 passe à l'état hybridation sp^3

Les réactions d'addition nucléophile que subit le groupement carbonyle sont nombreuses, nous n'aborderons que les 3 types suivants :

1) Addition d'eau (Hydratation) :

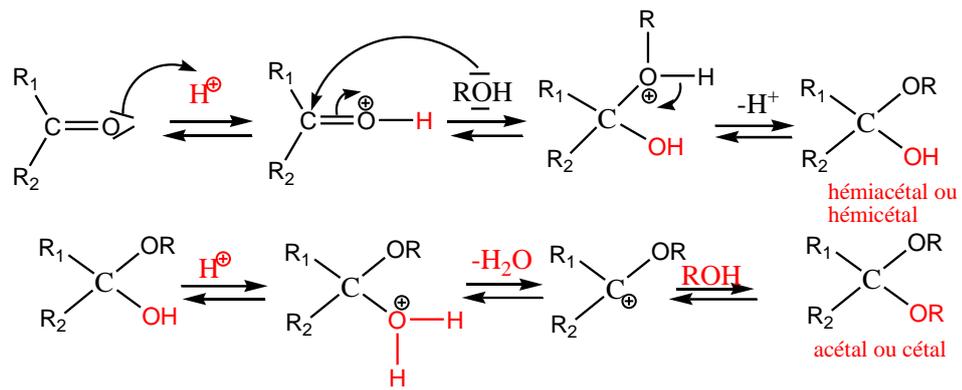
L'eau s'additionne aux aldéhydes et cétones pour former des diols suivant le schéma réactionnel suivant :



2) Addition des alcools :

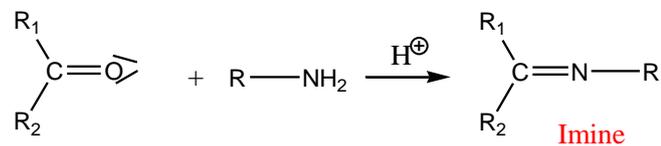
Catalysée par un acide H^+ , L'addition d'alcools à la fonction carbonyle est une réaction réversible qui conduit à la formation d'acétals.

Du point de vue mécanistique, en milieu acide sec il y a formation d'un carbocation par addition électrophile du proton H^+ sur l'oxygène du carbonyle, suivie de l'addition nucléophile de l'alcool sur ce dernier :

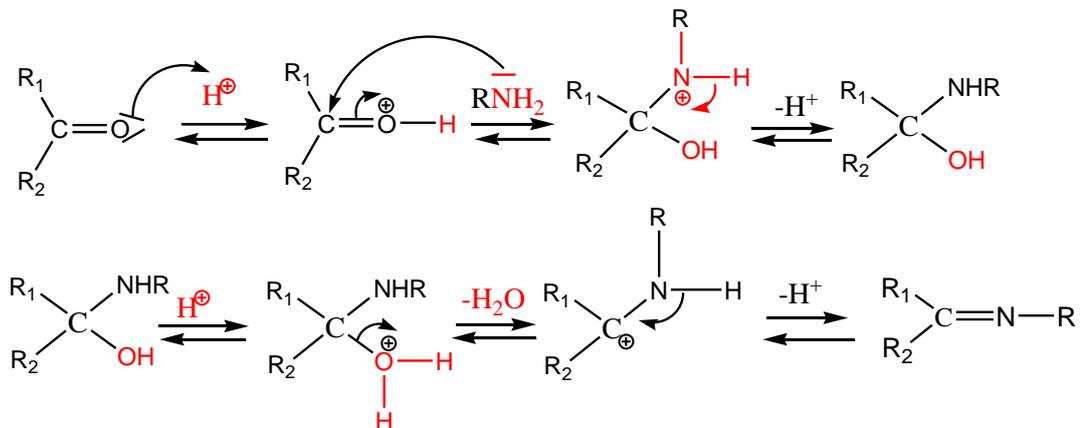


3) Addition des amines primaires et secondaires :

Les réactions d'addition des amines primaires sont en général catalysées par les acides faibles, telle que l'acide acétique, car en présence d'un catalyseur acide la vitesse de réaction augmente.



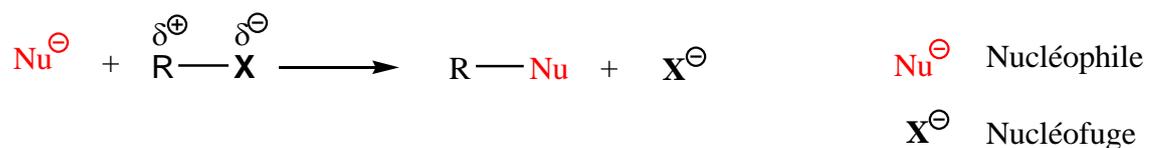
Le mécanisme de l'obtention des imines est tout à fait analogue à celui que nous avons présenté pour la cétalisation.



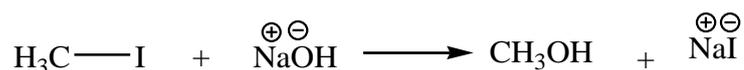
6.3.2 Réaction de substitution nucléophile :

a) Définition :

Les dérivés halogénés donnent lieu à des réactions de **substitution nucléophile** avec des réactifs chargés ou neutres selon les schémas suivants :



Exemple:



Il existe principalement 02 types de substitution nucléophile qui ne diffèrent que par leur mécanisme réactionnel : SN₁, SN₂

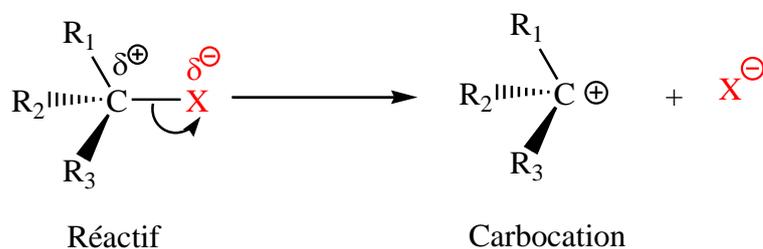
b) Réaction de substitution nucléophile du premier ordre (SN₁) :

1°) Mécanisme :

La réaction est monomoléculaire, elle se fait en deux étapes avec un **carbocation** comme entité intermédiaire :

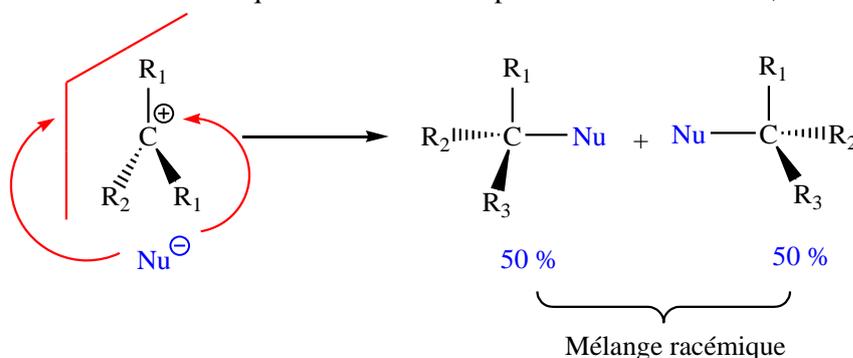
1^{ère} étape (lente) :

La première étape est une coupure hétérolytique de la liaison **C-X**, avec départ d'un nucléofuge et formation d'un carbocation.



2^{ème} étape (rapide) :

Attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.



2°) Stéréochimie :

Si la réaction est appliquée à des halogénures optiquement actifs, elle entraîne une racémisation : le carbocation intermédiaire étant plan, l'attaque du nucléophile peut se faire d'un côté ou de l'autre du plan.

3°) Vitesse de réaction :

La vitesse de réaction d'une réaction globale d'une SN₁ ne dépend de l'étape lente (1^{ère} étape) elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre : **V = k [R-X]**.

4°) Diagramme énergétique d'une SN₁ :

Le mécanisme de la réaction SN₁ peut être représenté par le diagramme d'enthalpie libre de la réaction dessiné ci-après.

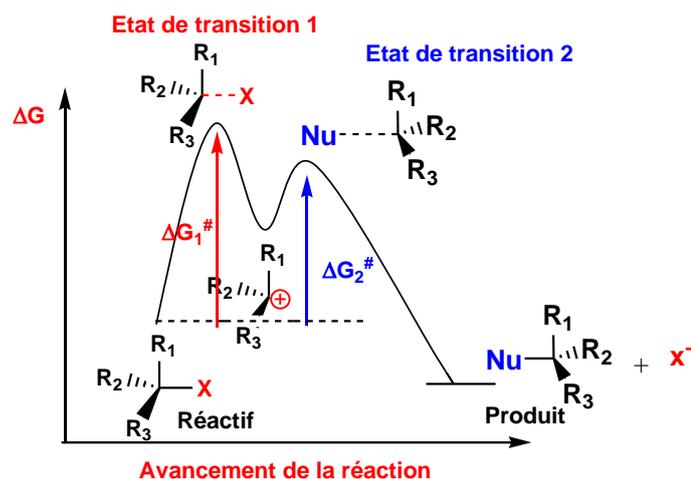


Figure 6-11 : Représentation graphique de l'énergie d'activation d'une réaction SN1

5°) Facteurs influençant sur une SN1 :

a) Influence de la nature du groupe partant :

L'étape lente de ce processus étant la formation du carbocation induit par le départ de l'halogène, la vitesse de la réaction augmente avec le pouvoir nucléofuge du groupe partant X^- . La longueur de la liaison croît quand augmente le volume de X.

b) Influence du solvant :

L'étape déterminant la vitesse de la réaction conduit à la formation de deux ions chargés. En présence d'un solvant **protique polaire** (solvant présentant un proton labile tel qu'un alcool, éthanol, méthanol), l'anion X^- du groupe partant est **piégé (solvaté)**, favorisant ainsi la formation du carbocation.



La réaction est donc fortement accélérée par les **solvants protiques polaires**.

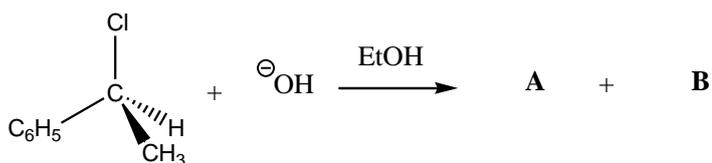
c) Influence de la classe du substrat :

Les carbocations tertiaires étant plus stables, la réaction SN1 se fera préférentiellement avec des **dérivés tertiaires**. Comme nous l'avons déjà décrit (*chapitre 5*), les substituants du carbocation stabiliseront la charge positive du carbone sp^2 par leurs effets inductifs donneurs.

L'ordre des réactivités pour le processus SN1 est donc :



Exemple : Soit la réaction suivante



On va proposer un mécanisme pour cette réaction et donner les produits A et B.

C'est une réaction SN1 :

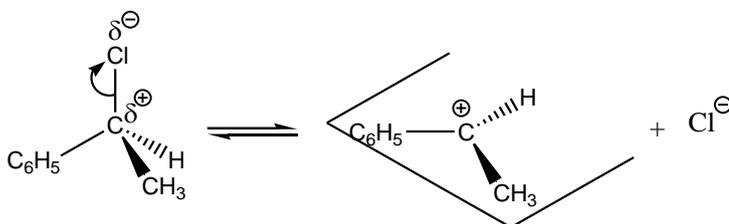
1- Le (S)-1-chloro-1-phényléthane: **substrat secondaire** est traité par la soude **diluée** (NaOH) en solution aqueuse: **substitution nucléophile**

2- passage par un carbocation stable et la réaction se fait dans un solvant protique (EtOH).

3- obtention de deux produits

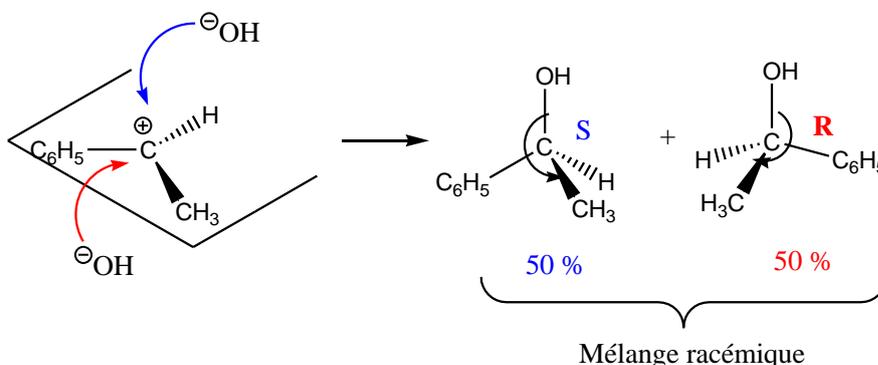
Mécanisme de la réaction :

1^{ère} étape : formation d'un carbocation stable



Le carbocation formé à partir du (S)-(1-chloro-1- phényl)éthane est **secondaire**, il est stabilisé par les effets mésomères donneurs (+M) des e- π du phényle.

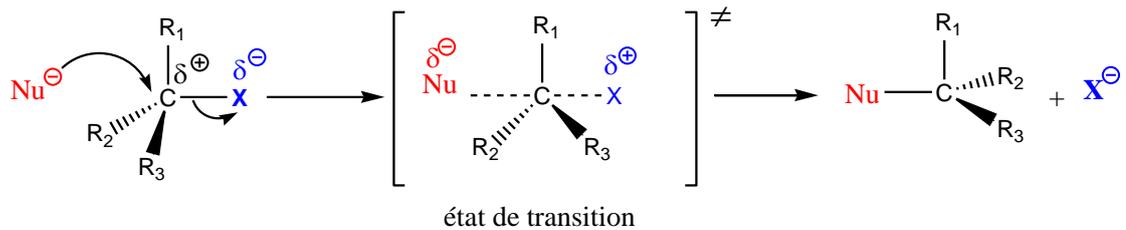
2^{ème} étape : attaque nucléophile



b) Réaction de substitution nucléophile deuxième ordre (SN2) :

1^o) Mécanisme de la réaction :

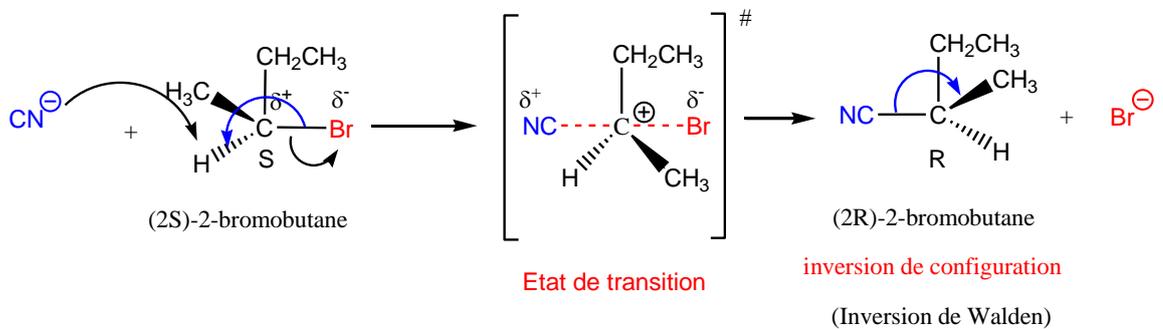
L'attaque par le nucléophile Nu⁻ se fait par le côté opposé à l'halogène, selon un processus de déplacement concerté (en une seule étape). L'état de transition est un état de « dispersion de charges » qui met en jeu à la fois le nucléophile et le substrat.



2°) Stéréochimie

Le mécanisme ci-dessus montre que le nucléophile Nu^- doit se placer du **côté opposé** au groupe partant X , plus précisément Nu^- se placera en position antiparallèle par rapport à la liaison C-X . Si le carbone est asymétrique, la réaction se fait donc avec **inversion de configuration**. C'est une réaction **stéréospécifique**.

Exemple :



3°) Vitesse de réaction :

La substitution nucléophile SN_2 est dite d'ordre 2 car elle obéit à une loi de vitesse de second ordre : $v = k [\text{R-X}] [\text{Nu}]$

4°) Diagramme énergétique d'une SN_2 :

Le mécanisme de la réaction SN_2 peut être représenté par le diagramme d'enthalpie libre de la réaction dessiné ci-après.

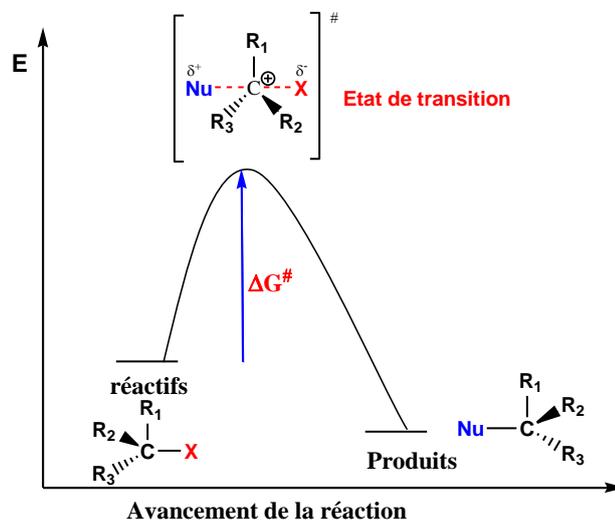


Figure 6-12 : Représentation graphique de l'énergie d'activation d'une réaction SN2

5°) Facteurs influençant sur une SN2 :

a) Influence du nucléophile :

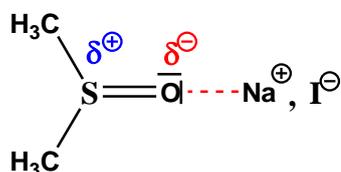
La **concentration** du nucléophile **Nu⁻** intervenant dans la cinétique, celui-ci va avoir une grande influence sur la vitesse de la substitution nucléophile d'ordre 2 (**SN2**). Les **nucléophiles encombrés** sont de **mauvais réactifs**. Ainsi, l'action du méthylate (MeO⁻) sur l'iodure de méthyle sera environ 10⁶ fois plus rapide que l'action du tertiobutylate (t-BuO⁻) sur ce même dérivé.

b) Influence de la nature du groupe partant :

Un bon groupe partant **X** ou **nucléofuge** doit conduire à un anion **X⁻** stable c'est-à-dire peu basique. Parmi les halogènes le caractère nucléofuge varie dans le même sens que la nucléophilicité.

c) Influence du solvant :

Les réactions SN2 seront favorisées dans des **solvants aprotiques polaires**, c'est-à-dire des solvants à fort moment dipolaire comme le diméthylsulfoxyde ou DMSO ((CH₃)₂S=O), En effet, ces solvants solvatent les cations en libérant ainsi l'anion. Prenons l'exemple de l'iodure de sodium NaI dans le DMSO :



d) Influence de l'encombrement stérique du substrat :

Le nucléophile s'approchant d'un carbone sp³, l'encombrement stérique autour de ce carbone défavorise une réaction SN₂. L'encombrement stérique sur le substrat, gêne l'approche du nucléophile.

En conclusion, un carbone primaire donne en générale SN₂, un carbone tertiaire SN₁, pour le carbone secondaire, il y a en générale compétition

6.3.3 Substitution radicalaire :

Dans une molécule saturée telle un alcane ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent substitués par un ou plusieurs atomes ou groupement d'atomes selon un processus homolytiques (radicalaire) .

Un dihalogène X₂ tel que le dichlore ou le dibrome et un alcane (RH) mis en présence de lumière ou d'un inducteur de radicaux mènent à une substitution radicalaire (SR) dont le bilan est :



Exemple : Chloration du méthane

La chloration du méthane est réalisée à partir un mélange méthane-chlore à 300 °C soit irradié par des rayons UV.

a) Phase d'initiation :

Il y a création d'un premier radical libre par rupture homolytique d'une liaison. Dans le cas présent, il y aura rupture de la liaison σ entre les deux halogènes, celle-ci ayant une enthalpie plus faible que l'enthalpie de rupture de la liaison C-H (243 kJ·mol⁻¹ pour Cl₂ et 192 kJ·mol⁻¹ pour Br₂).



Remarque : L'initiation est aussi possible thermiquement en présence d'initiateurs de radicaux comme les peroxydes de formule générale ROOR.

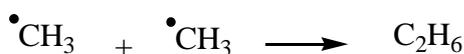
b) Phase de propagation :

Cette phase correspond à l'action du radical X· (Cl·) formé précédemment sur l'alcane RH (CH₄).



c) Terminaison :

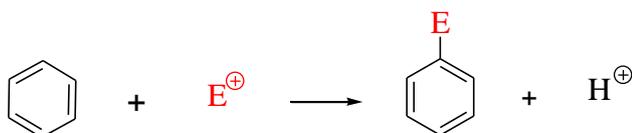
La chaîne des réactions est rompue par réaction entre les radicaux.



6.3.4 Substitution électrophile :

a) Généralités et mécanisme :

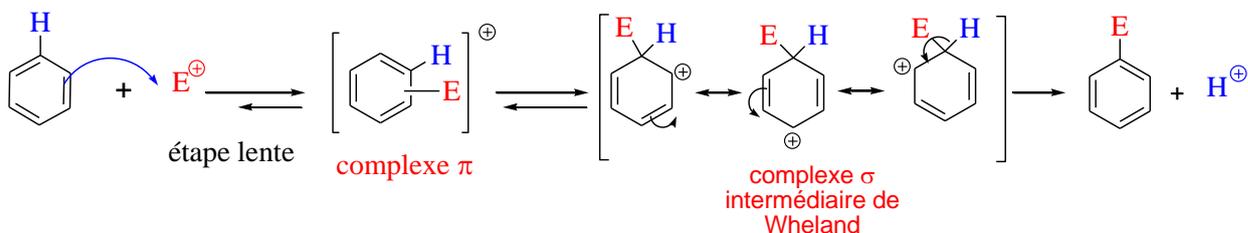
L'étude de la structure du benzène montre la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle aromatique, un caractère nucléophile facilitant les substitutions électrophiles.



L'action des électrophiles sur ces composés conduit à des produits de substitution, d'un hydrogène par l'électrophile E. Le système conjugué des 3 doublets d'électrons π est conservé.

b) Mécanisme de la réaction :

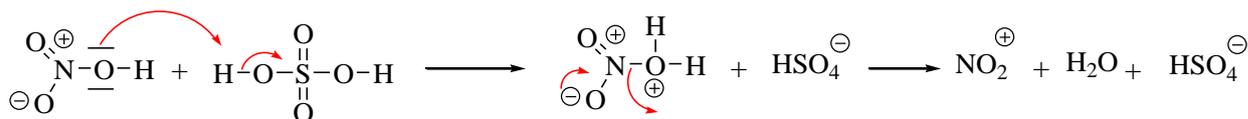
Le mécanisme de la substitution électrophile est un processus multi-étape faisant intervenir un complexe π et un « complexe σ » :



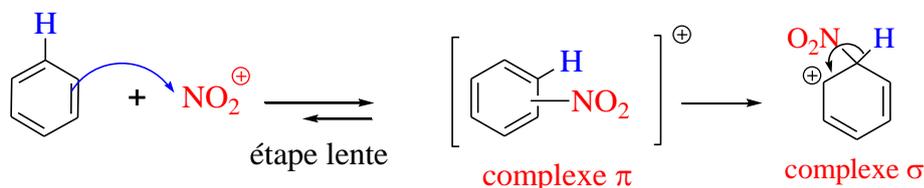
c) Mécanisme de la Nitration :

Introduction d'un groupement nitro (NO_2) sur le noyau aromatique

1^{ère} étape : formation du réactif électrophile : l'ion nitronium NO_2^+ à partir de l'acide nitrique fumant HNO_3 ou par action de H_2SO_4 concentré sur HNO_3 concentré.

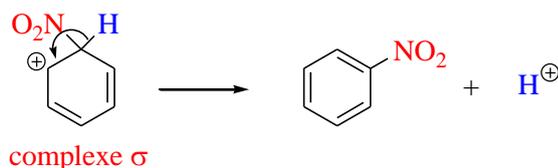


2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



3^{ème} étape (rapide) : obtention des produits de substitution :

Une fois l'électrophile NO_2^+ formé, il attaque le noyau aromatique pour conduire à un "complexe σ ", peu stable, et l'élimination d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons π .

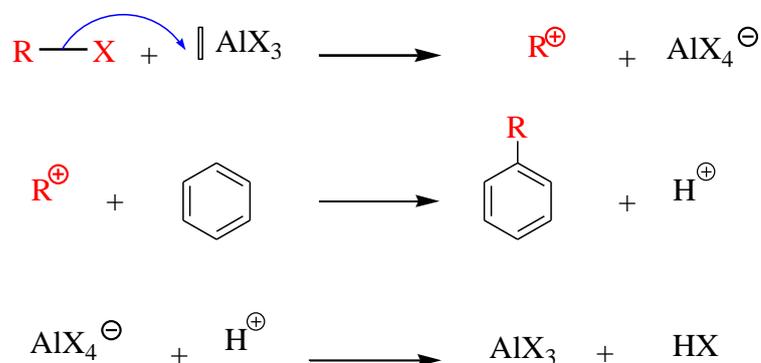


d) Mécanisme d'halogénéation :

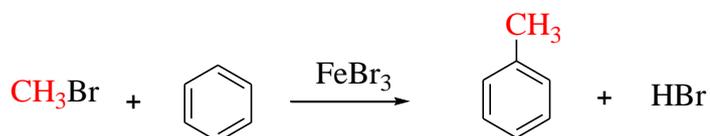
En présence de dihalogène et d'un acide de Lewis on a la réaction :

Alkylation de Friedel et Crafts:

c'est la fixation d'une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée. L'électrophile R^+ est un carbocation obtenu, à partir d'un halogénure d'alkyle en présence d'un catalyseur de type acide de Lewis.

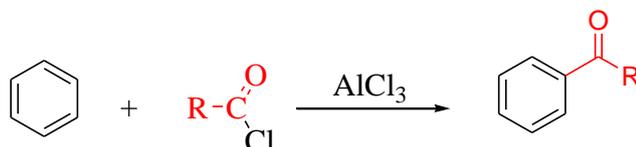


Exemple :

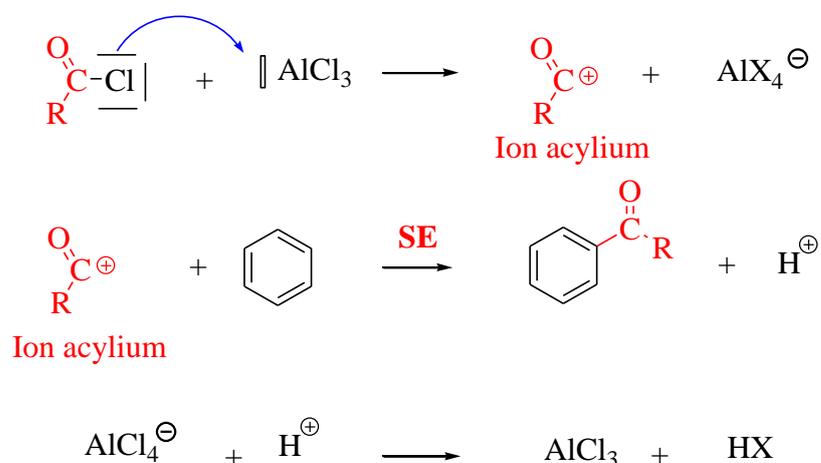


f) Acylation :

La réaction d'un chlorure d'acyle en présence d'un acide de Lewis permet d'obtenir un dérivé acylé du benzène . L'électrophile est un **carbocation acylium** obtenu, à partir, d'un chlorure d'acide, ou d'un anhydride, elle nécessite un catalyseur comme acide de Lewis.



Le mécanisme est du même type que l'alkylation avec formation de l'ion **acylium** :



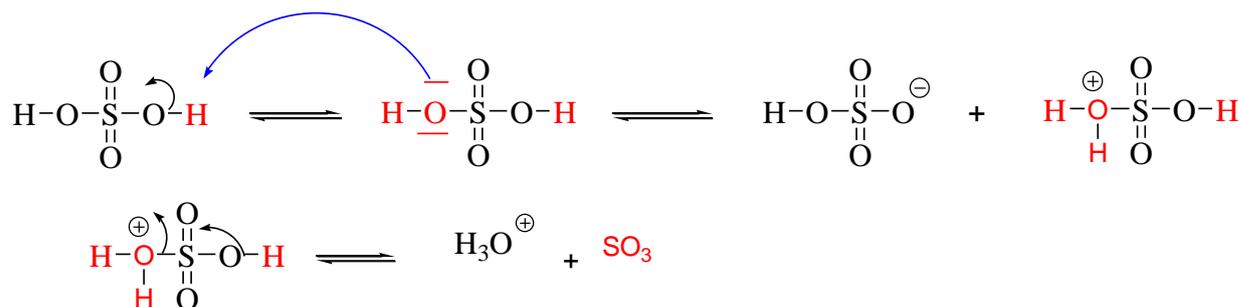
g) Sulfonation :

la réaction de sulfonation c'est l'introduction d'un groupement (SO_3) sur le noyau aromatique, cette réaction est réversible et exothermique, elle nécessite de l'acide sulfurique concentré ou encore mieux de l'oléum (anhydride sulfurique SO_3 dans l'acide sulfurique concentré). Le caractère électrophile du soufre a pour origine l'effet fortement attracteur du groupement $\text{S}=\text{O}$:

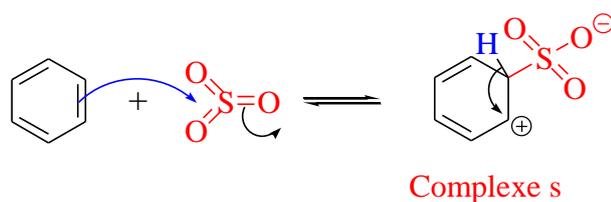
le mécanisme de sulfonation est le suivant:

1^{ère} étape: formation du réactif électrophile neutre SO_3 :

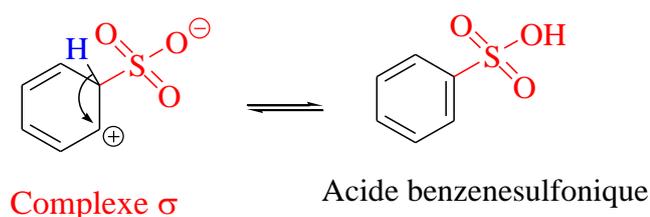
l'électrophile SO_3 est formé en milieu acide sulfurique (H_2SO_4) concentré suivant la réaction suivante :



2^{ème} étape (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :

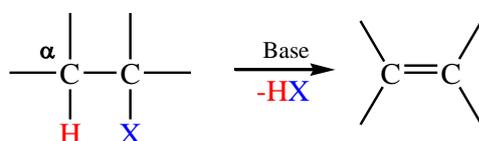


3^{ème} étape (rapide): obtention des produits de substitution:



6.3.5 Réaction d'élimination :

Lorsqu'un halogénoalcane possède au moins un atome d'hydrogène sur un carbone adjacent à la liaison $\text{C}-\text{X}$ (en α), l'action d'une base peut provoquer une **déshydrohalogénéation** avec formation d'une double liaison selon le schéma suivant:



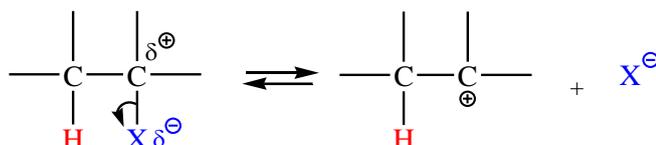
Cette réaction d'élimination peut se faire en deux étapes, on parle de réaction d'ordre 1 (E1), ou en une seule étape, on parle de réaction d'ordre 2 (E2).

a) Réaction d'élimination d'ordre 1 (E1):

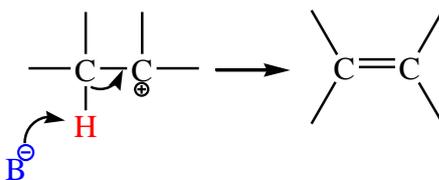
1°) Mécanisme :

La réaction évolue en deux étapes :

1^{ère} étape : étape lente, cet étape conduit à la formation d'un carbocation C⁺ plan, intermédiaire réactionnel qui se forme sans l'intervention de la base.



2^{ème} étape (étape rapide) : la base réagit avec le carbocation pour conduire à l'alcène, produit de la réaction, par élimination de l'hydrogène en α :

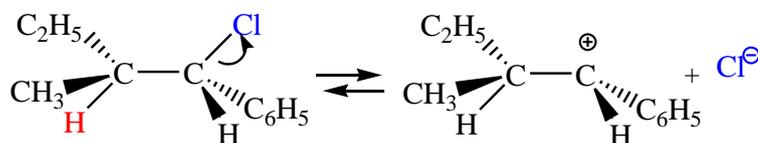


2°) Stéréochimie :

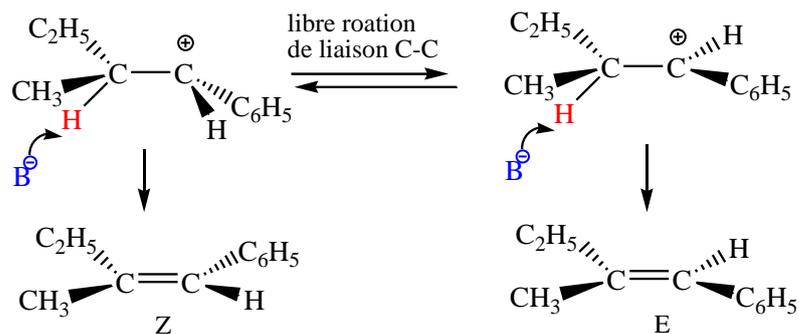
L'élimination E1 est une réaction qui n'est *pas stéréospécifique* en raison de la possibilité de rotation qui existe au sein du carbocation, elle conduit à un mélange de stéréo-isomères Z et E quand le substrat de départ est de configuration unique.

Exemple : l'action d'une base ⁻OH sur 1-((1S,2S)-1-chloro-2-méthylbutyl)benzène

1^{ère} étape : Carbocation secondaire stabilisé par l'effet mésomère + M du C₆H₅



2^{ème} étape :



3°) vitesse de réaction :

On point de vue cinétique, l'étape lente est déterminante, celle-ci ne fait intervenir que le substrat. sa cinétique est d'ordre 1.

$$v = [\text{Substrat}]$$

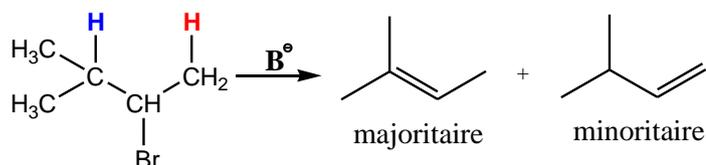
La réaction d'élimination E1 est favorisée par les facteurs qui facilitent la formation du carbocation intermédiaire et qui augmentent sa stabilité (halogénoalcane tertiaire, solvant polaire protique).

4°) Règle d'orientation de l'élimination E1 :

Règle de Zaitsev:

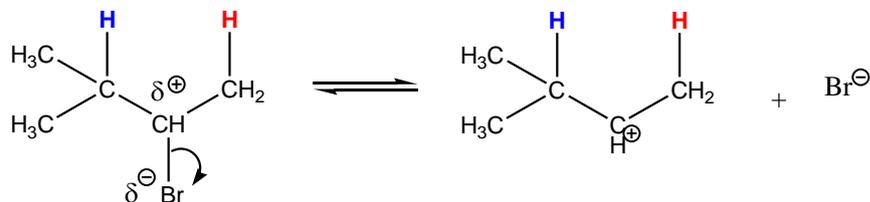
S'il y a deux protons en a susceptibles d'être éliminés, celui qui est arraché est celui qui conduit à l'alcène le plus substitué, c'est-à-dire le plus stable thermodynamiquement (règle de Zaitsev).

Exemple : soit la réaction suivante

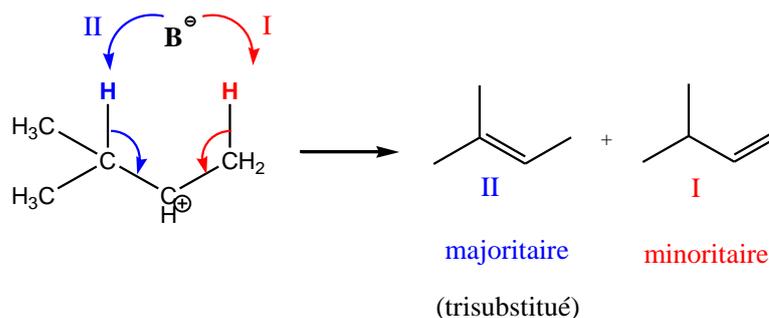


Mécanisme :

1^{ère} étape : formation d'un carbocation



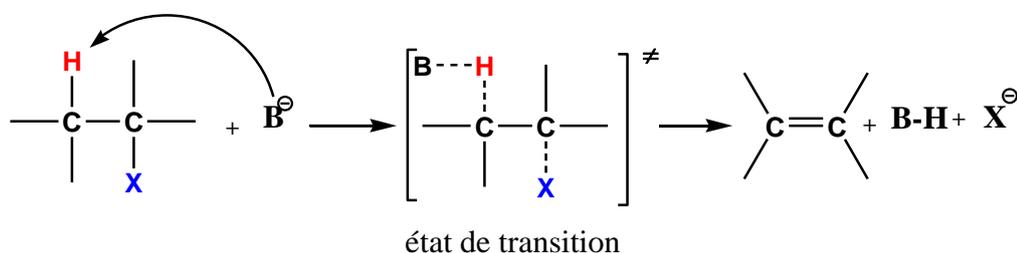
2^{ème} étape : l'attaque de la base



b) Réaction d'élimination d'ordre 2 (E2)

1°) **Mécanisme de la réaction** : L'élimination E2 est bimoléculaire (ordre global 2). Elle se déroule en une seule étape.

Cette réaction est concertée, c'est-à-dire que l'attaque de la base se fait en même temps que le départ de X : la rupture de la liaison C-X et celle de la liaison C-H sont simultanées.



2°) Stéréochimie :

L'élimination E2 est une réaction **stéréosélective** (elle conduit à la formation d'un seul stéréoisomère Z ou E). Il est obligatoire que les atomes H et X éliminés lors de la réaction soient en *anti* l'un par rapport à l'autre et dans le même plan : l'élimination est **anti-coplanaire**.

3°) vitesse de réaction :

Le mécanisme E2 est bimoléculaire (ordre 2) car il obéit à une loi de vitesse de second ordre :

$$v = k [\text{R-X}] [\text{Nu}]$$

La réaction d'élimination E2 est favorisée dans des solvants polaires aprotiques, et quand le carbocation susceptible de se former n'est pas stabilisé.

6.3.6 Competition Substitution-Elimination :

Dans ce type de réactions, il y a souvent compétition entre la réaction d'élimination et la réaction de substitution nucléophile.

En effet, un même réactif (par exemple HO⁻) peut conduire aux produits d'élimination et de substitution car les bases sont toujours plus ou moins nucléophiles.

Exemple :

Références

Référence :

- [1] C. OUAHES : Cours Chimie Organique, office des publications universitaires, décembre 2014.
- [2] L. CABRAL DOS SANTOS, E. DREGE, Chimie générale et organique, cours et exercices corrigés, Edition ellipses, 2013.
- [3] R. MILCENT, Chimie organique, Edition EDP Sciences, 2007.
- [4] E. CHELAIN, N. LUBIN-GERMAIN, J. UZIEL, Cours de chimie organique, 3^{ème} édition, Edition DUNOD, 2015
- [5] N. LIBIN-GERMAIN, J. UZIEL, , Chimie organique en 25 fiche, DUNOD, 2008.
- [6] C. BELLEC, Chimie organique Licence 2 et 3 chimie : cours et exercices corrigés, Edition Vuibert novembre 2013.