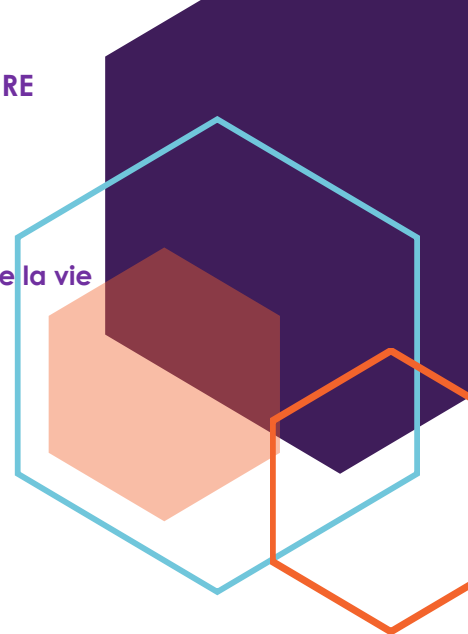




REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi
Faculté des Sciences Exacte et des Sciences de la nature et de la vie

Département des Sciences de la Matière



CHIMIE ORGANIQUE 1

Polycopié de Cours
2ème année LMD
Filière : Chimie

Réalisé par :

Dr. CHEBBAH MAHMOUD

2021



LA LIAISON CHIMIQUE	1
RAPPELS SUR LES ORBITALES ATOMIQUES	1
1. <i>Principe général</i>	1
2. <i>Les orbitales atomiques</i>	1
LIAISONS INTRAMOLECULAIRES.....	2
1. <i>Liaisons covalentes</i>	2
a. Hybridation du carbone (sp ³ , sp ² , sp ¹).....	2
i. L'hybridation sp ³	3
ii. L'hybridation « sp ² »	3
iii. L'hybridation « sp »	3
b. Méthode VSEPR.....	5
i. Principe – Intérêt de la méthode.....	5
ii. Géométrie.....	5
iii. Présence de paires non liantes	5
iv. Présence de liaisons multiples.....	7
2. <i>Liaison ionique</i>	7
LIAISONS INTERMOLECULAIRES.....	7
1. <i>Les forces de van der Waals (forces de Keesom, forces de Debye et forces de London)</i>	7
a. L'effet d'orientation de Keesom.....	7
b. L'effet d'induction de Debye	8
c. L'effet de dispersion de London	8
2. <i>Liaison hydrogène</i>	8

La Liaison Chimique

Rappels sur les orbitales atomiques

1. Principe général

- La matière est formée d'atomes qui réagissent entre eux pour former des édifices appelés molécules. Les liens qui unissent les atomes portent le nom de **liaisons chimiques**.
- Un atome neutre se compose d'un noyau contenant **Z** protons chargés positivement (**Z** étant le numéro atomique), **N** neutrons (neutres) et d'un nuage électronique constitué de **Z** électrons chargés négativement.
- Un électron est décrit par la mécanique quantique. On pourra uniquement définir une zone de probabilité de présence qui portera le nom d'**orbitale**. Cette zone est définie par le carré Ψ^2 d'une fonction $\Psi(x, y, z)$ appelée **fonction d'onde** qui est le résultat de l'équation de Schrödinger .
Sa résolution exacte ou approchée fait toujours apparaître des nombres entiers ou demi-entiers appelés nombres quantiques.

2. Les orbitales atomiques

- Un orbital atomique est la zone de probabilité de présence d'un électron dans un atome.
- Quatre nombres quantiques sont attachés à une orbitale atomique :
Le nombre quantique principal n ($n = 1, 2, 3, \dots$) définit classiquement une couche, la taille de l'orbitale et les niveaux d'énergie E qui sont proportionnels à $-1/n^2$.
Le nombre quantique azimutal ℓ ($\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$) définit classiquement une sous-couche et la forme de l'orbitale.
Le nombre quantique magnétique m ($-\ell \leq m \leq +\ell$) définit la position de l'orbitale atomique dans l'espace .
Le spin s rend compte de la rotation de l'électron sur lui-même, il ne peut prendre que les deux valeurs $+1/2$ (état α noté \uparrow) et $-1/2$ (état β noté \downarrow). Deux électrons de même spin sont dits parallèles et deux électrons de spins opposés sont dits antiparallèles ou appariés.

Liaisons intramoléculaires

Ces liaisons chimiques sont des forces intramoléculaires qui maintiennent les atomes ensemble dans les molécules et les solides. Suivant le caractère métallique ou non des éléments liés, il existe différents types de liaisons entre les atomes

1. Liaisons covalentes

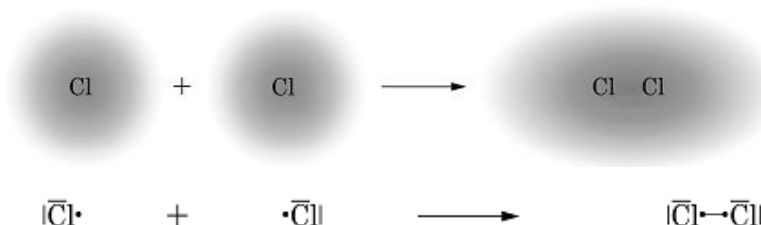
Ce type de liaison s'observe entre deux atomes non-métalliques ayant une différence d'électronégativité faible ou nulle (<1,7). Elle consiste en la mise en commun d'un ou plusieurs doublets d'électrons.

Les électrons mis en commun appartiennent à chacun des deux atomes et doivent être pris en compte dans le total des électrons de chaque atome.

En formant des liaisons covalentes, chaque atome acquiert en général, une structure électronique en octet (ou en duet), identique à celle d'un gaz noble.

Le nombre de liaisons covalentes (= la covalence) qu'établit un atome est égal au nombre d'électrons qui lui manquent pour acquérir une structure électronique stable.

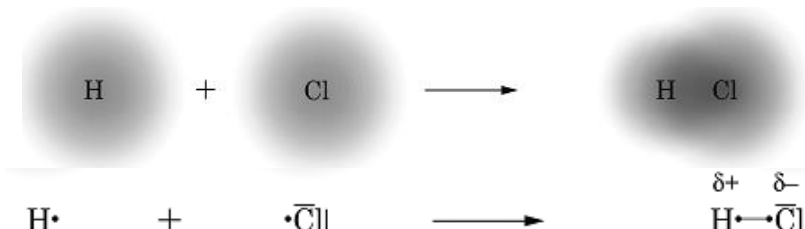
La covalence est dite pure lorsque les atomes ont exactement la même électronégativité (ex : cas des atomes identiques)



Dans la molécule de dichlore (Cl_2), la liaison est dite « covalente pure » (= non polaire).

Cela correspond à une répartition symétrique du nuage électronique

Lorsque la covalence unit deux atomes d'électronégativité différente, cela entraîne une dissymétrie de charge, la liaison est alors appelée liaison covalente polarisée.



Dans la molécule de **HCl**, la liaison est de type « **covalente polaire** »

a. Hybridation du carbone (sp^3 , sp^2 , sp^1)

Les liaisons chimiques sont formées par recouvrement des orbitales des atomes.

En ce qui concerne l'atome de carbone ($Z = 6$) dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$, ce sont les orbitales atomiques de valence **s** et **p** qui participent au recouvrement.

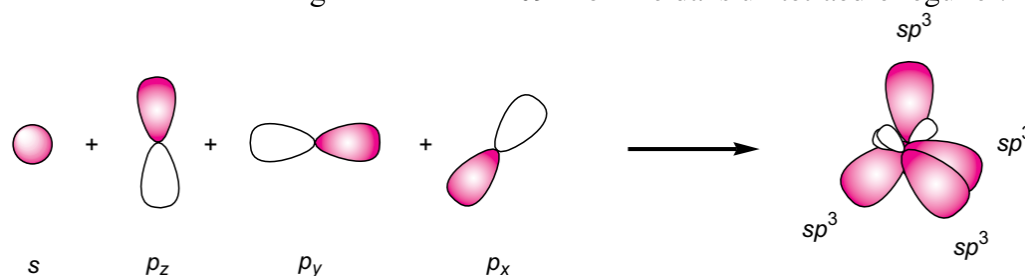
En chimie organique pour rendre compte de la formation des différentes liaisons entre les atomes, il a été élaboré une théorie, celle de l'**hybridation**.

Il s'agit d'hybrider (mélanger) les orbitales **s** et **p** d'un atome pour former de nouvelles orbitales de type **spⁿ** (avec $n = 1, 2$ ou 3).

Le nombre des orbitales hybrides correspond au nombre d'orbitales initiales qui ont été hybridées.

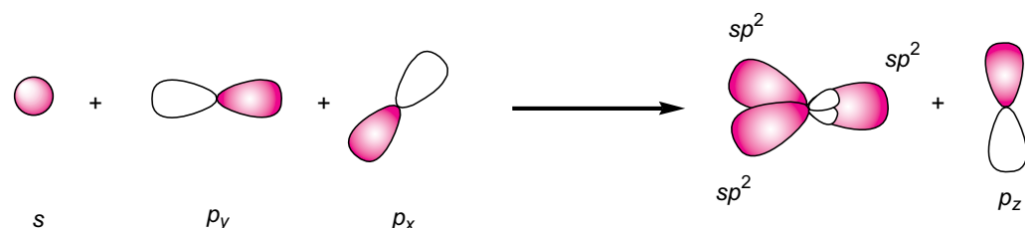
i. L'hybridation **sp³**

Lorsque l'on hybride l'orbitale **s** de l'atome de carbone avec ses trois orbitales **p**, on obtient quatre nouvelles orbitales hybrides **sp³** équivalentes et de même énergie, dont les axes des lobes forment entre eux des angles d'environ 109° comme dans un tétraèdre régulier.



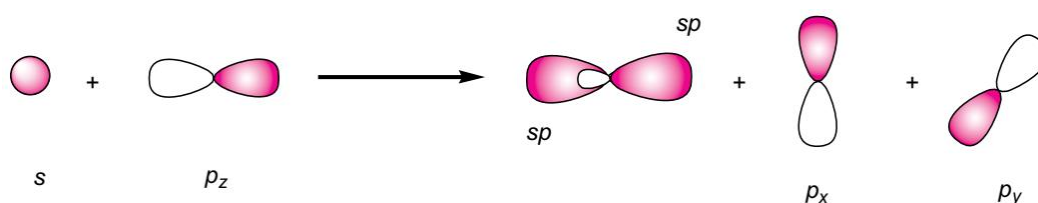
ii. L'hybridation « **sp²** »

Lorsque l'on hybride l'orbitale **s** avec **deux** orbitales **p**, on obtient **trois** nouvelles orbitales hybrides **sp²** équivalentes, dont les axes des lobes forment entre eux des angles de 120° comme dans un triangle équilatéral. Dans ce cas, une orbitale **p** reste inchangé et son axe est perpendiculaire au plan formé par les trois orbitales hybrides **sp²**.



iii. L'hybridation « **sp** »

Lorsque l'on hybride l'orbitale **s** avec une seule orbitale **p**, on obtient deux nouvelles orbitales hybrides **sp** équivalentes dont les axes des lobes forment entre eux un angle de 180° . Dans ce cas, deux orbitales **p** restent inchangées et leurs axes sont perpendiculaires entre eux et avec l'axe des orbitales **sp**.



Nous avons ainsi **trois** types de géométries pour l'atome de carbone :

La géométrie tétraédrique, la géométrie trigonale plane et la géométrie linéaire.

Les liaisons chimiques sont formées lorsqu'il y a recouvrement des lobes des orbitales des atomes partenaires.

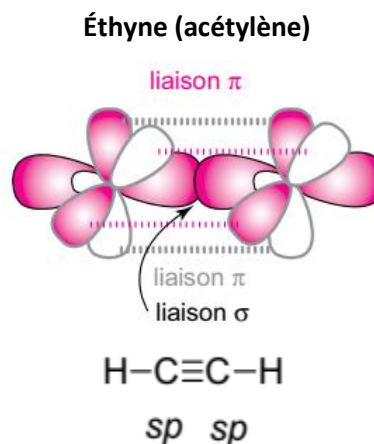
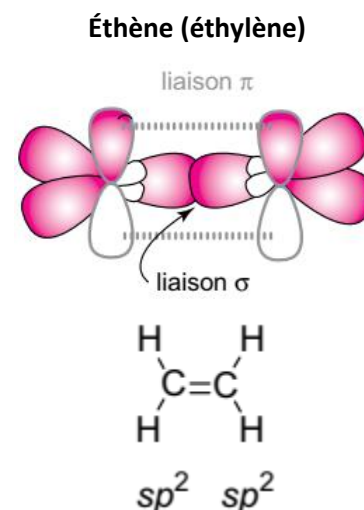
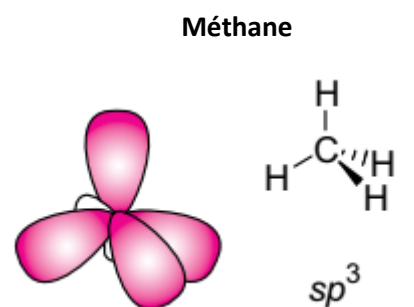
Ainsi, dans le méthane CH_4 , les liaisons C–H sont formées par recouvrement **frontal** (ou axial) des orbitales sp^3 avec les orbitales $1s$ des quatre atomes d'hydrogène. Ces liaisons sont dites de type σ .

Dans l'éthène C_2H_4 , chaque atome de carbone est hybridé sp^2 et forme trois liaisons de type σ par recouvrement frontal avec les orbitales $1s$ des deux atomes d'hydrogène et une orbitale sp^2 de l'autre atome de carbone. Ainsi, sur chaque atome de carbone, il reste une orbitale non hybridée p perpendiculaire au plan de la molécule qui par recouvrement latéral avec l'orbitale p de l'autre atome de carbone conduit à la formation d'une liaison de type π . C'est la présence de ces deux liaisons entre les deux atomes qui constitue la double liaison carbone-carbone.

Dans l'éthyne C_2H_2 , chaque atome de carbone est hybridé sp et forme deux liaisons de type σ par recouvrement frontal avec l'orbitale $1s$ de l'atome d'hydrogène et une orbitale sp de l'autre atome de carbone. Ainsi, sur chaque atome de carbone, il reste deux orbitales non hybridées p perpendiculaires entre elles et à l'axe de la molécule qui, par recouvrement latéral avec les orbitales p de l'autre atome de carbone, conduisent à

la formation de deux liaisons de type π . C'est la présence de ces trois liaisons entre les deux atomes qui constitue la triple liaison carbone-carbone.

Remarque : du fait de la présence de la liaison π , on ne peut pas observer de rotation autour d'une liaison double ou triple. Par contre, dans les molécules possédant des carbones hybridés sp^3 , on peut mettre en évidence une libre rotation autour de la liaison simple carbone-carbone.



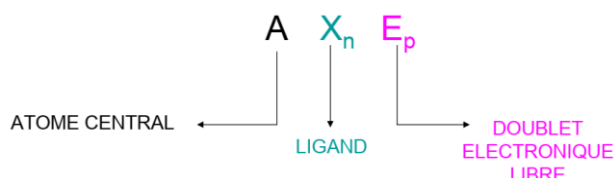
b. Méthode VSEPR

En 1957, le chimiste canadien R.J Gillespie a développé la théorie appelée VSEPR

Valence **S**hell **E**lectron **P**aire **R**epulsion = Répartition des paires électroniques de valence autour de l'atome central

i. Principe – Intérêt de la méthode

La molécule est symbolisée par :



Sachant que les doublets électroniques de la couche de valence se repoussent entre eux, la géométrie de l'ensemble sera celle pour laquelle les répulsions sont minimales, soit, les doublets électroniques sont les plus éloignés possibles

On peut alors prévoir, à partir d'un schéma de Lewis, la **GEOMETRIE** de la molécule

ii. Géométrie

Molécule type AX_n

Molécule type	Représentation	Géométrie
AX_2		Molécule linéaire ou diagonale
AX_3		Molécule triangulaire (ou trigonale) plane
AX_4		Molécule tétraédrique ou tétragonale
AX_5		Molécule bipyramide à base triangulaire (≡bipyramide trigonale)
AX_6		Molécule octaédrique (≡bipyramide à base carrée)

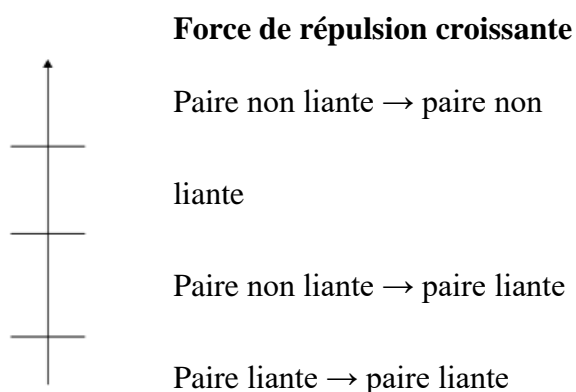
iii. Présence de paires non liantes

Molécule symbolisée par AX_nE_p

A est entouré par $n + p$ doublets non équivalents : les règles précédentes s'appliquent **mais les angles idéaux sont modifiés.**

Exemple : Si molécule de type AX_2E_2 → Géométrie équivalente à Angle différent de AX_4
 → Angle différent de $109^\circ 28'$

Sachant qu'un doublet non liant est **plus volumineux** qu'un doublet liant partagé entre 2 atomes, il en résulte l'évolution suivante



Exemple	Type	n + p	Géométrie	Représentation
SiH ₂ (Si: Z = 14)	AX ₂ E	3	≡ AX ₃ Molécule triangulaire déformée	$\alpha < 120^\circ$
NH ₃	AX ₃ E	4	≡ AX ₄ Molécule tétraédrique déformée	$\alpha > 109^\circ 28'$ $\approx 107^\circ$
H ₂ O	AX ₂ E ₂			$\approx 104.5^\circ$
SF ₄	AX ₄ E	5	≡ AX ₅ Molécule bipyramide à base triangulaire	$\alpha < 120^\circ$
ClF ₃	AX ₃ E ₂		Molécule plane (forme T)	$\alpha < 120^\circ$
XeF ₂ (Xe: Z = 54)	AX ₂ E ₃		Molécule linéaire	$\alpha = 180^\circ$
XeF ₅ ⁺	AX ₅ E	6	≡ AX ₆ Molécule octaédrique déformée = pyramide à base carrée	$\alpha < 90^\circ$
XeF ₄	AX ₄ E ₂		= molécule plan carré	$\alpha = 90^\circ$

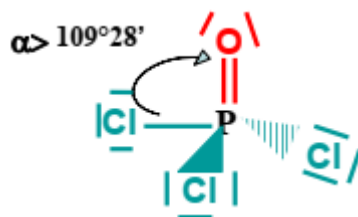
iv. Présence de liaisons multiples

Molécule symbolisée par AY_n

On assimile les liaisons multiples à des liaisons simples plus volumineuses :
triple liaison > double liaison > simple liaison

Exemple : $POCl_3$: type AX_3Y → Géométrie équivalente à AX_4

→ Angle différent de $109^{\circ}28'$



2. Liaison ionique

Lorsque la différence d'électronégativité est supérieure à 2, les forces en présence s'exerçant sur les électrons de l'élément le moins électronégatif sont suffisantes pour lui arracher définitivement un ou plusieurs électrons. Il ne s'agit donc plus d'une mise en commun, mais d'un don.

Les charges seront donc complètes, l'élément le moins électronégatif perd un ou plusieurs électrons et devient donc un ion positif (cation) et l'élément le plus électronégatif reçoit un ou plusieurs électrons et devient donc un ion négatif (anion).

Les interactions entre ces éléments sont alors des interactions d'ordre électrostatique (Force de Coulomb).

Liaisons intermoléculaires

Ces liaisons sont aussi connues sous les noms de liaisons faibles ou de liaisons secondaires.

Ces liaisons de faible énergie permettent d'expliquer un certain nombre de propriétés

Physico-chimiques de différentes familles de composés chimiques. On en distingue deux catégories :

1. Les forces de van der Waals (forces de Keesom, forces de Debye et forces de London)

Ces interactions intermoléculaires sont une conséquence de trois phénomènes différents que sont :

a. L'effet d'orientation de Keesom

Il s'agit d'une interaction **dipôle permanent-dipôle permanent**. Elle intervient donc dans le cas des molécules polaires, comme par exemple les alcools. C'est la raison pour laquelle les

molécules polaires ont en général des températures de changement d'état (point de fusion, point d'ébullition) plus élevées que des molécules analogues non polaires.

b. L'effet d'induction de Debye

Il s'agit d'une interaction **dipôle permanent-dipôle induit**. Elle a lieu entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise sous l'effet du champ électrique créé par la molécule polaire.

c. L'effet de dispersion de London

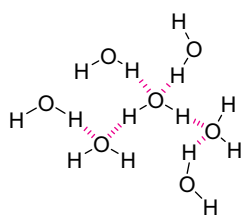
Il s'agit d'une interaction **dipôle instantané-dipôle induit** ou **dipôle instantané-dipôle instantané**. Elle a lieu entre deux molécules apolaires. Bien qu'une molécule apolaire ait un moment dipolaire moyen nul, à tout instant, du fait du mouvement des électrons, elle a un moment dipolaire non nul. Elle a donc une interaction avec une autre molécule apolaire qui présente un moment dipolaire instantané ou avec une molécule sur laquelle elle induit un moment dipolaire.

2. Liaison hydrogène

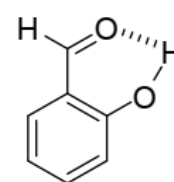
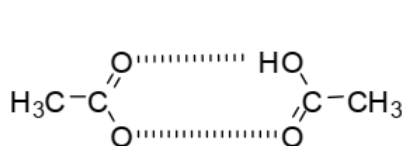
Il s'agit de la liaison entre un atome d'**hydrogène** porté par un atome électronégatif (le plus souvent **N** ou **O**) avec le **doublet électronique** non liant porté par un atome électronégatif (le plus souvent **N** ou **O**). La liaison hydrogène peut-être intramoléculaire (entre deux parties d'une même molécule) ou intermoléculaire (entre deux molécules).

La présence de liaisons hydrogène explique le point d'ébullition exceptionnellement élevé de l'eau. La molécule H₂O est une petite molécule ($M = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Son point d'ébullition de 100 °C n'a rien à voir avec celui du méthane CH₄ ($M = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) qui est de -162 °C. L'eau forme par l'intermédiaire de liaisons hydrogène un réseau dans lequel les atomes d'oxygène sont liés à quatre atomes d'hydrogène (deux par des liaisons covalentes O-H et deux par des liaisons hydrogène).

Liaison hydrogène intermoléculaire



Liaison hydrogène intramoléculaire



COMPOSES ORGANIQUES.....	9
CLASSIFICATION DES PRINCIPALES FONCTIONS CHIMIQUES.....	9
1. Les hydrocarbures.....	9
2. Les dérivés halogénés.....	9
3. Les molécules présentant des atomes d'oxygènes (O):.....	10
4. Les halogénures d'acyle	11
5. Les esters.....	11
6. Les anhydrides d'acide.....	11
7. Les amides.....	11
8. Les nitriles.....	11
9. Les équivalents soufrés (S) :.....	12
10. Les composés d'azote	12
11. Les organométalliques :.....	12
NOMENCLATURE.....	13
1. Principes de base de la nomenclature systématique	13
2. Nomenclature des alcanes.....	13
a. Alcanes linéaires : Leur nom = racine correspondant au nombre de carbone, suivi de ane	13
b. Alcanes ramifiés	13
i. Numérotation de la chaîne.....	13
ii. Indices et signes.....	13
iii. Ramifications multiples.....	13
c. Alcanes cycliques.....	13
3. Nomenclature des alcènes.....	13
4. Nomenclature des alcynes.....	14
5. Hydrocarbures monocycliques insaturés	15
6. Nomenclature des aromatiques.....	15
7. Nomenclature des composés à fonctions simples ou multiples.....	16
a. Les alcools.....	16
b. Les éthers-oxydes.....	16
c. Les aldéhydes et cétones	16
d. Les acides carboxyliques et dérivés.....	17
i. Les acides carboxyliques	17
ii. Les halogénures d'acides ou d'acyles	18
iii. Les esters	19
iv. Les anhydrides.....	19
e. Les dérivés azotes.....	20
i. Les amines.....	20
ii. Les amides.....	20
iii. Les Nitriles	20
f. Nomenclature des composés à fonctions mixtes.....	21

Composés organiques

Classification des principales fonctions chimiques

Le classement ordonné par fonction permet de découvrir les différentes fonctions rencontrées en chimie organique présentées par ordre de difficulté croissante

1. Les hydrocarbures

Les molécules organiques les plus simples sont les hydrocarbures, c'est-à-dire des molécules composées uniquement d'hydrogène (H) et de carbone (C). On distingue les différentes familles en fonction de la structure des molécules. Elles peuvent posséder des liaisons simples, doubles ou triples, être linéaires ou cycliques.

- **Les alcanes** : uniquement des simples liaisons.
Avant qu'on ne les appelle les alcanes, cette famille de produits organiques était appelée paraffine (les molécules sans affinité) : qui ne réagissent pas.
- **Les cyclanes** : des simples liaisons et une structure cyclique. Les cyclanes sont des alcanes cycliques. Il existe aussi les composés **polycycliques**.
- **Les alcènes** : une double liaison. Les alcènes sont des hydrocarbures possédant une **double liaison** entre deux carbones (C=C). La particularité structurale de cette liaison est d'être plane. Les alcènes sont aussi appelés les **hydrocarbures éthyléniques** ou **oléfines**.
- **Les polyènes** : plusieurs doubles liaisons :
Les hydrocarbures possédant **deux, trois** ou **plusieurs doubles liaisons**, respectivement appelés **diènes, triènes** et **polyènes**.
- **Les alcynes** : une triple liaison : Les alcynes sont des hydrocarbures insaturés comportant une triple liaison (hybridé **sp**). Ils ont généralement comme formule brute C_nH_{2n-2} .
On distingue les **alcynes vrais** de formule **R-CC-H**, des **alcynes disubstitués** de formule **R-CC-R'**.
- **Les aromatiques** : famille de composés dérivés du benzène, un triène cyclique.
La famille des molécules aromatiques est basée sur le benzène, une structure cyclique à électrons délocalisés.

2. Les dérivés halogénés

Les hydrocarbures peuvent aussi porter des atomes d'halogènes, comme le chlore (Cl), le brome (Br) ou l'iode (I) et plus rarement le fluor (F).

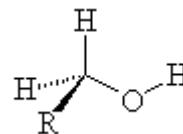
Les organohalogénés ou dérivés halogénés : Les dérivés halogénés, appelés aussi organohalogénés sont des molécules du type R-X où R est un groupement hydrocarbyle (alkyle, aryle) et X un atome d'halogène (F, Cl, Br, I).

3. Les molécules présentant des atomes d'oxygènes (O):

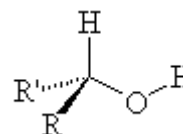
- **Les alcools** : ils portent la fonction hydroxyle (-O-H): Les alcools sont des molécules organiques contenant le radical -OH lié à un carbone tétravalent (hybridé sp³)

On distingue, selon le nombre d'hydrogènes portés par le carbone :

Les alcools primaires de formule générale RCH₂-OH

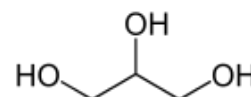
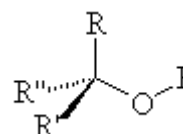


Les alcools secondaires de formule générale RR'CH-OH

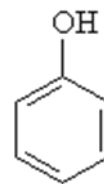


Les alcools tertiaires de formule générale RR'R''C-OH

Les composés renfermant plusieurs fonctions alcools sont appelés polyols comme le glycérol ou propan-1,2,3-triol (qui est un triol, c'est-à-dire constitué de trois fonctions C-O-H.)



Les phénols : sont des dérivés du benzène contenant la fonction hydroxyle -OH, de formule C₆H₅OH.



- **Les éthers** : ils portent la fonction oxo(-O-), où l'oxygène est entouré de deux groupements carbonés
- **Les aldéhydes et cétones** : ils portent la fonction carbonyle (-CO-) appartiennent à la famille des composés carbonylés

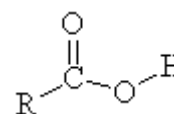


Les aldéhydes sont des molécules organiques comportant la fonction dite aldéhyde -CH=O

Les cétones sont des molécules organiques comportant la fonction carbonyle substituée à deux carbones, de type R-CO-R', où R et R' peuvent être indifféremment des groupements alkyles ou aryles.

- **Les énols** : ils portent un groupement particulier C=C-O-H
- **Les acides carboxyliques** : ils portent la fonction carboxyle (-CO-OH)

Les acides carboxyliques sont des acides organiques, de formule générale R-CO-OH



Les acides carboxyliques à longue chaîne sont appelés acides gras.

D'autres molécules présentent des analogies de comportement chimique avec les acides carboxyliques : ces molécules appartiennent à cinq familles et sont :

4. Les halogénures d'acyle

Les halogénures d'acyle, généralement des chlorures d'acyle, sont des molécules de structure $R-CO-X$, soit $R-CO-Cl$.

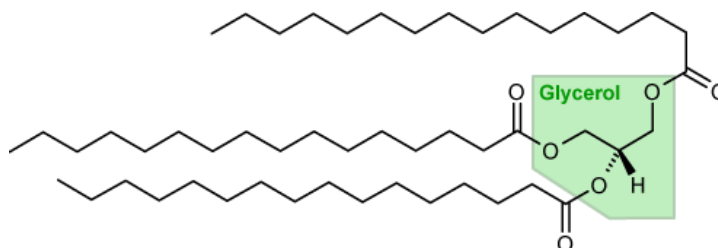
5. Les esters

La famille des esters regroupe les molécules résultant de la condensation d'un oxoacide - généralement un acide carboxylique ($R-CO-OH$) et d'un alcool ($R'-OH$), accompagnée de la perte d'une molécule d'eau (H_2O).

Les esters répondent ainsi à la formule générale $R-CO-O-R'$ sur la base d'une fonction carboxyle et où R et R' peuvent être des groupements alkyles ou aryles.

Les triesters d'acides gras sont appelés les triglycérides.

Un triglycéride, le tripalmitoylglycérol ou palmitine



6. Les anhydrides d'acide

Les anhydrides d'acides sont une famille de molécules organiques et formule générale $R-CO-O-CO-R'$ où R et R' sont des radicaux alkyles ou aryles.

Les anhydrides sont obtenus par déshydratation intra ou intermoléculaire d'acides carboxyliques.

7. Les amides

Famille de molécules organiques renfermant la fonction amide $-CO-N$.

On distingue les **amides primaires**- $CO-NH_2$, les **amides secondaires**- $CO-NHR$, et les **amides tertiaires**- $CO-NRR'$.

La liaison amide $-CO-NH-$ est appelée liaison **peptidique**. Elle est présente en particulier dans les **protéines**.

8. Les nitriles

Les nitriles sont caractérisés par une fonction cyano : $-CN$.

9. Les équivalents sulfurés (S) :

Les thiols : ils portent la fonction **-S-H**

Les thioéthers : ils portent la fonction **R-S-R'**, où l'oxygène est entouré de deux groupements carbonés

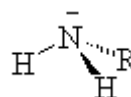
10. Les composés d'azote

On rencontre des familles de composés portant un atome d'azote (N).

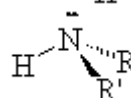
- **Les amines** : Les amines sont une famille de molécules organiques dérivées de l'ammoniac par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'un radical organique R où R est un radical alkyle dans les amines aliphatiques dites alkylamines, et un radical aromatique dans les amines aromatiques dites arylamines.

On distingue selon le nombre de substituants :

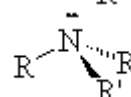
Les amines primaires, de formule RNH_2



Les amines secondaires, de formule RNHR'

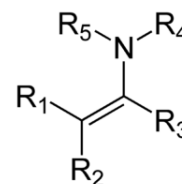
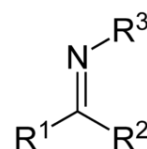


Les amines tertiaires, de formule $\text{RNR}'\text{R}''$.



On rencontre en chimie organique d'autres molécules azotées comme

- **Les amides**
- **Les acides aminés** : Un acide aminé est un acide carboxylique qui possède également un groupe fonctionnel amine.
- **Les imines** : Une imine est un composé organique caractérisé par une double liaison carbone-azote. De plus, l'azote est lié grâce à son troisième électron de valence à un second groupe alkyle ou à un hydrogène.
- **Les énamines** : Une énamine est un composé organique insaturé (alcène) obtenu par la réaction entre un aldéhyde ou une cétone et une amine secondaire, suivie d'une libération de H_2O .



11. Les organométalliques :

Des composés organiques peuvent être liés à des atomes métalliques, comme le magnésium (Mg), le lithium (Li), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe) ...

- **Les organométalliques** : Un organométallique est, comme le nom l'indique, une molécule organique sur laquelle est lié un atome métallique. Au choix, les métaux peuvent être des alcalins (Li), des alcalino-terreux (Mg) ou des métaux de transitions (Cu, Fe), voire de pseudo-métaux (Zn).

Nomenclature

1. Principes de base de la nomenclature systématique

Un nom chimique peut se décomposer en 2 parties : **racine**-**suffixe**

Parfois en trois, **préfixe**-**racine**-**suffixe**.

Dans ce cas, racine-suffixe **constitue le nom principal**.

La racine est fonction de la chaîne la plus longue ne comportant que des carbones :

Nbr de carbone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Racine	méth-	éth-	prop-	but-	pent-	hex-	hept-	oct-	non-	déc-

Le suffixe renseigne sur la famille, ou fonction, chimique du composé :

Exemple éthanol.

La terminaison -anol indique que ce composé est un alcool (-OH)

La racine éth- : 2 carbones set la structure est complétée avec le nombre adéquat d'hydrogène
→ (CH₃-CH₂-OH)

Le préfixe indique que l'on a substitué (= remplacé) un H du composé répondant au nom principal par un substituant dont le nom figure dans le préfixe

Exemple chlorométhanol :

Le nom principal est méthanol : CH₃OH

On a retiré un H pour mettre à la place un Cl: $\text{H-CH}_2\text{-OH} \longrightarrow \text{Cl-CH}_2\text{-OH}$
méthanol Chlorométhanol

2. Nomenclature des alcanes

Le suffixe de la famille est **-ane**.

Ils peuvent être linéaires (**aucun carbone n'est relié à plus de deux autres carbones**), ou ramifiés (au moins **un carbone relié à trois**).

- Alcanes linéaires :** Leur nom = racine correspondant au nombre de carbone, suivi de ane
- Alcanes ramifiés**
- Alcanes cycliques**

3. Nomenclature des alcènes

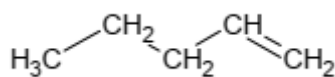
- Pour nommer les alcènes, on remplace le suffixe **-ane** du nom de l'alcane comportant le même nombre d'atomes de carbones par le suffixe **-ène**.

On identifie la chaîne la plus **longue** qui comprend la **double liaison**.

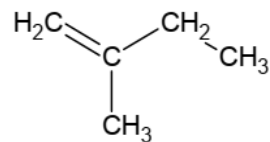
On indique par un **indice** placé **avant** la terminaison **-ène** la place de la double liaison.
On numérote la chaîne de façon à obtenir le plus petit indice pour le **premier** carbone portant la liaison double.

Seul l'indice le **plus bas** des deux atomes de carbone de la liaison double est cité.

Exemples :



Pent-1-ène



2-méthylbut-1-ène

b. Plusieurs doubles liaisons :

Nb de doubles liaisons	Terminaison
2	diène
3	triène

6	5	4	3	2	1	
<chem>CH3-CH=CH-CH2-CH=CH2</chem>						⇒ hex-1,4-diène

ATTENTION : dans le cas des composés insaturés, la chaîne principale n'est pas forcément la plus longue mais celle qui contient le plus d'insaturations.

c. Substituant à doubles liaisons

Les substituants qui contiennent une double liaison sont appelés des groupes alcényles

Ex : propényle.

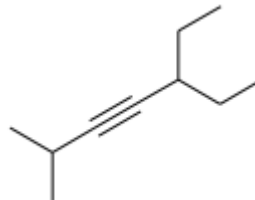
Deux noms génériques de radicaux alcènes souvent utilisés :



4. Nomenclature des alcynes

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

5-éthyl-2-méthylhept-3-yne



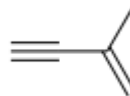
ii. Cas d'une **double** et **triple** liaison au sein de la **même** molécule :

Dans la nomenclature IUPAC, un hydrocarbure contenant à la fois une double et triple liaison est appelé un alcényne

La chaîne est numérotée à partir de l'extrémité la plus proche de l'un ou de l'autre de ces deux groupes fonctionnels.

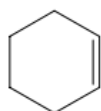
Lorsque la double et la triple liaison sont à des distance égales au niveau des extrémités, on attribue à la double liaison le plus petit indice localisateur.

2-méthylbut-1-én-3-yne

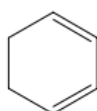


5. Hydrocarbures monocycliques insaturés

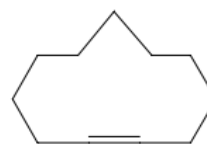
Comme un monocycle saturé avec une terminaison **ène**, **diène**, **yne**, **diyne**, etc



Cyclohexène



Cyclohex-1,3-diène

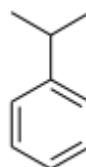


cycloundécyne

6. Nomenclature des aromatiques

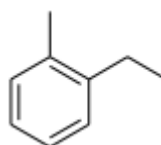
Pour nommer les composés aromatiques **monosubstitués** il faut rajouter le nom du **substituant** sous forme de **préfixe** au mot **benzène**.: **Substituent** **benzene**

isopropylbenzène



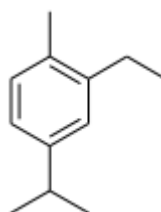
Pour nommer les composés aromatiques **disubstitués** il y a trois arrangements possibles :

- Les substituants peuvent être adjacents, ce que l'on désigne par le préfixe **1,2-** (ou encore **ortho-** ou ***o-***)
- Positionnés en 1,3, **1,3-** (préfixe **méta-** ou ***m-***)
- Ou bien en 1,4, **1,4-** (préfixe **para-** ou ***p-***)

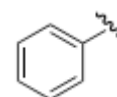
o-éthylméthylbenzène

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

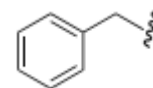
2-éthyl-4-isopropyl-1-méthylbenzène



Deux noms génériques de radicaux aromatiques souvent utilisés



Phényl



Benzyle

7. Nomenclature des composés à fonctions simples ou multiples

a. Les alcools

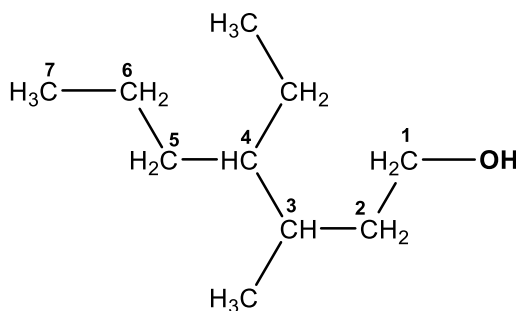
- La manière systématique de nommer les alcools consiste à les considérer comme des dérivés des alcanes. La terminaison **-e** de l'alcane est remplacée par **-ol**.

Ainsi, un **alcane** est converti en un **alcanol**.

Exemple : CH_4 (Méthane) \rightarrow $\text{CH}_3\text{-OH}$ (Méthanol)

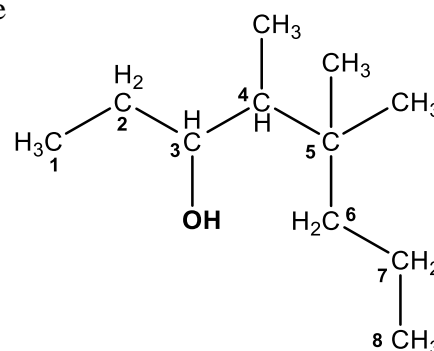
- Dans le cas de systèmes plus complexes, avec des ramifications

- 1) La chaîne principale doit comporter la fonction alcool
- 2) On numérote la chaîne principale de façon à ce que le numéro de l'atome de carbone portant la fonction alcool soit le **plus petit** possible



4-ethyl-3-méthylheptanol

4-ethyl-3-méthylheptan-1-ol

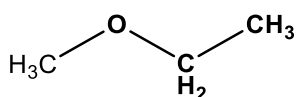


4,5,5-triméthyloctan-3-ol

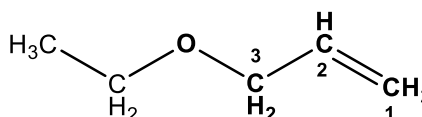
b. Les éthers-oxydes

Pour nommer les composés de la forme $\text{R}'\text{-O-R}$, 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 $\text{R}'\text{O-}$, 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.



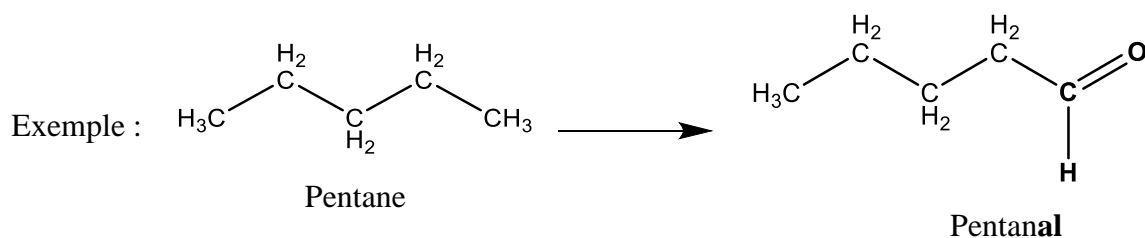
méthoxyéthane



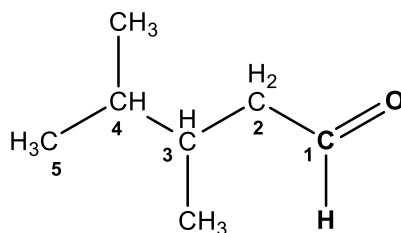
3-éthoxyprop-1-ène

c. Les aldéhydes et cétones

- Le nom d'un **aldéhyde** dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le **e** final par la terminaison **al**.

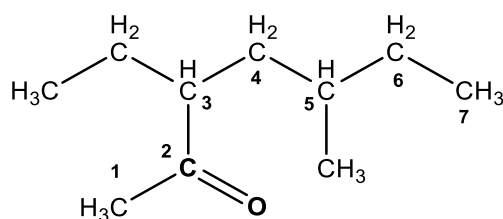


On numérote la chaîne principale à partir de l'atome de carbone portant la fonction aldéhyde



3,4 dimethylpentanal

- Le nom d'une cétone dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le **e** final par la terminaison **one** précédée d'un indice indiquant la position du groupe carbonyle sur la chaîne carbonée principale, de façon à ce que le numéro de l'atome de carbone portant la fonction cétone soit le plus petit possible.



3-ethyl-5-methylheptan-2-one

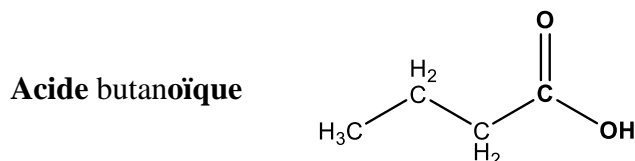
3-ethyl-5-methylheptanone

d. Les acides carboxyliques et dérivés

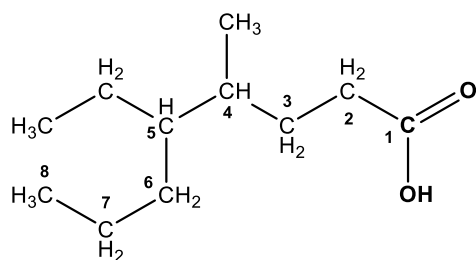
i. Les acides carboxyliques

❖ En série acyclique

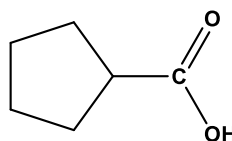
Le nom d'un **acide carboxylique** dérive de celui de l'alcane de même squelette carboné en remplaçant le **e** final par la terminaison **oïque**, l'ensemble étant précédé du mot **acide**.



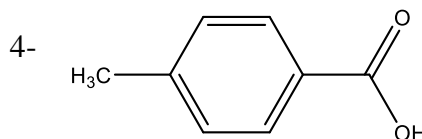
On numérote la chaîne principale à partir de l'atome de carbone portant la fonction acide carboxylique

Acide 5-éthyl-4-méthyl-octanoïque❖ **En série cyclique**

Les acides dont la fonction est directement liée à un cycle sont nommés en tant qu'**acides cycloalcanecarboxyliques**.

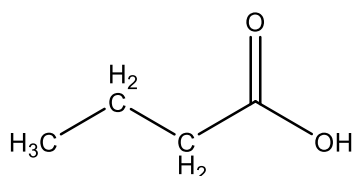
acide cyclopentanecarboxylique❖ **En série aromatique, ils sont nommés en tant qu'acides benzoïques.**

Acide
methylbenzoïques

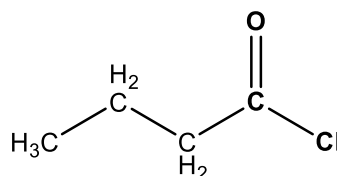
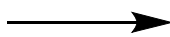
**ii. Les halogénures d'acides ou d'acyles**

Ces composés sont nommés en changeant le nom de l'**acide** alcanoïque dont ils dérivent par le vocable **halogénure d'alcanyle**. Le nom usuel du groupe alcyle R-CO- est acyle, d'où la nomination halogénure d'acyle.

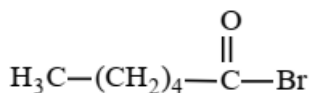
Pour les halogénures d'acides **cycliques**, on remplace la terminaison **-xylique** par **-nyle**.



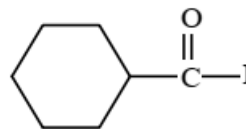
Acide butanoïque



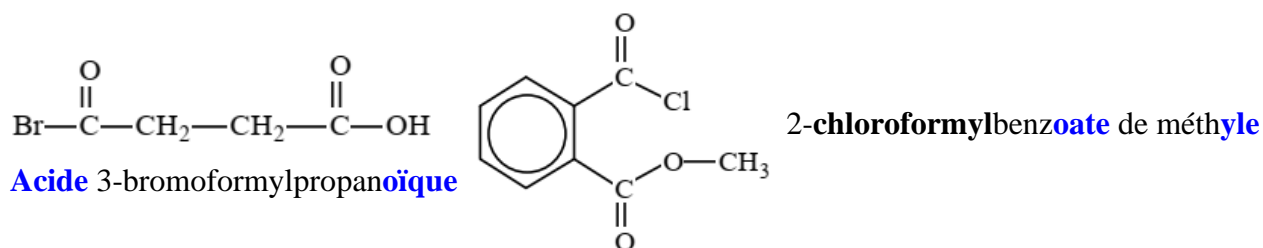
Chlorure de butanoyle



bromure d'hexanoyle

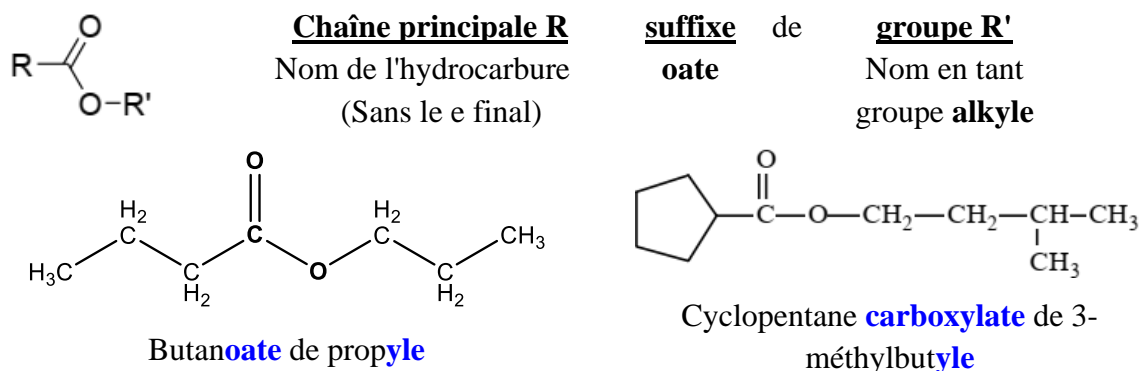
iodure de cyclohexane
carbonyle

Si la fonction halogénure d'acide n'est pas principale, elle sera considérée comme un substituant **halogénogénoformyle**.

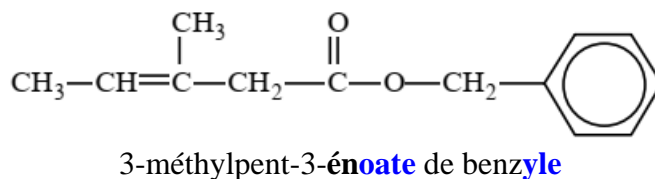


iii. Les esters

Les esters sont nommés en tant qu'alcanoates d'alkyle



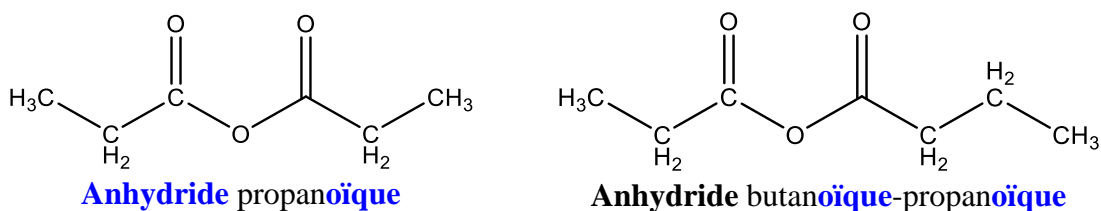
Si la chaîne principale comporte des groupes ou des insaturations, elle numérotée en partant du carbone fonctionnel



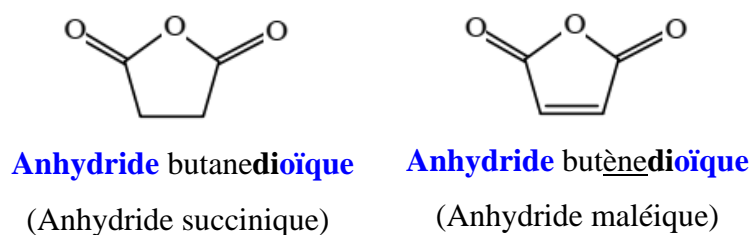
iv. Les anhydrides

Ils se nomment en faisant précéder le **nom de l'acide** (ou les noms des acides dans le cas d'anhydrides mixtes) par le terme **anhydride**.

Cette méthode s'applique également aux dérivés cycliques.



Les anhydrides cycliques sont nommés, comme les anhydrides symétriques, on se réfère au nom du **diacide** correspondant.

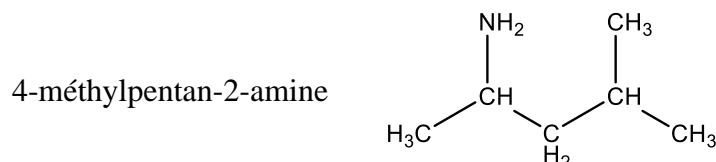


e. Les dérivés azotes

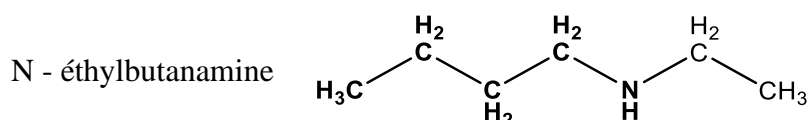
i. Les amines

Le nom d'une amine primaire s'obtient en remplaçant la terminaison -ane de l'alcane de même squelette carboné, par la terminaison -amine, précédé de l'indice de position du groupe amine dans la chaîne carbonée principale.

On numérote la chaîne principale afin que le carbone qui porte la fonction amine aura le numéro le plus petit.



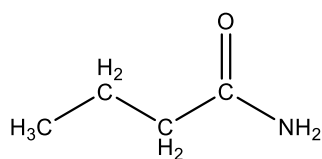
Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amine est précédé de la mention **N-alkyl**. La chaîne la **plus longue** contenant le groupe **NH** donne la racine du nom.



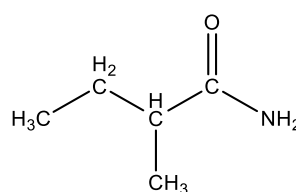
ii. Les amides

Le nom d'un amide primaire s'obtient en remplaçant la terminaison -e de l'alcane par la terminaison **-amide**.

La chaîne carbonée est toujours numérotée à partir de l'atome de carbone qui porte la fonction amide.



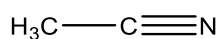
butanamide



2 - méthylbutanamide

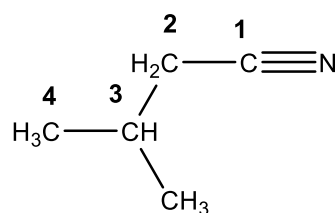
iii. Les Nitriles

Le suffixe de la famille est **-anenitrile**



éthanenitrile

(= acétonitrile)



3-méthylbutanenitrile

f. Nomenclature des composés à fonctions mixtes

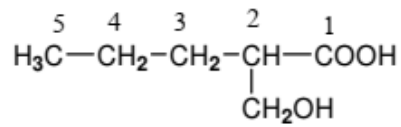
Une des fonctions sera prioritaire (choisie en fonction du tableau suivant) et son suffixe figurera à la fin du nom. Les autres seront les fonctions secondaires et elles figureront dans le nom en tant que substituant (dans le préfixe).

La plus longue chaîne linéaire de carbones qui va donner la racine du nom :

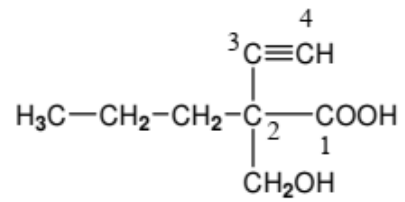
- 1) Contient obligatoirement le C de la fonction prioritaire (ou le C la portant)
- 2) Contient un maximum des liaisons multiples présentes (doubles ou triples)
- 3) Ne contient pas forcément la ou les fonctions secondaires

Fonction par ordre de priorité	Formule	Terminaison si fonction prioritaire	Préfixe si fonction secondaire
Acide carboxylique	R-CO-OH	<i>Acide.....oïque</i>	-COOH <i>carboxy-</i>
Ester	R-CO-O-R'	<i>.....oates de R'</i>	-COOR <i>alkyloxy-carbonyl-</i>
Halogénure d'acide ou Halogénure d'acyle	R-CO-X	<i>Halogénure deoyle</i>	-COX <i>halogénoformyl-</i> ou <i>halogénocarbonyl-</i>
Amide	R-CO-NH₂ R-CO-NHR¹	<i>.....amide</i>	-CONH₂ <i>Carbamonyl-</i> -NH-CO-R <i>Alcanamido-</i>
	R-CO-NR¹R²	<i>N,N-R₁R₂.....amide</i>	-CO-NR¹R² <i>R¹R²-Carbamonyl-</i>
Nitrile	R-C≡N	<i>.....nitrile</i>	-C≡N <i>cyano-</i>
Aldéhyde	R-C(O)-H	<i>.....al</i>	-CHO <i>formyl-</i>
Cétone	R-CO-R'	<i>.....one</i>	=O <i>Oxo-</i>
Alcool	R-OH	<i>.....ol</i>	-OH <i>Hydroxy-</i>
Thiol	R-SH	<i>.....ethiol</i>	-SH <i>Mercapto-</i>
Amine	R-NR₁R₂	<i>R₁R₂R.amine</i> <i>N-R₁-N-R₂.....amine</i>	-NR₁R₂ <i>R₁R₂-Amino-</i>
éther oxyde	R-O-R'	<i>n^o-oxa.....</i>	-O-R <i>Alkoxi-.....</i>
Composé halogéné	R-X		-X <i>halogéno-.....</i>

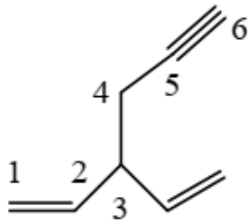
* Le plus petit indice possible est attribué à la fonction prioritaire, puis au C sp² ou sp, pour l'indication de l'insaturation éventuelle puis aux substituants



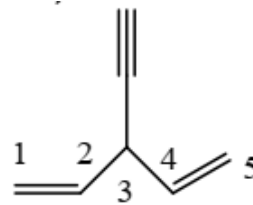
Acide 2-(hydroxyméthyl)pentanoïque



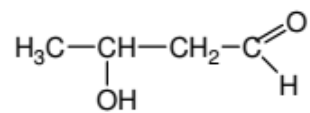
Acide 2-(hydroxyméthyl)-2-propylbut-3-ynoïque



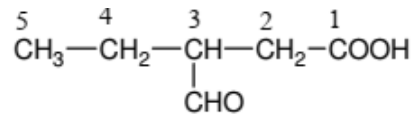
3-vinylhex-1-en-5-yne



3-éthynylpenta-1,4-diène



3-hydroxybutanal



Acide 3-formylpentanoïque

LES EFFETS STRUCTURAUX	24
LES EFFETS ELECTRONIQUES.....	24
1. <i>Polarisation des liaisons sigma (σ)</i>	24
2. <i>Effet inductif</i>	24
3. <i>Délocalisation des électrons π</i>	25
a. Étude de la molécule de 1.3-butadiène.....	25
b. Étude de la molécule de Benzène	26
4. <i>Conséquence du phénomène de délocalisation des électrons π</i>	26
a. Mésonérie et résonance	26
b. Les différents effets attracteurs et donneurs des principaux groupements	27
LES EFFETS STERIQUES	28
CONSEQUENCE DES EFFETS STRUCTURAUX SUR L'ACIDITE ET LA BASICITE D'UN COMPOSE ORGANIQUE	28
1. <i>Influence de l'effet inductif sur l'acidité</i>	28
a. R donneur d'électrons	28
b. R attracteur d'électrons	28
c. X atomes électro-négatifs	29
i. Y liaisons σ C-C	29
2. <i>Influence de l'effet mésomère sur l'acidité</i>	29
a. Exemple du phénol :	29
b. Exemple des acides carboxyliques :	30
3. <i>Influence de l'effet mésomère sur la basicité</i>	31
Exemple des amines : basicité liée au doublet de l'azote :	31
4. <i>Influence de l'effet stériques sur l'acidité</i>	32

Les Effets Structuraux

Un même groupe fonctionnel peut présenter une réactivité sensiblement différente suivant son environnement. Les effets exercés par celui-ci sont de plusieurs natures et peuvent intervenir suivant

différentes voies : à travers des liaisons ou en leur absence ; en modifiant la densité électronique d'un centre réactif, en gênant ou empêchant un réactif externe de l'atteindre.

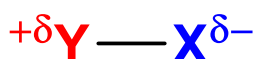
On peut donc classer les effets structuraux suivant deux groupes ; les **effets électroniques** et les **effets stériques**, agissant soit à travers les liaisons soit indépendamment d'elles (interactions à longue distance)

Les effets électroniques

Pour comprendre la réactivité d'une molécule organique, il est important de connaître les effets électroniques des différents groupes. Il existe principalement deux types d'effets électroniques : **Les effets inductifs** qui sont liés à la polarisation d'une liaison σ , et **les effets mésomères**, qui sont dus à la délocalisation des électrons π et les électrons n .

1. Polarisation des liaisons sigma (σ)

Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes différents (X-Y), c'est l'atome le plus électronégatif qui attire le doublet d'électrons. Le nuage électronique n'est plus symétrique : il est déplacé vers l'atome le plus électronégatif : 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.

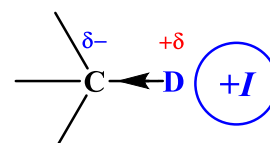


2. Effet inductif

La polarisation de la liaison induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ : c'est **l'effet inductif**.

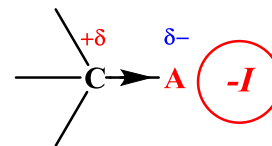
On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en deux catégories :

- Groupements à **effet inductif donneur (+I)**. C'est-à-dire un atome ou un groupe d'atomes qui donne des électrons.

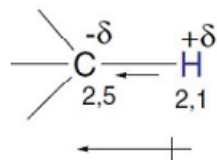


Les éléments qui ont un indice d'électronégativité supérieur à celui du carbone, auquel il est lié, il attire le doublet d'électrons de la liaison qui le retient à ce carbone

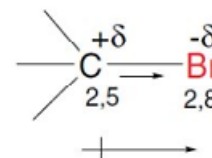
- Groupements à **effet inductif attracteur (-I)**. C'est-à-dire qu'il attire les électrons



Les éléments qui ont un indice d'électronégativité inférieur à celui du carbone, et en particulier les métaux (Mg, Cu, mais pas Na ou K), exercent un effet inducteur donneur



Effet électrodonneur +I
de l'hydrogène sur le Carbone

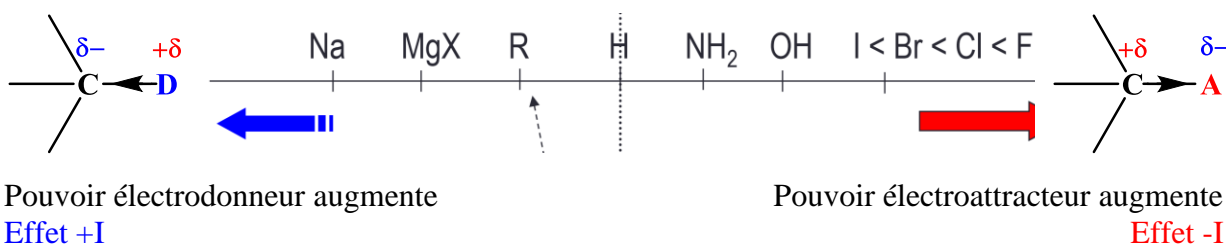


Effet électroattracteur -I
de Brome sur le Carbone

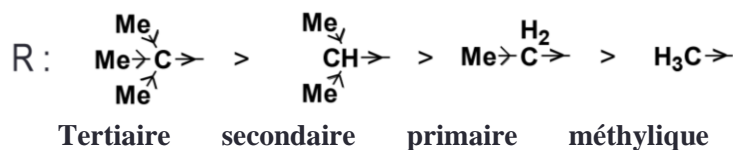
Remarque : l'effet attracteur de A ou donneur de D décroît rapidement avec la distance (pratiquement nulle au-delà de 3 à 4 liaisons)



On peut classer les groupements polarisants.



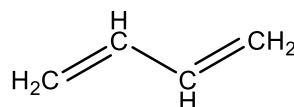
On notera en particulier que les groupes alkyles ont un effet donneur.



3. Délocalisation des électrons π

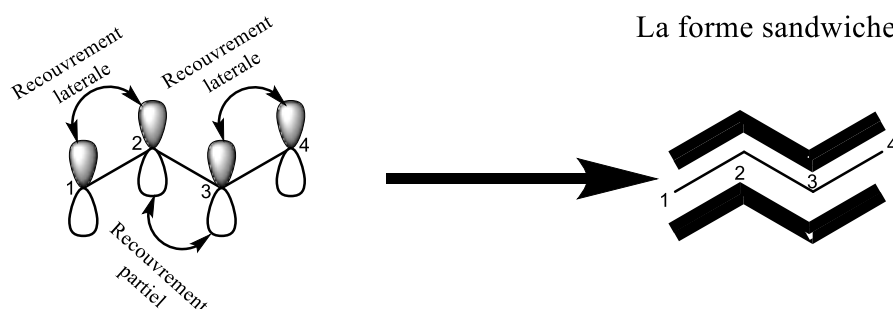
Il existe de nombreux systèmes moléculaires dans lesquels la liaison π peut être délocalisée.

a. Étude de la molécule de 1.3-butadiène



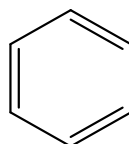
- La molécule est plane
- Les 4 atomes de carbone ont la même hybridation sp^2

Le carbone est hybridé (sp^2), les orbitales pz des carbones C_1 et C_3 forment avec pz d'autres carbones C_2 et C_4 respectivement deux doubles liaisons ($=$) par des recouvrements latéraux et un recouvrement partiel entre la pz de C_2 et C_3 pour avoir :



Les électrons π ne se localisent pas juste en $C_1=C_2$ et $C_3=C_4$ mais sont dispersés sur l'ensemble du squelette carboné donc il y a alternance (conjugaison). On dit que les électrons π sont délocalisés (le nuage électronique prend la forme sandwich)

b. Étude de la molécule de Benzène



- Les centres des carbones sont dans le même plan
- C'est une molécule cyclique hybridé sp^2 , ces angles de liaison sont égaux à 120°
- Le benzène contient 6 électrons π délocalisés dont le nuage électronique est dans deux domaines.



4. Conséquence du phénomène de délocalisation des électrons π

La délocalisation des électrons π crée au sein de la molécule des sites riches ou pauvres en électrons : c'est l'**effet mésomère**

a. Mésonérie et résonance

L'effet mésomère est un effet électronique important dans la réactivité des molécules comportant des doubles liaisons (électrons π) ou des électrons p (doublets non liants). Il correspond au déplacement d'électrons π ou p libres.

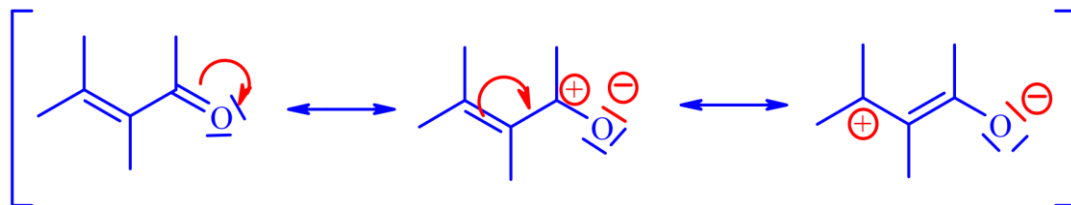
Lorsque plusieurs paires d'électrons π ou p sont séparés par une seule liaison σ , un phénomène de délocalisation se produit par effet mésomère

Afin de d'illustrer cet effet électronique, on écrit les formes mésomères limites.

Les formes limites ou formes mésomères, sont écrites séparées par une double flèche \leftrightarrow . La répartition électronique probable de la molécule étant une moyenne de ces formes limites.

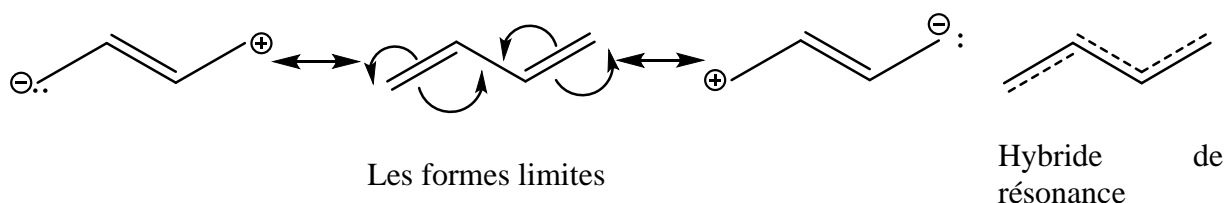
L'écriture des formes limites obéit à un certain nombre de règles :

1. La valence des atomes doit être respectée.
2. Le nombre d'électrons célibataires doit être le même dans toutes les formes limites.
3. Respecter l'effet donneur (+M) et attracteur (-M) des substituants



Les formes limites n'ont aucune existence réelle mais permettent d'expliquer certaines réactions. La réalité est représentée par la structure hybride de résonance définie comme la moyenne pondérée de toutes les structures limites de résonance.

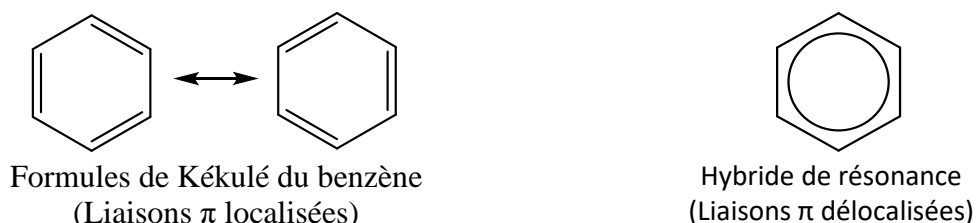
Exemple 1 : buta-1,3-diène



Exemple 2 : Le benzène

Le benzène peut être représenté par les deux formules de kékulé.

On dit qu'il y a résonance ou mésomérie entre ces deux formules de kékulé. Chaque formule est appelée forme limite ou forme mésomère. La molécule réelle est un hybride de résonance.



b. Les différents effets attracteurs et donneurs des principaux groupements

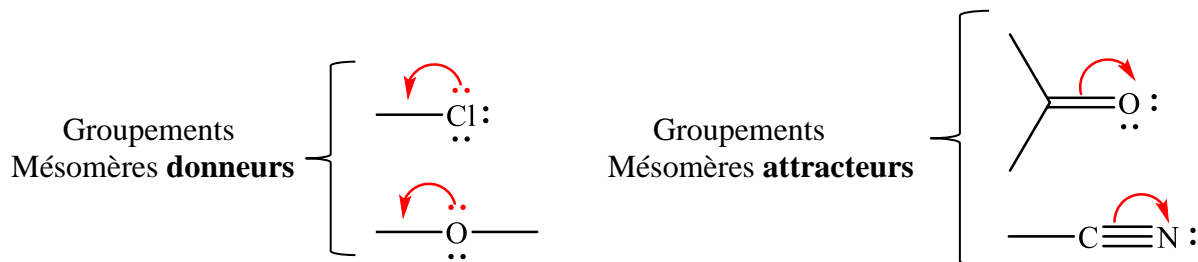
Selon la nature des atomes ou groupements d'atomes il résulte deux types d'effet mésomère : **donneur (+M)** et **attracteur (-M)**.

Les groupements **attracteurs** possèdent un atome fortement **électronégatif** lié par une **liaison multiple**, ils présentent ainsi la propriété d'accepter des doublets d'électrons.

Effet mésomère (-M) croissant : $C=C < C=S < C=N < C=O < C\equiv N < NO_2$

Au contraire, les groupements **donneurs** contiennent un atome fortement **électronégatif** lié par une **simple liaison** et possédant des **doublets libres**.

Effet mésomère (+M) croissant : $X < O < N < C^-$



Les effets stériques

Les effets stériques sont liés à la géométrie de la molécule. Ce sont des effets qui traduisent une gêne volumique apportée par un ou des substituants encombrants ou des contraintes angulaires lorsque les angles imposés par la structure de la molécule diffèrent de façon importante des valeurs normales correspondant à l'état d'hybridation des atomes. D'une façon générale les effets stériques ont une influence beaucoup moins marquée que les effets électroniques, dans l'ordre d'importance décroissante, effet mésomère, inductif, liaison H.

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

1. Influence de l'effet inductif sur l'acidité

Les effets électroniques inductifs participent avec les effets mésomères à la création de centres réactifs, nucléophiles ou électrophiles, et permettent d'expliquer les transformations chimiques

a. R donneur d'électrons

La présence d'un groupement **donneur (+I)** aura tendance à **diminuer l'acidité** du composé par augmentation de la densité électronique sur l'oxygène du groupement O-H.

La **polarisation** de la liaison O-H **diminuera**, la **rupture** de cette liaison sera **moins favorisée**, et l'**acidité diminuera**.

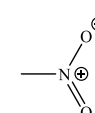
R CO ₂ H	R- :	H-	H ₃ C-	H ₃ C-CH ₂ -CH ₂ -
	pKa :	3,75	4,76	4,82

L'effet inductif donneur **+I** du groupement **R** fait que l'atome d'oxygène retient mieux le proton, ce qui entraîne une diminution de l'acidité (**pKa ↑**)

b. R attracteur d'électrons

Inversement, la présence d'un groupement **attracteur (-I)** va **augmenter l'acidité** car l'oxygène (très électro-négatif) va attirer d'autant plus fortement le doublet de la liaison O-H.

La **polarisation** de la liaison O-H **augmentera**, cette liaison sera donc d'autant plus facile à casser, et le composé sera donc **plus acide**.

R CO ₂ H	R- :	I	Br	Cl	F	
	pKa :	3,17	2,90	2,87	2,59	1,68

L'effet inductif attracteur $-I$ du groupement **R** fait que l'atome d'oxygène retient moins le proton \Rightarrow départ de H^+ est facilité, ce qui entraîne une augmentation de l'acidité ($pK_a \downarrow$).

c. x atomes électro-négatifs

$Cl_xCH_{(3-x)}-CO_2H$	x :	1	2	3
	pKa :	2,87	1,26	0,63

L'acidité augmente avec le degré de substitution des H par les groupements à effet $-I$ (x atomes électro-négatifs), ce qui montre que les effets inductifs s'additionnent.

i. Y liaisons σ C-C

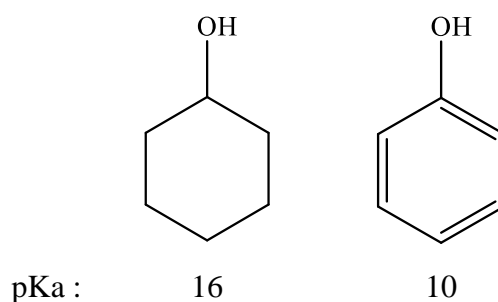
$Y-CO_2H$	Y - :	$CH_3-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-$	$CH_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-CH_2-$	$CH_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-CH_2-$
	pKa :	2,86	4,05	4,53

L'acidité décroît avec la position du groupe électro-attracteur sur la chaîne. En effet l'effet inductif $-I$ (ici le chlore) s'atténue avec la distance lorsqu'il doit franchir des liaisons σ C-C. En pratique, l'effet est presque nul à partir de 3 liaisons σ .

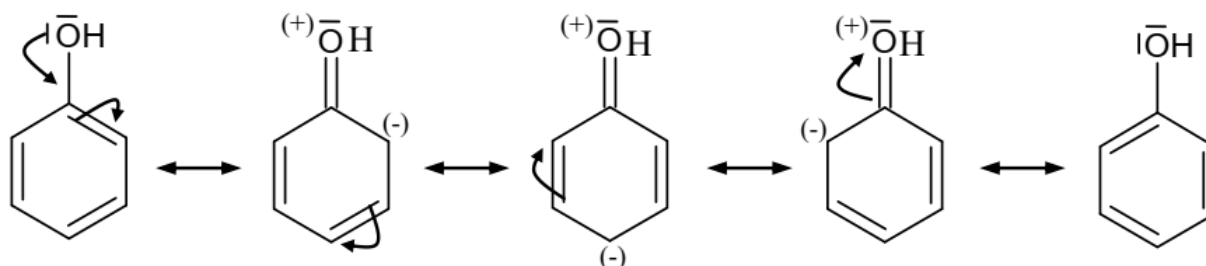
2. Influence de l'effet mésomère sur l'acidité

De sorte que plus une liaison est riche en électrons et plus il sera difficile de la rompre, donc plus le pKa sera élevé. En revanche, plus cette liaison sera pauvre en électrons et plus il sera facile de la rompre, donc le pKa sera bas.

a. Exemple du phénol :



Selon les valeurs du pKa on constate que l'acidité est déstabilisée par mésomérie dans le cas phénol.

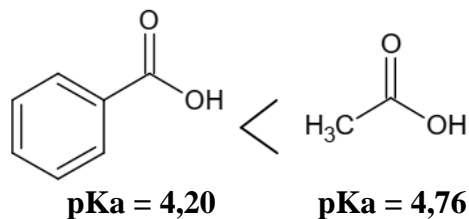


L'écriture des formes mésomères limite du phénol fait apparaître la **densité électronique** de l'oxygène, qui est un atome électro-négatif, est **réduite** et sa compensation ne peut se faire qu'en

attirant vers lui les électrons de la liaison **O–H**. Ceci induit une polarisation de cette liaison et une **rupture plus facile**, l'**H** du groupe OH voit donc son **acidité augmenter** par effet mésomère.

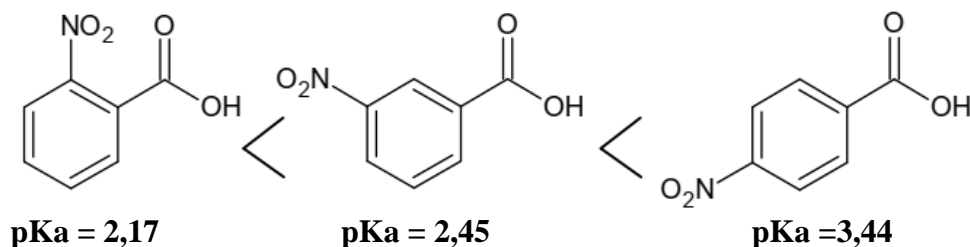
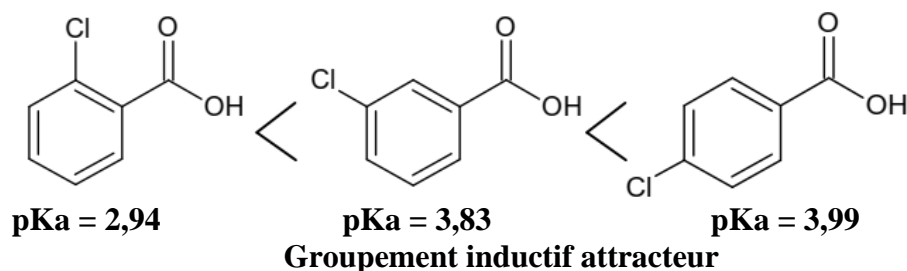
b. Exemple des acides carboxyliques :

Le même raisonnement est effectué sur les acides carboxyliques.



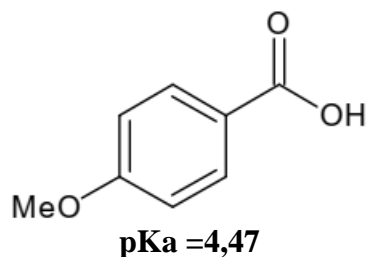
Cependant, un groupement électroattracteur, comme c'est le cas du groupe phényle, va diminuer cette valeur de pKa .

Celle-ci sera encore plus amoindrie (c'est-à-dire une acidité encore plus forte) si un groupement attracteur d'électrons est placé sur le groupement phényle.



Groupement mésomère attracteur

En revanche, un aromatique substitué par un groupement électrodonneur va augmenter la valeur du pKa par rapport au phényle non substitué (donc diminuer son acidité).



Groupement mésomère donneur

3. Influence de l'effet mésomère sur la basicité

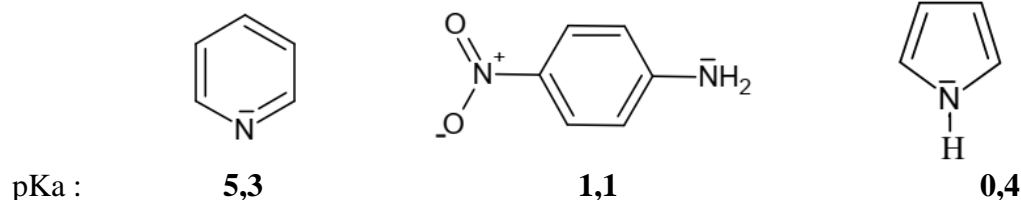
Les groupes électrodonneurs augmentent la basicité et les groupes électroaccepteurs exercent un effet contraire sur celle-ci.

Exemple des amines : basicité liée au doublet de l'azote :

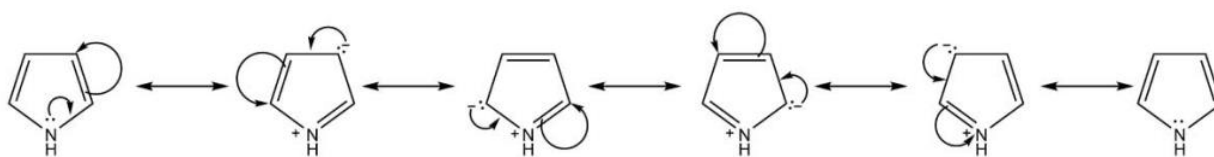


	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	NH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$
pKa :	10,6	9,2	4,6

- Dans le cas des amines aliphatiques ($\text{CH}_3\text{-NH}_2$) comparé à l'ammoniac (NH_3) on constate que le caractère **basique diminue** en raison du caractère électrodonneur du substituant. En effet, le substituant $-\text{CH}_3$, comparé à $-\text{H}$, exerce un effet donneur sur l'azote, ce qui rend ce dernier plus riche en électron donc plus apte à capter un proton donc une base plus forte.
- Dans le cas de l'ammoniac (NH_3) le doublet porté sur l'azote est disponible pour une protonation contrairement à l'aniline ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$) où le doublet n'est plus disponible du fait qu'il rentre en résonance avec un groupement **électroattracteur** le **phényle** (C_6H_5-) et est donc plus **difficile à protoner**.

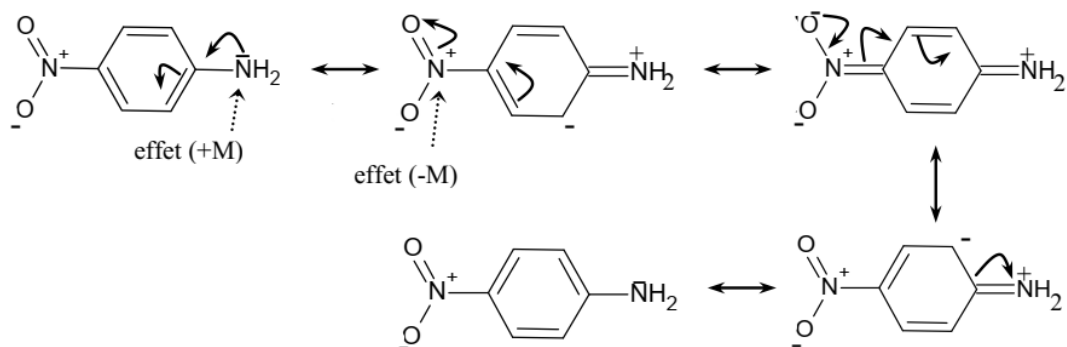


Le pyrrole (pKa = 0,4) est le moins basique en raison du doublet de l'azote qui s'engage dans la délocalisation électronique.

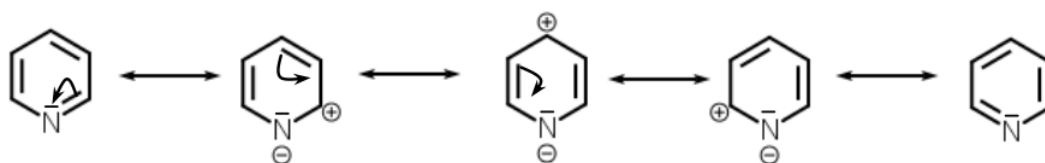


Suivi du 4-nitroaniline (pKa = 1,1) base encore plus faible que l'aniline (pKa = 4,9). Ceci, s'explique par la présence de NO_2 , groupement à effet mésomère attracteur (-M) qui amplifie plus la délocalisation du doublet de l'azote.

Conséquence, un composé dont la charge est **délocalisée** sera **moins basique** qu'un composé où la charge est **plus localisée**.

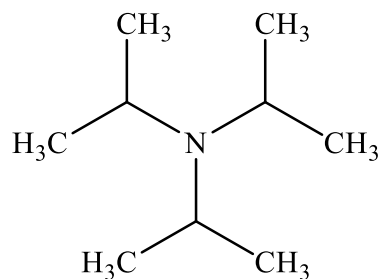


En dernier on trouve la pyridine ($\text{pK}_a = 5,3$) la **plus basique** des trois composés, car le **doublet de l'azote ne rentre pas dans la délocalisation électronique** de l'hétérocycle aromatique donc le doublet est accessible à une protonation.

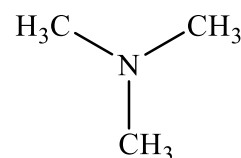


4. Influence de l'effet stérique sur l'acidité

Des groupes volumineux peuvent gêner ou empêcher l'accès d'un réactif externe à un site de la molécule qui se trouve ainsi inactif. Par ex. Les amines tertiaires dans lesquelles l'azote porte trois groupes volumineux (isopropyle) voient leur basicité diminuée car le proton ne peut accéder que difficilement au doublet de l'azote.



triisopropylamine
 $\text{pK}_a = 9,32$



triméthylamine
 $\text{pK}_a = 9,81$

ISOMERIE.....	33
DEFINITION	33
ISOMERIE PLANE (STRUCTURALE OU DE CONSTITUTION).....	33
1. <i>Isomérisation de chaîne</i>	33
2. <i>Isomérisation de position</i>	33
3. <i>Isomérisation de fonction</i>	33
TAUTOMERIE.....	33
STEREOCHIMIE :(DIFFERENTES REPRESENTATIONS DES MOLECULES)	34
1. <i>Représentation perspective ou cavalière</i>	34
2. <i>Représentation projective (Projection de Cram)</i>	34
3. <i>Projection de Fischer</i>	34
4. <i>Projection de Newman</i>	35
STEREOISOMERIE.....	35
1. <i>Isomères de conformations (ou conformères)</i>	35
a. Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane)	35
b. Conformation de la molécule du cyclohexane :	36
2. <i>Isomères de configuration</i>	37
a. Isomérisation optique	37
i. Chiralité	37
ii. Activité optique	38
iii. Règles séquentielles CIP (Cahn, Ingold et Prelog)	39
iv. Nomenclature R,S	40
v. Nomenclature D, L de Fischer.....	40
vi. Nomenclature érythro-thréo	41

Isomérisation

Définition

L'isomérisation est la relation entre deux substances de même formule brute mais de formules développées différentes. On peut distinguer plusieurs types d'isomérisation

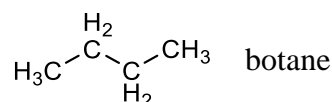
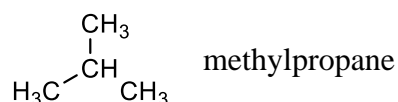
Isomérisation plane (structurale ou de constitution)

Les isomères de constitution sont des isomères dont les molécules diffèrent par l'ordre ou la nature des liaisons qui relient les atomes entre eux. On distingue trois types d'isomérisation :

1. Isomérisation de chaîne

Les composés diffèrent par leur chaîne carbonée (ramifications)

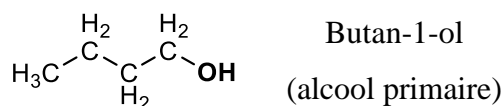
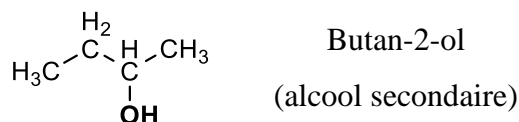
Exemple : C₄H₁₀



2. Isomérisation de position

Ces isomères diffèrent par la position de la fonction chimique

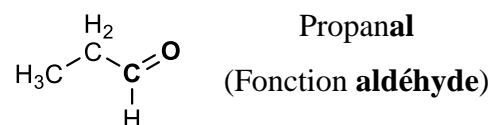
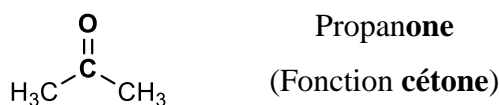
Exemple C₃H₈O :



3. Isomérisation de fonction

Les isomères diffèrent par la fonction chimique.

Exemple C₃H₆O :

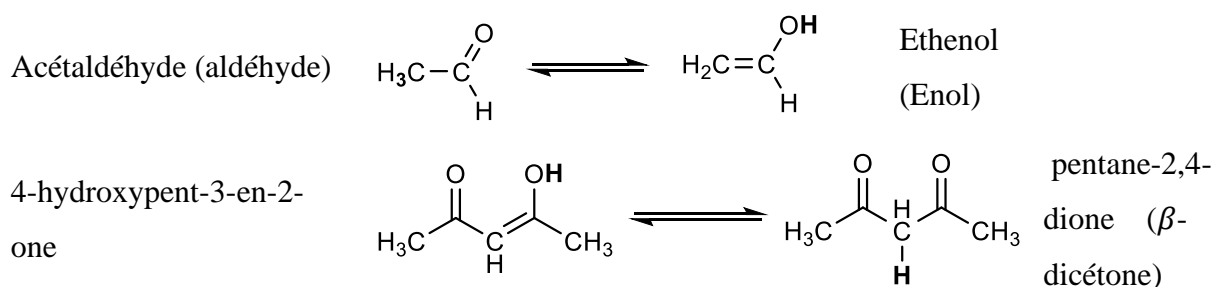


Tautomérisation

La tautomérisation est un cas particulier de l'isomérisation de fonction. Deux tautomères sont deux isomères de fonction en équilibre entre eux

Exemple : le cas de la tautomérisation céto-énolique

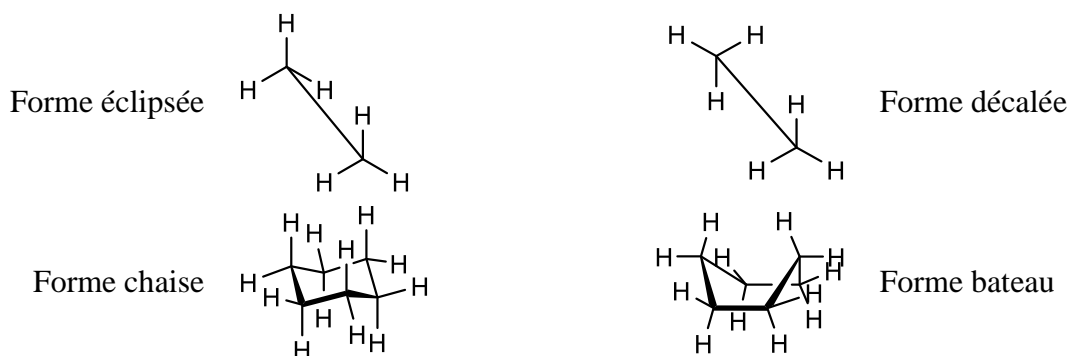
Deux composés sont en équilibre chimique rapide par migration d'un atome d'hydrogène et transformation d'un groupe fonctionnel.



Stereochimie : (Différentes représentations des molécules)

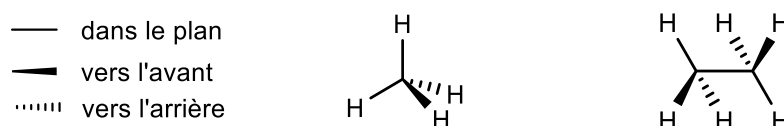
1. Représentation perspective ou cavalière

La perspective cavalière est un mode de représentation d'un objet de l'espace par une figure plane.



2. Représentation projective (Projection de Cram)

Dans cette représentation, on distingue des liaisons dans le plan de projection et des liaisons en avant et en arrière du plan de projection.



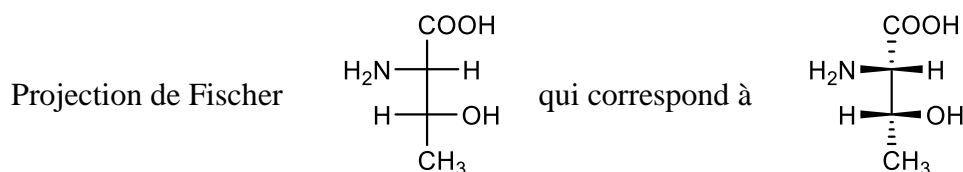
3. Projection de Fischer

La projection de Fischer est une représentation dans laquelle toutes les liaisons sont projetées sur le plan de la feuille.

La chaîne carbonée la plus longue de la molécule est représentée verticalement avec la fonction la plus oxydée placée en haut et la fonction la moins oxydée en bas. Les traits horizontaux correspondent à des liaisons qui pointent vers l'avant alors que les traits verticaux correspondent à des liaisons qui pointent vers l'arrière.

Cette représentation est particulièrement utilisée dans le cas des sucres et des acides.

Voici la projection de Fischer de ce stéréoisomère de la thréonine :



4. Projection de Newman

La molécule est visualisée selon l'axe d'une liaison Carbone – Carbone



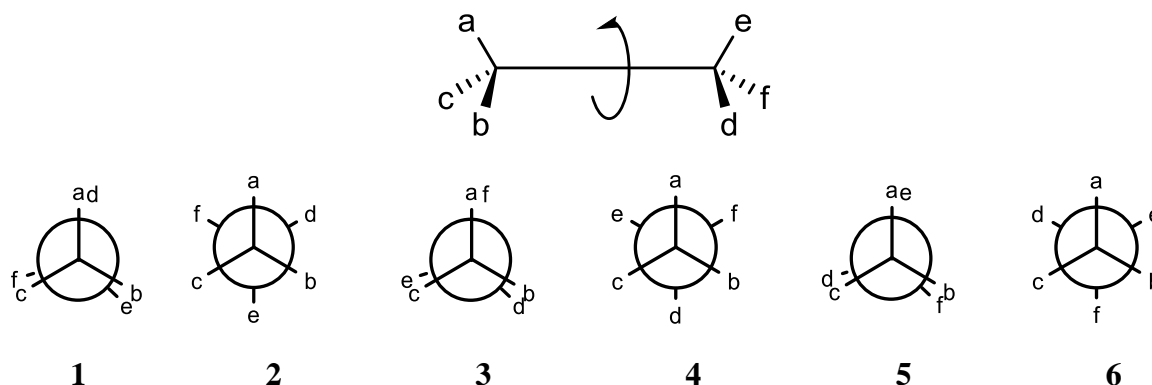
Le carbone de devant est représenté par un point et le carbone de derrière par un rond, autrement dit les liaisons du premier carbone partent du centre du cercle, et celle du second partent de l'extérieur du cercle.

Stéréoisomérisation

On appelle stéréoisomères deux isomères de même constitution qui ne diffèrent que par la disposition des atomes dans l'espace.

1. Isomères de conformations (ou conformères)

Autour d'une liaison simple Carbone - Carbone, il y a libre rotation



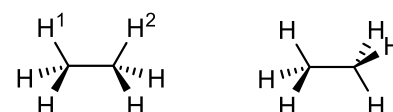
Selon les différentes positions des groupements, on parle de conformations.

Les conformations **1, 3** et **5** sont appelées conformations éclipsées

Les conformations **2, 4** et **6** sont appelées conformations décalées.

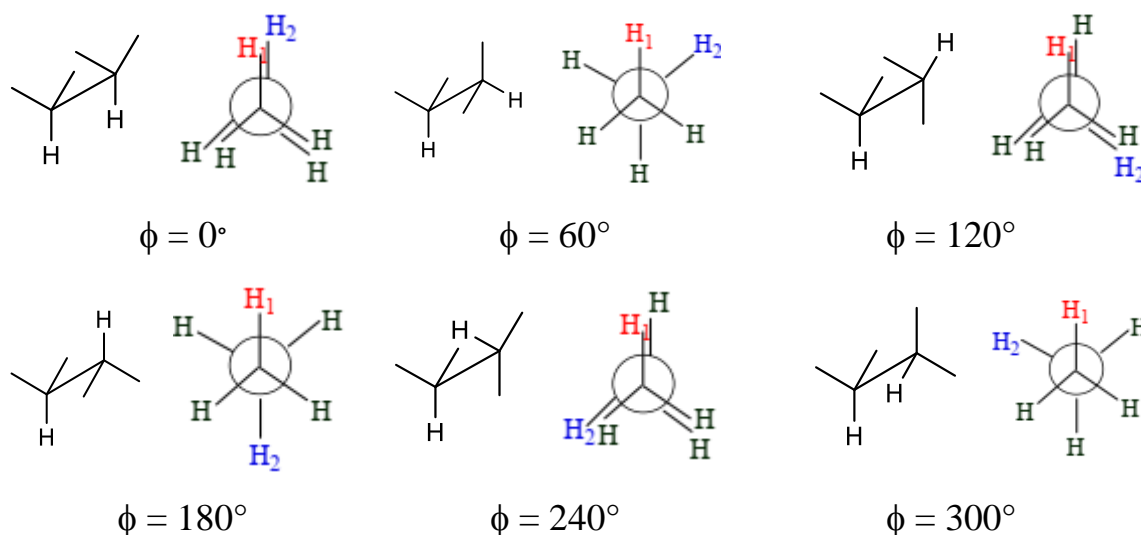
a. Etude conformationnelle des composés acycliques (éthane)

Deux conformations privilégiées peuvent être représentées :

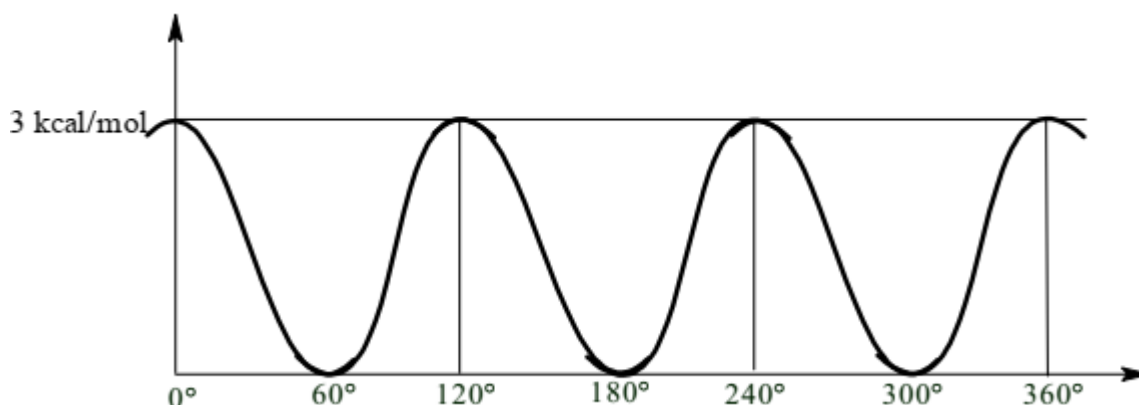


Ces deux stéréoisomères ne se différencient que par rotation autour de la liaison carbone-carbone. La barrière énergétique à franchir pour le passage par la conformation éclipsée est d'environ **3 kcal/mol**.

La conformation éclipsée de l'éthane, c'est-à-dire celle pour laquelle l'angle (α) formé par les plans H^1-C-C et $C-C-H^2$ est égal à 0° , 120° , 240° , représente l'état énergétique **le plus élevé**. La conformation décalée est **la plus stable** car les atomes d'hydrogènes sont les plus éloignés les uns des autres. Elle est obtenue pour des valeurs de l'angle α ($H^1-C-C-H^2$) respectivement égales à 60° , 180° ou 300° .



Le diagramme d'énergie potentielle en fonction de l'angle de rotation ϕ :



D'après ce diagramme d'énergie, il existe deux formes possibles pour les conformères. Sur ces deux conformères, la conformation **éclipsée n'est pas stable**, tout au moins elle est **moins stable** que la conformation **décalée**.

b. Conformation de la molécule du cyclohexane :

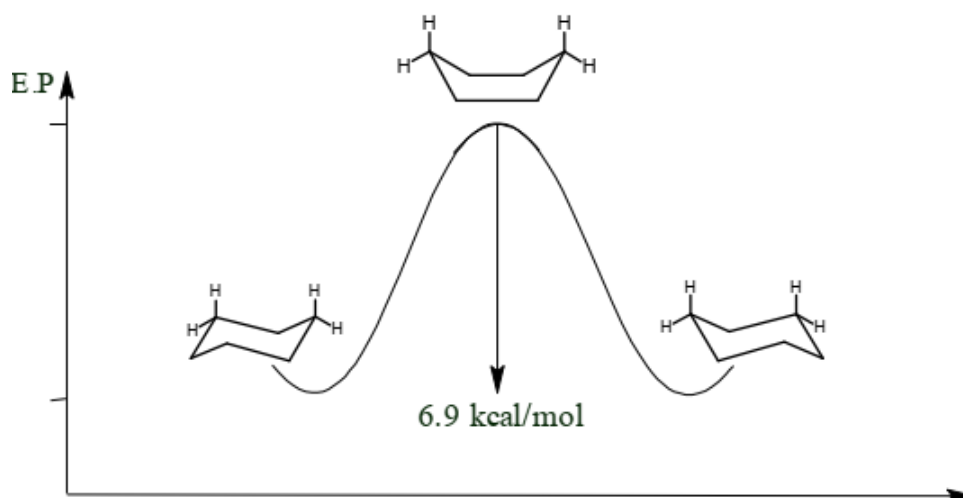
Pour représenter le cyclohexane, il existe trois possibilités : deux formes chaise et une forme bateau.



On peut passer facilement d'une forme chaise à l'autre forme (chaise inverse) en passant par un intermédiaire forme bateau.

Les formes chaise sont plus stables que les formes bateau (6.9 kcal/mol de différence de stabilité).

Le diagramme d'énergie entre les différentes conformations (chaise, bateau, chaise inverse) est représenté ci-dessous :



La non stabilité de la conformation bateau par rapport aux deux conformations chaises provient de l'encombrement dû aux deux hydrogènes trop proches sur le conformère bateau

2. Isomères de configuration

On appelle configuration d'une molécule, de constitution définie, la disposition de ses atomes dans l'espace (sans tenir compte des différentes rotations).

On distingue deux types d'isomérisation de configuration :

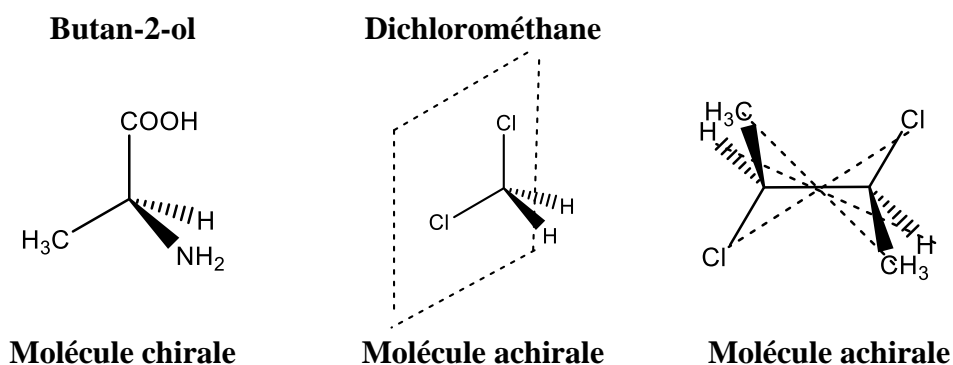
- *Isomérisation optique.*
- *Isomérisation géométrique*

a. Isomérisation optique

i. Chiralité

Le terme **chiralité** est dérivé du nom grec kheir ($\chi\epsilon\iota\rho$) (qui signifie **main**) et caractérise deux objets, comme une main droite et une main gauche, qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Ces objets **ne** possèdent **ni** plan **ni** centre de symétrie.

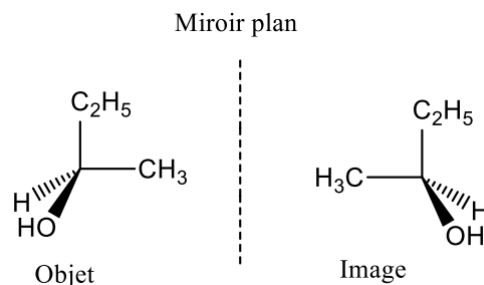
Si une molécule possède un plan ou un centre de symétrie, elle est **achirale**.



Une molécule est **chirale** si elle comporte un seul atome de **carbone asymétrique** c'est-à-dire un atome de carbone tétraédrique (sp^3) lié à quatre substituants différents. Il est noté **C***

En effet, il existe deux dispositions spatiales différentes des quatre substituants autour de l'atome de carbone central ; les deux molécules qui en découlent ne sont pas superposables et sont images l'une de l'autre dans un miroir.

On dit qu'il forme un couple d'**énantiomères** ou isomères optiques.



Les 2 stéréoisoméris, image non superpose sont des isomères optiques.

ii. Activité optique

• Définition :

Une propriété des molécules **chirales** est l'**activité optique**. Il s'agit de la capacité d'une molécule chirale à faire tourner le plan de la lumière polarisée qui la traverse vers la **droite** (molécule **Dextrogyre**, pouvoir rotatoire positif (+)) ou vers la **gauche** (molécule **Lévogyre**, pouvoir rotatoire négatif (-)).

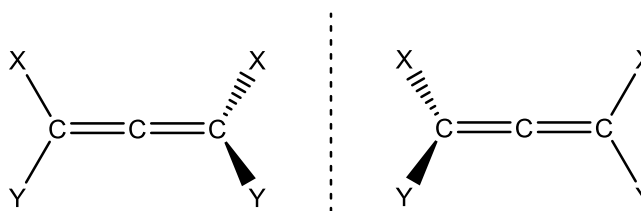
• Types de composés optiquement actifs

– Cas de composés à carbone asymétrique

Le cas le plus courant est celui d'un atome de carbone portant quatre substituants différents.

– Cas des composés alléniques :

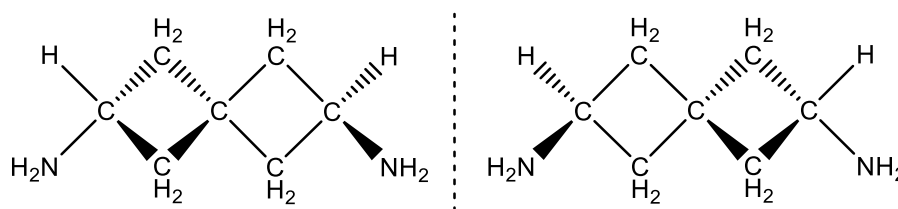
Un allène de type $XYC=C=CXY$ dans lequel X est différent de Y, est asymétrique et peut exister sous deux formes non superposables, optiquement actives :



Deux formes non superposables
Optiquement actives

– Cas des composés spiraniques:

Les composés bicycliques comportant un seul atome de carbone commun constituant la famille des spiranes. Les deux cycles de ces dérivés ne sont pas dans un même plan, il en résulte que si chaque cycle est substitué de façon qu'il n'y ait pas de plan de symétrie la substance existe sous deux formes inverses optiques.



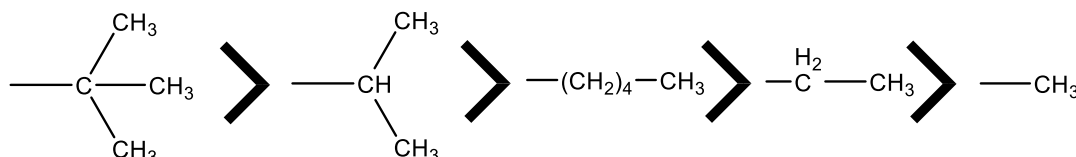
Spiranes

Deux cycles dans deux plans différents
 Pas de plan de symétrie
 Non superposables (inverses optiques)
 Elles sont optiquement actives

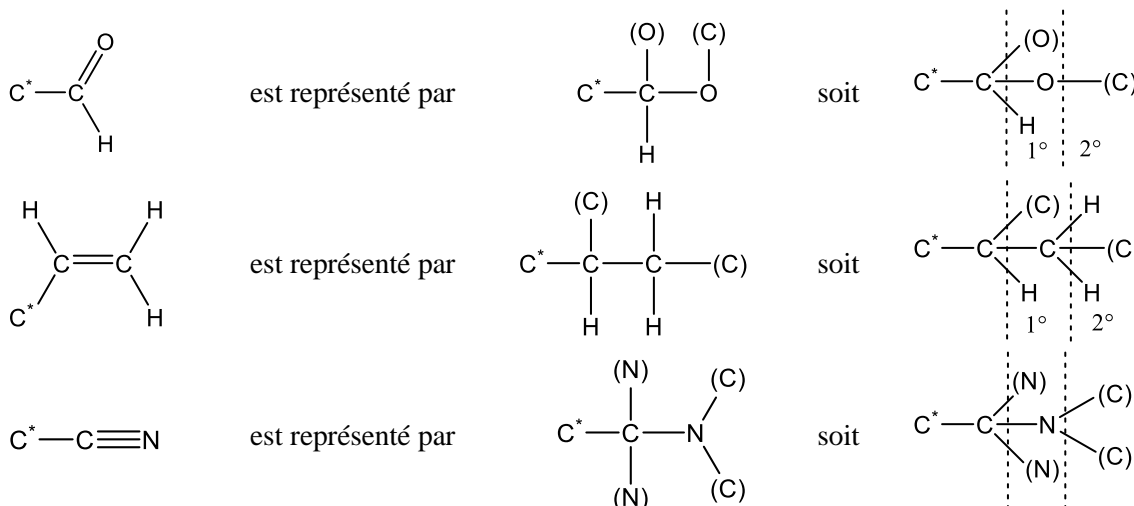
iii. Règles séquentielles CIP (Cahn, Ingold et Prelog)

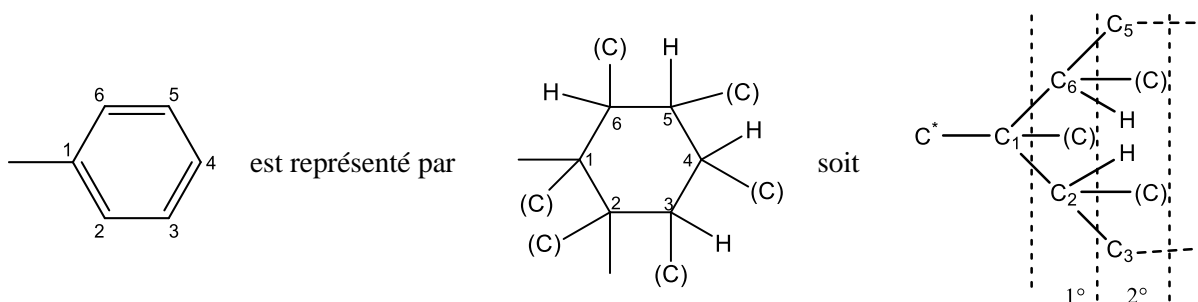
Les atomes des substituants portés par le carbone asymétrique (dans l'isomérisation optique) ou le carbone éthylénique (dans l'isomérisation géométrique) sont classés entre eux selon leur degré d'éloignement par rapport à ces carbones et selon une séquence de priorité.

- **Règle I:** La séquence de priorité se fonde sur le numéro atomique du premier atome rencontré sur le substituant envisagé. L'atome de numéro atomique supérieur est alors prioritaire par rapport à celui de numéro atomique inférieur.
- **Règle II:** Quand les atomes directement liés au carbone asymétrique ou éthylénique sont identiques, on compare les atomes situés au degré d'éloignement immédiatement supérieur et on applique la règle I.



- **Règle III:** Les liaisons multiples sont considérées comme autant de liaisons simples et chaque atome engagé dans une liaison multiple sera écrit autant de fois qu'il porte de liaisons.

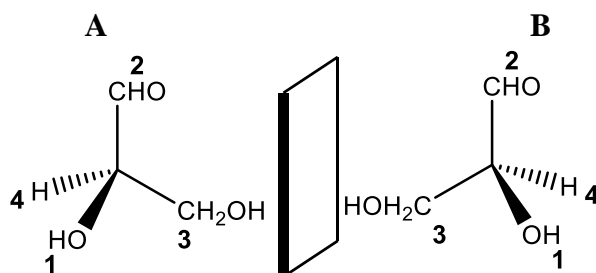




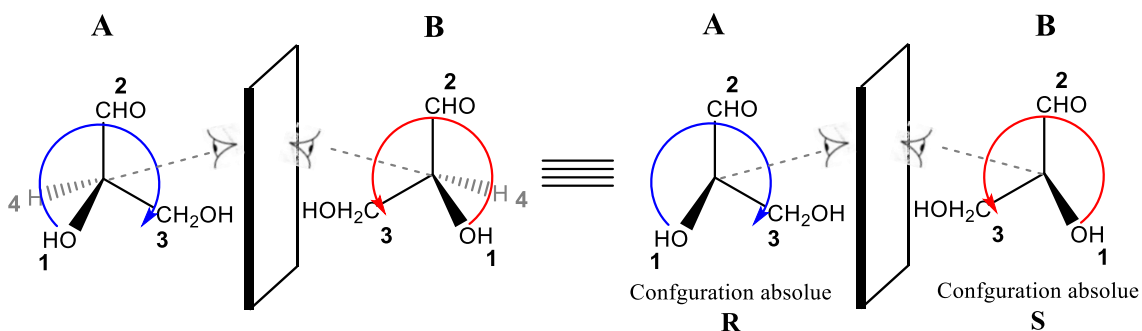
iv. Nomenclature R,S

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

- Classement des différents substituants par ordre de priorité



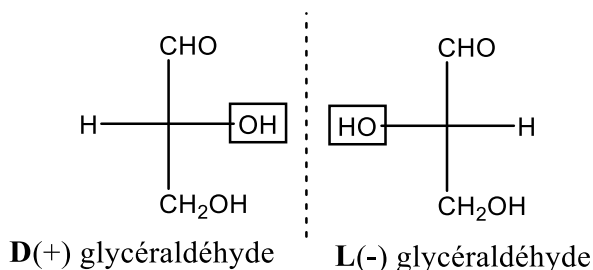
- Puis, pour déterminer la configuration absolue, il faut placer un atome possédant un numéro pair (ici **H**, N°4) derrière le plan formé par les trois autres atomes et regarder suivant l'axe de ce numéro pair. Il suffit alors d'observer le sens de rotation des 3 autres atomes:
- **Sens des aiguilles** d'une montre configuration absolue **R** (origine latine de **Rectus** signifiant droite) et **sens inverse des aiguilles** d'une montre configuration absolue **S** (origine latine de **Sinister** signifiant gauche).



v. Nomenclature D, L de Fischer

Il n'y a aucune relation entre le pouvoir rotatoire et la configuration absolue (R et S).

La configuration absolue de l'aldéhyde glycérique a été établie.

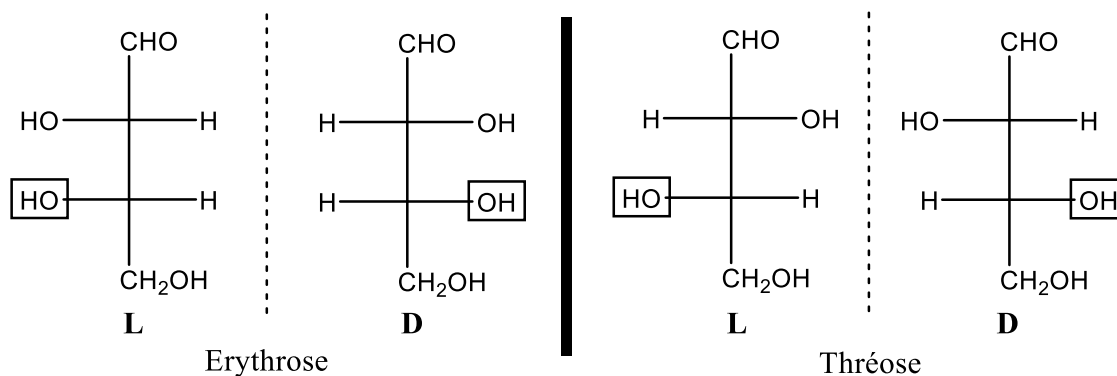


On appelle **D**-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe **OH** est à **droite** dans la projection de Fischer. On appelle **L**-glycéraldéhyde, l'énantiomère dont le groupe **OH** est à **gauche** dans la projection de Fischer.

Dans le cas des sucres et des acides aminés, on emploie encore, la nomenclature **D** et **L**.

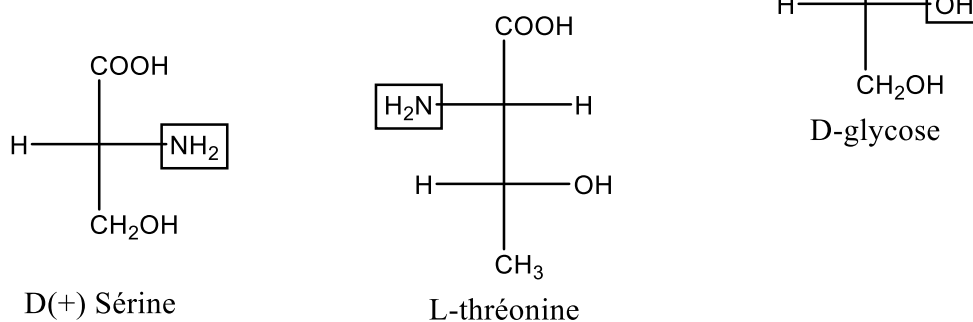
Pour un carbone asymétrique, lorsque le groupe **OH** (pour les sucres) ou **NH₂** (pour les acides aminés) est placé à **droite**, la configuration est dite "**D**". A l'inverse lorsqu'il est placé à **gauche**, elle est notée "**L**".

Exemples :



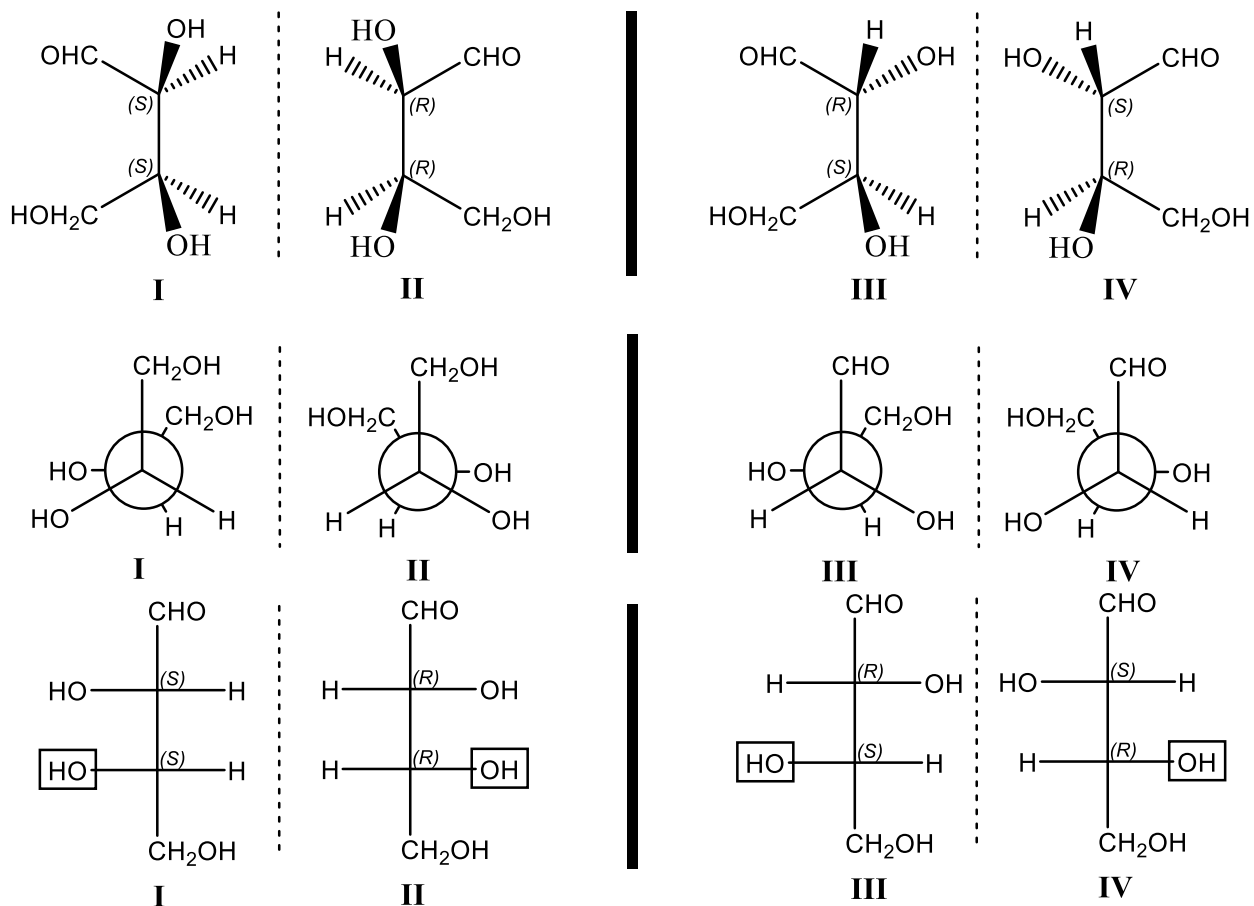
Dans le cas des oses l'appartenance à la série est déterminée par la position du **OH** sur le carbone asymétrique de numéro le plus élevé.

Dans le cas des **α -amino acides**, l'appartenance à la série est déterminée par la position de **NH₂** sur le carbone asymétrique porteur du **COOH**.



vi. Nomenclature érythro-thréo

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères

Exemple :Erythrose (\pm)Thréose (\pm)

(2S,3S)-2,3,4-Trihydroxybutanal (L)	(2R,3R)-2,3,4-Trihydroxybutanal (D)	(2R,3S)-2,3,4-Trihydroxybutanal (L)	(2S,3R)-2,3,4-Trihydroxybutanal (D)
-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------

Erythro : superposition maximum des substituents identiques liés aux *C ou en projection de Fischer les groupements semblables sont face à face.

Thréo : Superposition minimum de ces substituents (les groupements semblables sont opposés).

Les deux formes (**Erythro** et **thréo**) sont dites diastéréoisomères.

DIASTÉROISOMÉRIE	43
DEFINITIONS.....	43
DIASTÉROISOMÈRES SIGMA (Σ) DUES AUX CARBONES ASYMETRIQUES	43
1. <i>Diastéréoisomères comportant deux carbones asymétriques</i>	43
2. <i>Diastéréoisomères comportant plus de deux carbones asymétriques</i>	44
DIASTÉROISOMÈRES PI.....	44
<i>Isomérisation géométrique</i>	44
a. Isomérisation éthylénique.....	44
b. Isomérisation cyclanique.....	46
i. Exemples 1:.....	46
ii. Exemples 2:.....	46

Diastéréoisomérisation

Définitions

La configuration d'une entité moléculaire est la disposition spatiale des atomes ou des groupes d'atomes de cette entité. Ce terme est propre aux stéréoisomères dont l'isomérisation n'est pas due à des différences de conformation.

Des **diastéréoisomères** sont, par définition, des stéréoisomères de configuration **non** énantiomères.

Diastéréoisomères sigma (σ) dues aux carbones asymétriques

1. Diastéréoisomères comportant deux carbones asymétriques

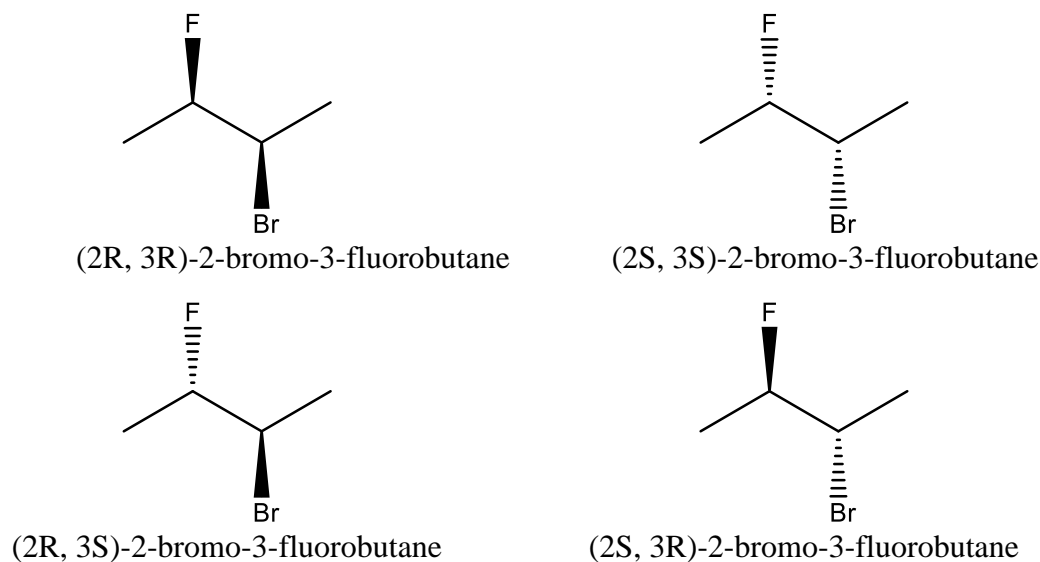
Puisqu'un atome de carbone asymétrique possède deux configurations, deux atomes de carbone asymétriques conduiront au maximum à quatre stéréoisomères.

Les stéréoisomères du 2-bromo-3-fluorobutane sont représentés ci-dessous.

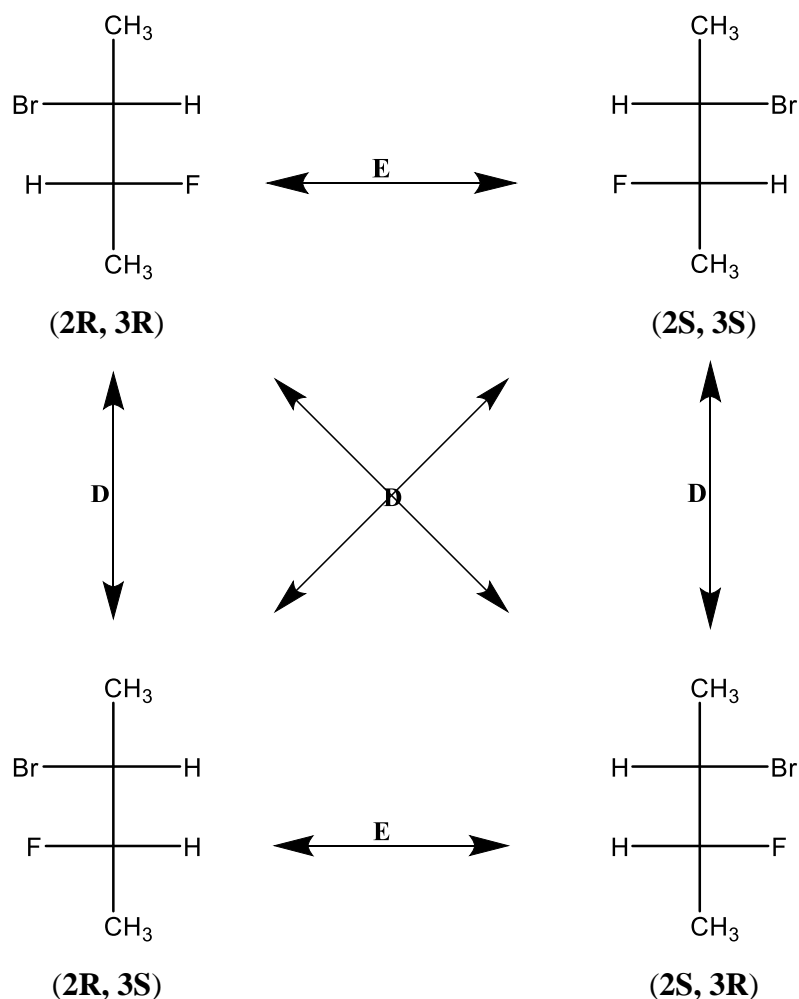
Ils sont nommés en utilisant les règles de **Cahn, Ingold et Prelog**.

Deux composés situés sur la même horizontale sont énantiomères.

Deux composés non situés sur la même horizontale sont diastéréoisomères.



Le schéma ci-dessous précise les relations d'**énantiomérisation**, symbolisées par **E** et de **diastéréoisomérisation**, symbolisées par **D**.



2. Diastéréoisomères comportant plus de deux carbones asymétriques

A un composé contenant n carbones asymétriques dans la molécule correspond au maximum 2^n stéréoisomères optiques. Ce nombre est abaissé quand la molécule possède un élément de symétrie.

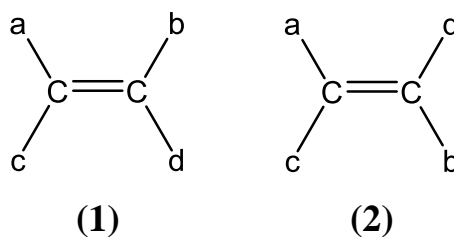
Diastéréoisomères π

Isomérisation géométrique

Cette isomérisation est appliquée sur les molécules rigides dont la rotation au niveau de la liaison C-C est impossible, il y a deux cas soit la molécule possède des doubles liaisons ou encore des molécules cycliques comportant des substituants.

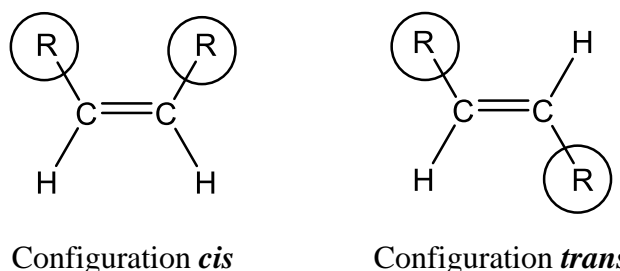
a. Isomérisation éthylénique

Si les deux carbones de la double liaison portent des substituants différents, on fait appel à des configurations (*Cis/Trans*) ou (*Z/E*).



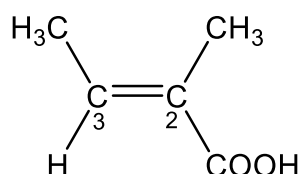
Les substituents (**a**) et (**b**) sont en position *cis* dans la molécule (1): ils sont situés d'un même côté de la double liaison.

Dans la molécule (2) ils sont en position *trans*. Les molécules (1) et (2), **non superposables**, sont deux stéréoisomères géométriques non énantiomères donc **diastéréoisomères**.



Les deux atomes de carbone de la double liaison étant monosubstitués, la dénomination *cis* ou *trans* est suffisante pour distinguer deux stéréoisomères.

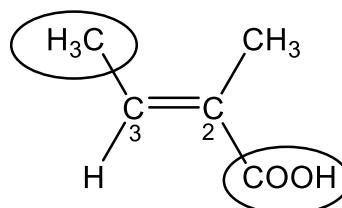
Par contre, la molécule:



est telle que les deux groupes méthyles CH_3 , sont en position *cis*, mais les groupes méthyle (de ^3C) et **carboxyle** (de ^2C) sont en position *trans*.

Pour nommer une configuration donnée on introduit une nouvelle nomenclature *Z*, *E*. Elle repose sur le même principe de classement séquentiel effectué pour la nomenclature *R*, *S*.

- Sur **chaque atome** de carbone doublement lié on détermine le substituant **prioritaire**.
- Si les deux substituants prioritaires sont d'un **même côté** de la double liaison (*cis*) la configuration est *Z* (de l'allemand **zusammen** = **ensemble**).
- S'ils sont **de part et d'autre** (*trans*) la configuration est *E* (**entgegen** = **opposé**).



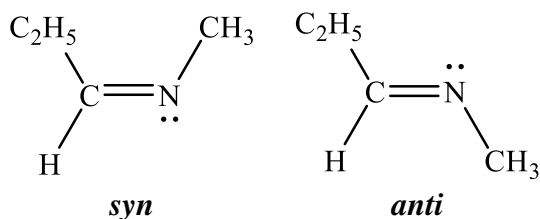
classement séquentiel: $-\text{COOH} > -\text{CH}_3 > \text{H}$

- sur ^2C : $-\text{COOH}$ est prioritaire
- sur ^3C : $-\text{CH}_3$ est prioritaire

Ces deux substituants sont en position **trans**, l'isomère est donc de configuration *E*.

Le composé se nomme : **acide méthyl-2 butène-2 oïque-(E)**.

Dans le cas d'une double liaison : $>C=N-$ les diastéréoisomères sont appelés *syn* et *anti*:



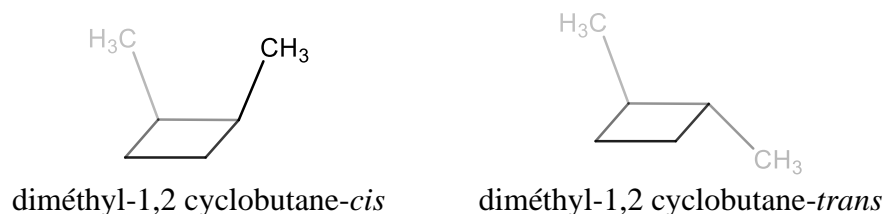
b. Isomérisation cyclique

Un cycle remplace la double liaison éthylénique. Dans un cycle di-substitué, où les deux substituants sont portés par deux carbones différents, la rigidité du cycle entraîne l'existence de deux isomères *cis* et *trans*.

Lorsque les substituants sont du **même côté** du plan moyen du cycle l'isomère est '*cis*'.

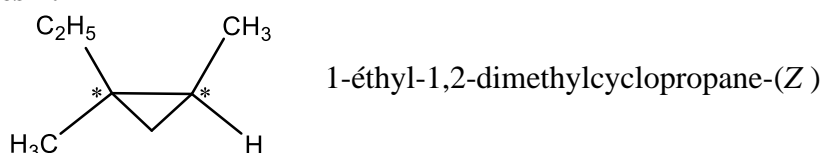
Lorsque les substituants sont de **part et d'autre** du plan moyen du cycle, l'isomère est '*trans*'.

i. Exemples 1:



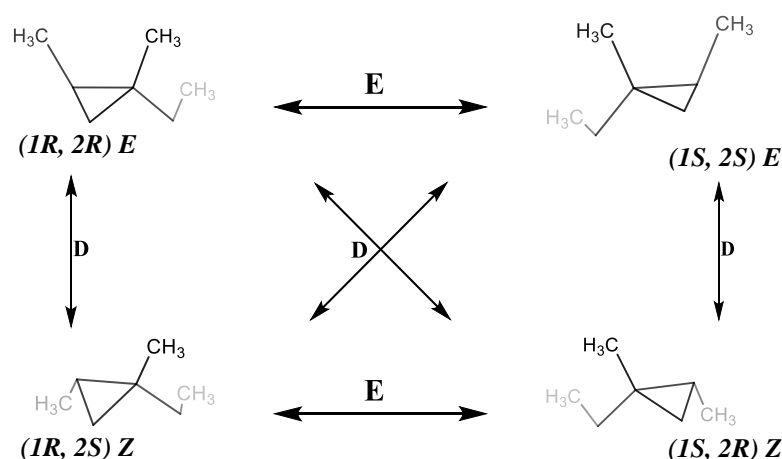
Quand les atomes de carbone ne comportent pas d'atomes d'hydrogène, la nomenclature **Z,E** prévaut.

ii. Exemples 2:



L'isomérisation cyclique est généralement associée l'isomérisation optique.

La molécule (1-éthyl-1,2-diméthylcyclopropane) comporte deux carbones asymétriques différents et compte donc **2²** stéréoisomères optiques. Parmi les quatre configurations, deux seront **Z** et deux seront **E**.



ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS	47
LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS	47
ROLE DU SOLVANT	47
1. <i>Les solvants non polaires</i>	47
2. <i>Les solvants polaires</i>	47
a. Les solvants polaires protiques :	47
b. Les solvants polaires aprotiques :	47
RUPTURE DES LIAISONS.....	48
1. <i>Les radicaux</i>	48
a. Formation.....	48
b. Structure.....	49
c. Stabilité	49
d. Réactivité.....	49
2. <i>Les carbocations</i>	50
a. Formation	50
b. Structure.....	50
c. Stabilité	51
d. Réactivité.....	51
3. <i>Les carbanions</i>	52
a. Formation	52
b. Structure.....	52
c. Stabilité	52
d. Réactivité.....	53
REACTIFS	53
1. <i>Électrophiles</i>	53
2. <i>Nucléophiles</i>	53
ASPECT CINETIQUE ET ENERGETIQUE DES REACTIONS	54
1. <i>Vitesse de réaction</i>	54
2. <i>Ordre d'une réaction chimique</i>	54
3. <i>Variation des concentrations en fonction du temps</i>	55
a. Réactions d'ordre nul	55
b. Réactions d'ordre un	55
c. Réactions d'ordre deux	55
4. <i>Influence de la température</i>	55
5. <i>Influence des catalyseurs</i>	56
ETUDE DES PRINCIPAUX MECANISMES REACTIONNELS	57
1. <i>Réactions d'additions</i>	57
a. Addition électrophile.....	57
i. L'électrophile E ⁺ est un proton H ⁺	57
i. L'électrophile E ⁺ est un ion halogène X ⁺	58
ii. L'électrophile E ⁺ est une entité quelconque.....	58
b. Addition radicalaire	58
i. Initiation : rupture homolytique des peroxydes donne :	59
ii. Propagation : les radicaux une fois formés réagissent à leur tour avec le réactif HCl:.....	59
iii. Terminaison : la réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel.....	59
c. Addition nucléophile	59
2. <i>Réactions de substitutions</i>	60
a. Substitution nucléophile S _N 1 et S _N 2.....	60
i. Mécanisme S _N 1.....	60
ii. Mécanisme S _N 2.....	61
b. Substitution radicalaire	62
i. Initiation :	62
ii. Propagation : les radicaux formés réagissent sur le substrat engendrant de nouveaux radicaux et propageant la réaction :	62
iii. Terminaison : la chaîne des réactions est rompue par rencontres des radicaux.....	62
c. Substitution électrophile	62
i. Formation du réactif électrophile E ⁺	63
ii. Formation d'un carbocation	63
iii. Expulsion de H ⁺	63
iv. Régénération du catalyseur.....	63
3. <i>Réaction d'élimination</i>	63
a. Mécanisme E1	64
i. Etape lente	64
ii. Etape rapide	64

b. Mécanisme E2	64
-----------------------	----

Etude Des Mécanismes Réactionnels

Les intermédiaires réactionnels

Toute réaction chimique possède au moins un état de transition non isolable et des espèces relativement **stables**, **isolables** ou **identifiables**, appelés **intermédiaires réactionnels**

Ces derniers jouent un rôle fondamental en chimie organique ils peuvent être chargés ou non et selon qui ils sont chargés positivement, négativement ou ne portent aucune charge, on les classe en trois groupes les espèces positives, les espèces négatives et les espèces neutres. La connaissance de leur structure et de leur mode de formation permet souvent de prédire la nature des produits provenant d'une réaction donnée.

Rôle du solvant

Les réactions chimiques ont généralement lieu dans des **solvants**.

D'une part, ils permettent la **dissolution** des différents réactifs et produits formés ; d'autre part, ils peuvent **favoriser** ou **inhiber** certaines réactions en solvatant réactifs ou produits.

Ce deuxième rôle du solvant implique un choix judicieux de celui-ci en fonction de la réaction désirée. Globalement, on distingue deux classes de solvants :

1. Les solvants non polaires

Leurs molécules ont un moment dipolaire nul. C'est le cas du **benzène** (C_6H_6), du **tétrachlorure de carbone** (CCl_4), et généralement des hydrocarbures tels que l'**hexane**. Non chargés, ils ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

2. Les solvants polaires

Parmi ceux-ci on distingue deux types :

a. Les solvants polaires protiques :

Ils comportent en particulier une liaison polaire O–H comme dans l'eau H–O–H, les alcools R–O–H. Ce sont des liquides associés par liaison hydrogène.

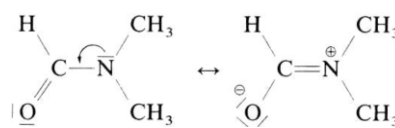
Ces solvants **solvatent** aussi bien les **anions** que les **cations** :



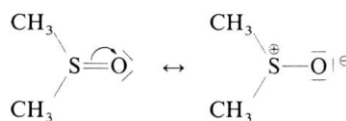
b. Les solvants polaires aprotiques :

Les molécules ont un moment dipolaire permanent nettement supérieur à celui de l'eau, mais pas d'hydrogène acide. Liquides non associés, ils possèdent des atomes à doublets libres. Ce sont :

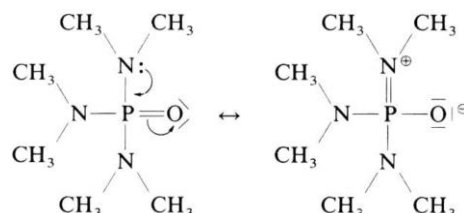
- Le diméthylformamide (DMF) :



- Le diméthylsulfoxyde (DMSO) :



- L'hexaméthylphosphotriamide (HMTP) :



Le pôle négatif de ces derniers solvants est un atome d'oxygène porteur d'un doublet.

L'atome d'oxygène faisant saillie dans la molécule le doublet est très facilement accessible.

Les cations sont préférentiellement solvatés par ces solvants (l'effet stérique empêche la solvation des anions qui ne peuvent s'approcher de la charge positive à l'intérieur de la molécule).

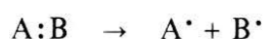
Les solvants polaires aprotiques dissolvent les composés ioniques par solvation préférentielle des cations. Les anions, non encombrés, sont alors très réactifs.

Rupture des liaisons

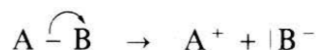
Dans le premier stade d'une réaction chimique intervient généralement une rupture de liaison avec formation d'un intermédiaire de réaction (ou intermédiaire réactionnel).

La rupture d'une liaison covalente peut avoir lieu de deux manières différentes :

- **Rupture homolytique ou symétrique** : les deux atomes de la liaison emportent chacun un électron du doublet. Il se forme deux **radicaux** libres.



- **Rupture hétérolytique ou dissymétrique** : le doublet est emporté par l'un des deux atomes créant une lacune électronique sur l'autre.

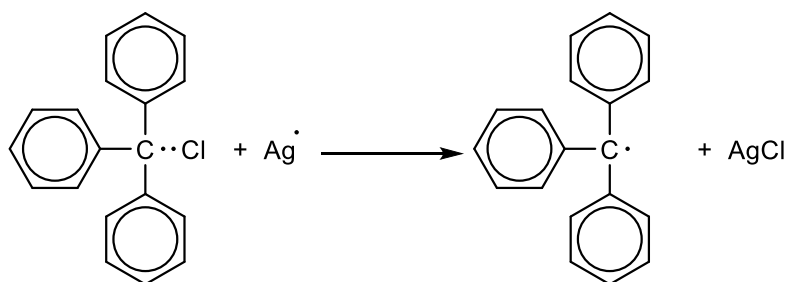


Deux ions de charges opposées sont formés. Si A^{+} est C^{+} l'ion est un **carbocation** : si B^{-} est C^{-} l'ion est un **carbanion**.

1. Les radicaux

a. Formation

Quand une liaison covalente est très peu polarisée, liaisons C-C, C-H etc. la rupture se fait symétriquement sous l'influence de **la chaleur** ou d'un autre **radical**. Chaque fragment de molécule emporte un électron du doublet :



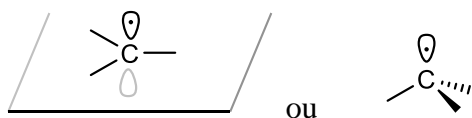
La plupart des radicaux sont produits en phase gazeuse et ne nécessitent pas de solvants.

Ils sont paramagnétiques (existence d'un électron non apparié) et fortement colorés.

Ils ont une durée de vie relativement court.

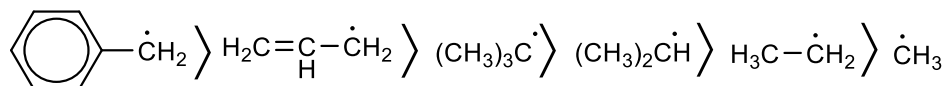
b. Structure

Un radical a une structure intermédiaire entre un **carbocation** (hybridé sp^2) et un **carbanion** (hybridé sp^3). L'hybridation d'un radical peut être sp^2 ou sp^3 suivant les conditions particulières de formation. Cependant, ils sont le plus souvent hybridés sp^2



c. Stabilité

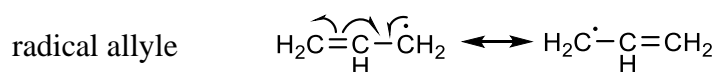
L'ordre de stabilité décroissante des radicaux suivants :



Pour un radical de classe donnée la stabilité est plus grande quand les substituants sont plus **volumineux** : on dit qu'il y a stabilisation par *effet stérique*.

Le carbone du radical ayant un déficit électronique, les groupes alkyles le stabilisent par effet donneur.

L'électron non apparié peut donner lieu à un effet de **délocalisation** qui stabilise le radical.



d. Réactivité

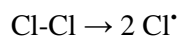
Un radical agissant sur une molécule engendre généralement un autre radical. Ce dernier agit à son tour sur une autre molécule et forme un nouveau radical et ainsi de suite.

On conçoit donc que les **réactions radicalaires** se prêtent à des **réactions en chaîne**.

Ainsi, les molécules de peroxydes se scindent facilement sous l'effet d'une élévation de température :

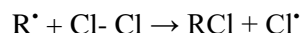
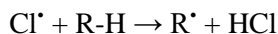


De même que les molécules de chlore sous l'action des ultraviolets :



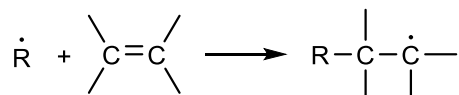
Une fois les premiers radicaux formés, la réaction se poursuit en chaîne.

Par exemple la chloration des alcanes :

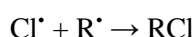


Ces deux dernières réactions peuvent se répéter un très grand nombre de fois.

Les radicaux peuvent s'additionner aux liaisons multiples.



La terminaison des réactions en chaîne a lieu par duplication des radicaux :

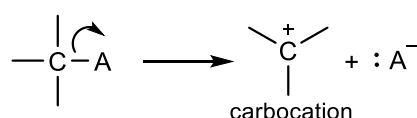


En fin de réaction le milieu réactionnel contient un mélange de produits de réaction.

2. Les carbocations

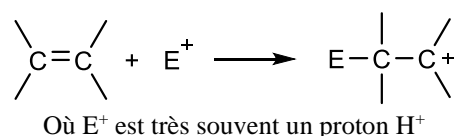
a. Formation

Dans une liaison polarisée et polarisable comportant un atome de carbone, l'atome plus électronégatif que le carbone emporte le doublet électronique au cours de la rupture de la liaison. L'atome de carbone site électronique déficitaire, possède une orbitale vide ou lacune électronique. Il est chargé positivement :



La rupture dissymétrique ou hétérolytique correspond à une **réaction ionique**, favorisée par un solvant **polaire protique**.

Les carbocations peuvent également se former par addition d'un électrophile E^+ sur une double liaison :

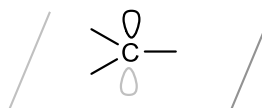


La formation du carbocation est plus facile quand celui-ci est plus stable

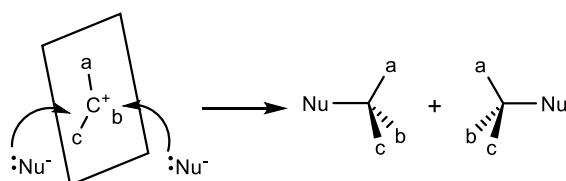
La rupture hétérolytique est **favorisée** si elle a lieu en présence d'un **solvant ionisant et solvantant**, la solvation stabilisant les ions.

b. Structure

L'atome de carbone est hybridé sp^2 . Il est donc **plan**



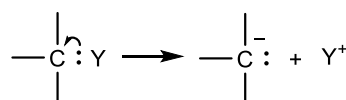
Réaction nucléophile : De structure plane le carbocation peut être attaqué d'un côté ou de l'autre du plan par un nucléophile $:\text{Nu}^-$.



3. Les carbanions

a. Formation

La formation des carbanions comme celle des carbocations correspond à une rupture dissymétrique. Cependant, dans la liaison C - Y l'atome de carbone est le **plus électronégatif**. Il emporte le doublet électronique et se charge négativement.

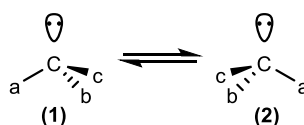


Comme pour les carbocations, les carbanions se forment d'autant plus facilement qu'ils sont plus stables.

La formation d'un carbanion dont l'acide conjugué est RH aura lieu dans un solvant moins acide que RH, donc dans un **solvant polaire aprotique** (ne comportant pas d'hydrogène mobile). Le solvant doit donc être polaire, pour favoriser la rupture ionique, et aprotique.

b. Structure

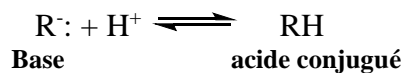
L'atome de carbone est hybridé sp^3 donc **pyramidal**.



Les formes (1) et (2) s'interconvertissent très rapidement.

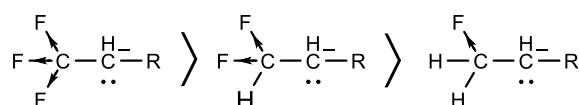
c. Stabilité

La stabilité des carbanions augmente quand l'acidité des hydrocarbures correspondants augmente :

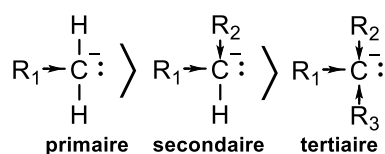


On compare donc la stabilité des carbanions R^- par mesure de l'acidité des acides conjugués RH.

Ainsi, tout substituant **électron attracteur diminue la charge** du carbanion et le stabilise, d'où l'ordre de stabilité décroissante :

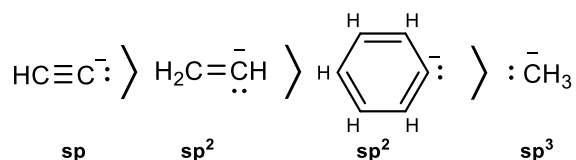


Par contre, tout groupe **électron donneur déstabilise le carbanion en augmentant sa charge**, avec dans l'ordre de **stabilité décroissante** :

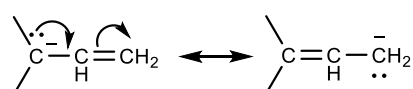


Dans les carbanions insaturés la stabilité croît avec le pourcentage de caractère s du carbone porteur de la charge négative.

D'où l'ordre de stabilité décroissante des carbanions :



Comme pour les carbocations l'effet de conjugaison stabilise les carbanions :



d. Réactivité

Le carbanion porteur d'un excédent de charge électronique tend à partager son doublet disponible avec des sites positifs pauvres en électrons :



Réactifs

Parmi les réactions que peuvent donner les intermédiaires réactionnels nous avons vu que :

- Les réactifs à déficit électronique réagissent avec les carbanions ;
- Les réactifs possédant un excédent d'électrons réagissent avec les carbocations.

1. Électrophiles

D'une façon générale, on appelle réactif *électrophile* toute entité chimique **attirée par les centres riches en électrons**. Ces réactifs manifestent une affinité pour les électrons donc pour les carbanions. Possédant une **orbitale vide**, ils tendent à la combler en saturant leur couche externe : ils sont accepteurs d'électrons. Ce sont des acides de Lewis.

Ces composés présentent soit des centres chargés positivement : $\text{---} \overset{+}{\text{C}} \text{---}$; $\text{---} \text{X}^+$; $\text{---} \overset{+}{\text{NO}}_2$

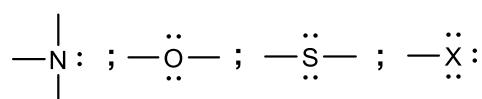
Soit des lacunes électroniques : BF_3 ; AlCl_3 ; FeCl_3

2. Nucléophiles

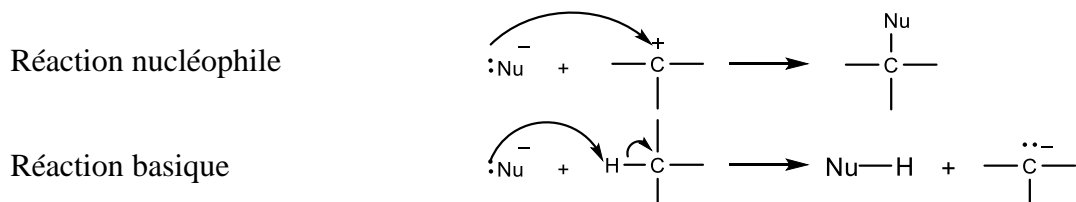
Les réactifs *nucléophiles* (affinité pour les noyaux) à forte densité électronique tendent à se stabiliser en donnant des électrons à des partenaires pauvres en électrons, par exemple les carbocations.

Ils possèdent une orbitale atomique saturée et disponible : ce sont des *bases de Lewis*.

L'exemple le plus courant est l'atome d'azote avec son doublet libre. De même, l'atome d'oxygène, l'atome de soufre, un atome d'halogène sont des réactifs nucléophiles



Nous dirons qu'un réactif a un caractère nucléophile quand il cédera facilement son doublet d'électrons. Il sera basique s'il réagit facilement avec un proton H^+ :



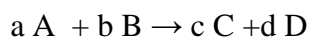
Aspect cinétique et énergétique des réactions

1. Vitesse de réaction

La cinétique chimique se propose de déterminer, pour une réaction donnée, la vitesse de disparition des réactifs ou la vitesse d'apparition des produits.

En d'autres termes, elle mesure les variations de concentration des réactifs ou produits en fonction du temps.

Supposons la réaction simple suivante réalisée à volume constant :



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

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[\text{D}]}{dt}$$

2. Ordre d'une réaction chimique

Expérimentalement, on constate que la vitesse d'une réaction dépend en général :

- Des concentrations des réactifs [X]
- De la température T de la réaction,
- De la présence de certaines substances appelées catalyseurs.

Considérons la réaction de substitution de l'hydroxyle OH^- au brome Br^- dans le bromure de méthyle CH_3Br :



La vitesse de la réaction s'exprime théoriquement par

$$v = -\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt}$$

Expérimentalement, on constate que la vitesse v de la réaction peut se mettre sous la forme :

$$v = k [\text{CH}_3\text{Br}]^\alpha [\text{OH}^-]^\beta$$

k représente la constante de vitesse de la réaction à la température de l'expérience;

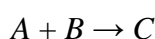
α et β qui peuvent être nuls, entiers, fractionnaires ou décimaux représentent ce qu'on appelle les ordres partiels par rapport à CH_3Br et OH^- respectivement.

La somme ($\alpha + \beta$) est l'ordre global de la réaction.

3. Variation des concentrations en fonction du temps

Nous nous limiterons dans notre étude aux réactions élémentaires d'ordres entiers ou nuls, c'est-à-dire aux réactions d'ordre zéro, un et deux.

Soit la réaction :



- La vitesse définie théoriquement s'exprime par :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}$$

- Expérimentalement :

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

Ces deux expressions ont la même valeur : elles nous permettent d'exprimer les variations de $[A]$ ou de $[B]$ en fonction du temps t .

a. Réactions d'ordre nul

$$[A] = -kt + [A]_0$$

$[A]_0$: est la concentration en A à l'instant initial $t = 0$,

$[A]$: la concentration restante en A à l'instant donné t .

k : s'exprime en $\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

b. Réactions d'ordre un

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

Qui peut s'exprimer sous la forme exponentielle

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

c. Réactions d'ordre deux

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

4. Influence de la température

Expérimentalement, on constate que la vitesse d'une réaction est pratiquement doublée pour une augmentation de température de 10°C .

Arrhénius a donné l'expression empirique de la constante de vitesse en fonction de la température, dans la relation qui porte son nom :

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Expression qui peut être donnée sous forme logarithmique :

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$

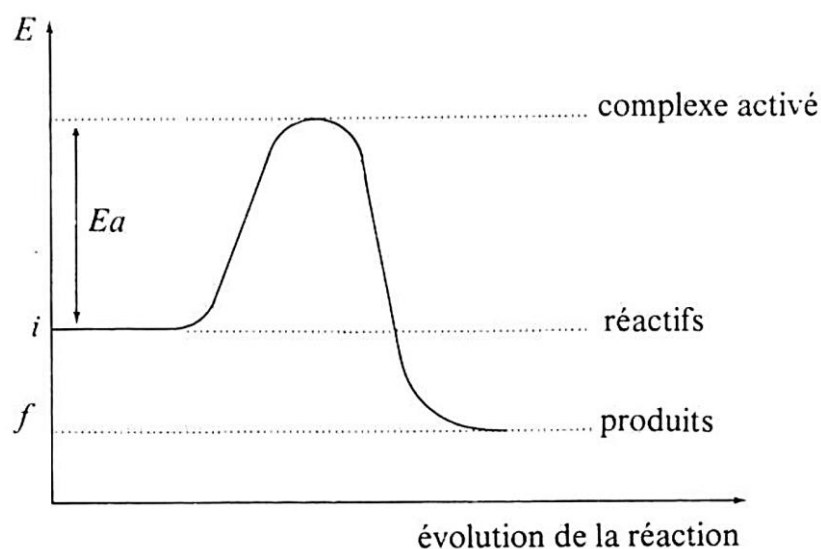
R : est la constante des gaz parfaits

T : la température absolue,

E_a : l'énergie d'activation, énergie que doivent absorber les molécules de réactifs pour réagir.

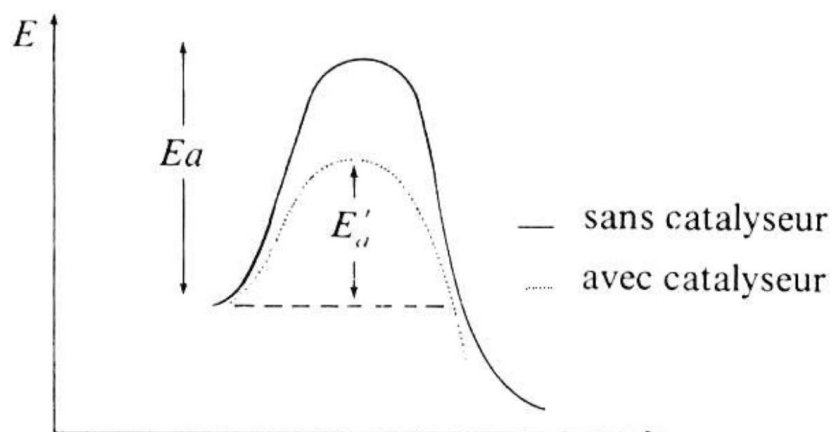
A : facteur de fréquence lié au nombre de collisions efficaces des molécules pouvant acquérir l'énergie suffisante pour réagir.

La courbe de variation de l'énergie potentielle du système chimique en cours d'évolution passe par un **maximum** qui correspond à la formation d'un composé **intermédiaire** appelé complexe activé, puis atteint l'état **final**. Cet état est en général d'énergie plus basse que l'état initial



5. Influence des catalyseurs

L'énergie d'activation peut être modifiée par l'emploi d'un catalyseur, substance qui modifie la vitesse de la transformation mais qu'on retrouve intacte à la fin de la réaction. Son rôle consiste à diminuer l'énergie d'activation, donc à faciliter le passage par le complexe activé.

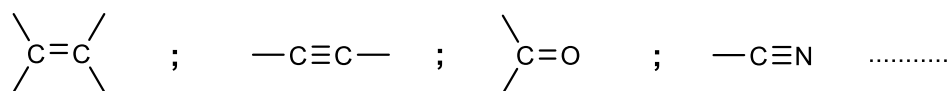


Etude des principaux mécanismes réactionnels

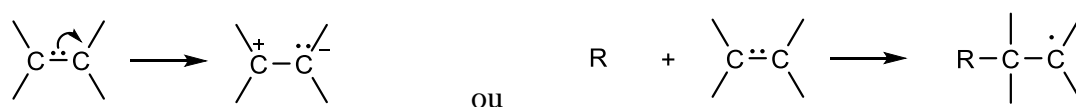
Nous allons maintenant étudier suivant quels mécanismes les différentes entités chimiques : radicaux, carbocations, carbanions participent aux réactions d'addition, de substitution, d'élimination.

1. Réactions d'additions

Elles ont lieu avec des composés insaturés comportant des liaisons multiples, telles que :



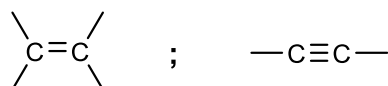
Une liaison π du substrat s'ouvre sous l'action d'un réactif du type E-Z dans lequel la liaison σ est rompue de façon hétérolytique ou homolytique :



Suivant le mode d'ouverture de la liaison π on distinguera trois mécanismes d'addition.

a. Addition électrophile

Le substrat comporte un centre riche en électrons, en général une liaison multiple carbone-carbone



L'électrophile E^+ provient de la dissociation de $\text{E}:\text{Z}$: $\text{E}:\text{Z} \rightarrow \text{E}^+ + \text{Z}^-$

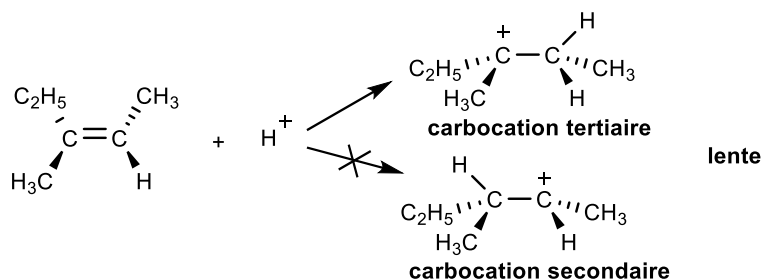
Comme E^+ comporte une lacune électronique, il réagit avec le doublet π de la liaison multiple.

Suivant la nature de E^+ deux cas se présentent :

- Formation lente d'un carbocation
- Formation lente d'un ion ponté.

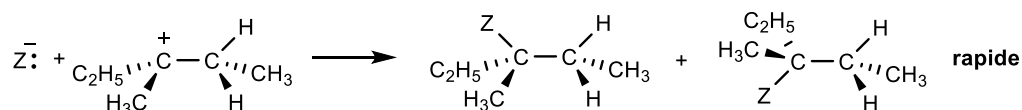
i. L'électrophile E^+ est un proton H^+

L'ion H^+ se fixe alors sur le carbone doublement lié (ou triplement lié) pour donner le carbocation le plus stable suivant **une étape lente**.



Puis un nucléophile (provenant soit de la rupture de $\text{E}:\text{Z}$, soit du solvant-eau: $:\text{OH}^-$; alcool: RO^-) attaque rapidement le cation formé.

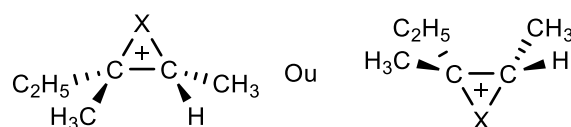
Le nucléophile le plus fort réagit pour engendrer le produit final.



i. L'électrophile E⁺ est un ion halogène X⁺

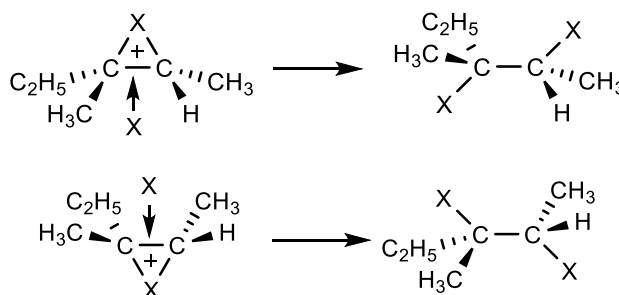
Celui-ci provient de la rupture hétérolytique de la liaison covalente X-X.

Dans le champ des électrons π. L'ion X⁺ forme un ion **ponté** ou ion **halonium** avec le doublet π



À cause de l'encombrement stérique, l'ion X⁺ approche du côté opposé au premier X fixé.

L'addition est dite **trans** ou **anti** elle est ici stéréospécifique



ii. L'électrophile E⁺ est une entité quelconque

Il semble que d'une façon générale, les additions électrophiles anti soient prédominantes pour des réactifs dissymétriques E:Z et ne dépendent que de la durée de vie du carbocation susceptible de se former.

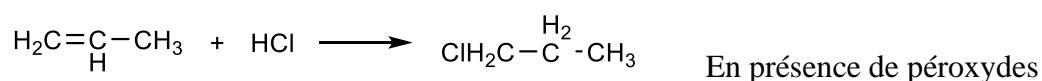
Dans tous les cas d'addition électrophile, E⁺ se fixe sur l'atome de carbone de plus forte densité électronique :

- Si la liaison multiple appartient à un alcène, E⁺ se fixe sur le carbone le moins substitué (ou le plus hydrogéné). Cette règle est connue sous le nom de **règle de Markovnikov**.
- Pour un composé polyfonctionnel il faut rechercher la polarité de la liaison multiple pour prévoir l'orientation de l'addition.

b. Addition radicalaire

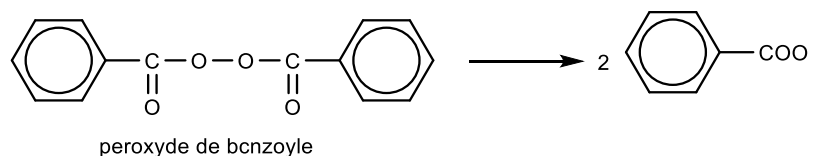
Elle a lieu principalement avec les alcènes et les alcynes. La faible énergie de la liaison n permet sa rupture homolytique (symétrique).

Par exemple :



La réaction s'effectue suivant trois étapes :

i. Initiation : rupture homolytique des peroxydes donne :

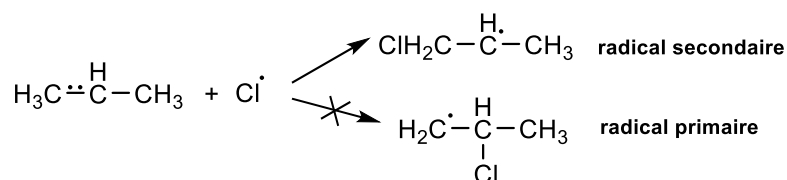


ii. Propagation : les radicaux une fois formés réagissent à leur tour avec le réactif HCl:

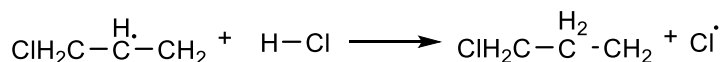


L'atome de chlore Cl[•] attaque alors une molécule de substrat où il partage son électron célibataire avec un électron π de la double liaison.

L'intermédiaire réactionnel le plus stable est de préférence engendré, soit ici, le radical secondaire :



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

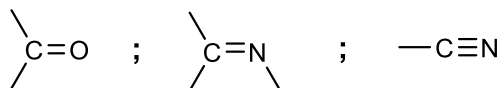


iii. Terminaison : la réaction se termine par épuisement du substrat ou des radicaux dans le milieu réactionnel.

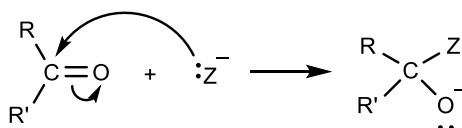
c. Addition nucléophile

Le substrat possède un site de faible densité électronique. Il s'agit généralement d'un carbone électrophile. Celui-ci est attaqué par Z^- réactif nucléophile.

Ce type d'addition se rencontre dans les composés comportant encore des liaisons multiples mais où l'atome de carbone (sp^2 ou sp) est lié à un hétéroatome. C'est le cas dans les dérivés carbonylés, du groupe carbonyle, dans les dérivés azotés, des groupes imine ou nitrile.



Dans les aldéhydes et cétones RCHO, RCOR, le groupe carbonyle C=O est fortement polarisé.



En général, du point de vue cinétique, l'étape **lente** d'attaque du substrat par le réactif nucléophile est déterminante.

Les principaux réactifs nucléophiles rencontrés sont les carbanions C^- , les hydrures H^- , les anions O^- , des molécules neutres telles que les alcools ROH, les amines RNH₂

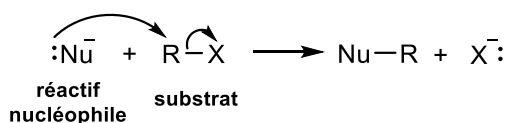
2. Réactions de substitutions

Comme les réactions d'addition, les réactions de substitution peuvent mettre en œuvre différents types de mécanismes. Dans tous les cas un atome ou un groupement d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupement d'atomes.

Nous distinguerons trois sortes de mécanismes comme pour les réactions d'addition.

a. Substitution nucléophile S_N1 et S_N2

Dans la majorité des cas, **dérivés halogénés** ou **alcools** forment le substrat. L'ouverture des liaisons suit un processus hétérolytique (ou ionique) :

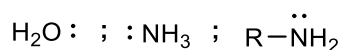


:Nu^- est le réactif *nucléophile* attaquant

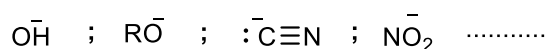
X^- le groupe *nucléofuge* ou groupe partant.

Comme principaux réactifs nucléophiles, nous rencontrons essentiellement :

- Des molécules neutres comportant un doublet non liant sur l'un des atomes



- Des anions



Les anions sont beaucoup plus réactifs car beaucoup plus nucléophiles que les molécules neutres correspondantes : RO^- plus nucléophile que ROH.

Les réactions ont lieu en phase liquide.

Le solvant - dissout réactif et substrat

- inhibe ou renforce la polarisation des liaisons.

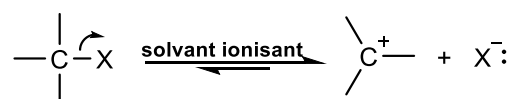
L'étude cinétique et stéréochimique des substitutions nucléophiles conduit à envisager deux processus différents représentés par deux mécanismes l'un dit S_N1, l'autre S_N2.

i. Mécanisme S_N1

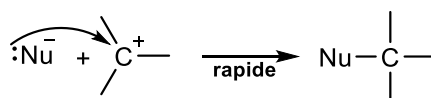
Soit le substrat $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---X} \\ | \end{array}$ dérivé halogéné et :Nu^- le réactif nucléophile.

La réaction se décompose en deux étapes :

- Sous l'effet d'un solvant ionisant le substrat s'ionise suivant une réaction équilibrée lente et donne un carbocation :



- Le carbocation ainsi formé est rapidement attaqué par Nu^- pour donner le produit substitué



On écrit généralement le dérivé halogéné sous la forme R-X

Du point de vue cinétique, la vitesse de la réaction globale est celle imposée par la première étape qui est la plus lente. (dans cette étape n'apparaît pas le réactif nucléophile).

La vitesse de la réaction ne dépend que de la concentration en substrat.

La loi de vitesse peut s'écrire :

$$v = k \left[\begin{array}{c} | \\ -C-X \\ | \end{array} \right] \quad \text{Ou} \quad v = k [R-X]$$

La réaction **S_N1** est monomoléculaire, **d'ordre 1**.

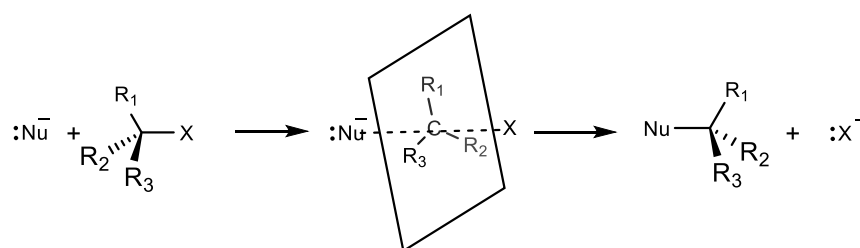
Du point de vue stéréochimique, le carbocation stable, de structure plane (C⁺ hybridé sp²) est attaqué par l'entité nucléophile, avec une équiprobabilité, de part et d'autre du plan de l'ion.

Si le carbone, siège de l'attaque, est finalement asymétrique le produit obtenu est un mélange racémique.

ii. Mécanisme S_N2

La rencontre du substrat et du réactif est ici nécessaire pour que la réaction ait lieu : la réaction est dite *concertée*.

Le passage par un complexe intermédiaire est dû à un début de formation de liaison Nu—C par fixation du réactif nucléophile à l'atome de carbone substitué, et à un début de rupture de la liaison C—X.



Etat de transition ou complexe activé

La réaction s'effectuant en une seule étape, l'attaque par le nucléophile **Nu** : a lieu du côté opposé à **X** (attaque dorsale) à cause de l'encombrement stérique. On passe du substrat au produit substitué par une inversion de configuration ou *inversion de Walden*.

Si l'atome de carbone est asymétrique, on n'obtient ici qu'un seul énantiomère.

Du point de vue cinétique, **substrat** et **réactif nucléophile** sont également importants dans l'étape déterminante de la réaction. La vitesse dépend de leur concentration respective :

$$v = k[\text{substrat}][\text{réactif nucléophile}] \quad \text{Ou} \quad v = k [R-X][:Nu^-]$$

La réaction est d'ordre 1 par rapport au **substrat** et par rapport au **réactif**.

C'est une réaction d'ordre global égal à deux, d'où son nom **S_N2**, ou réaction **bimoléculaire**.

b. Substitution radicalaire

Dans un composé saturé un ou plusieurs atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par un ou plusieurs atomes ou groupements d'atomes selon un processus homolytique. La simple agitation thermique (apport d'énergie thermique) ou l'absorption d'un photon lumineux d'énergie suffisante (par irradiation) peut déclencher une réaction qui se propage en chaîne

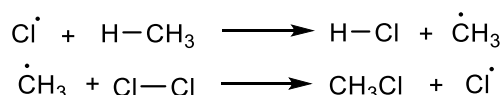
Exemple : la chloration du méthane

Le mélange méthane-chlore est soit porté à 300 °C, soit irradié par des rayons UV. L'énergie apportée est suffisante pour amorcer la suite des réactions :

i. Initiation :

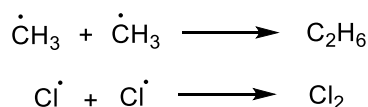


ii. Propagation : les radicaux formés réagissent sur le substrat engendrant de nouveaux radicaux et propageant la réaction :



Ces réactions forment un cycle qui peut se répéter un grand nombre de fois dans le milieu réactionnel.

iii. Terminaison : la chaîne des réactions est rompue par rencontres des radicaux.



Dans toutes ces réactions n'interviennent que des ruptures homolytiques des liaisons. D'où le nom de mécanisme *homolytique* ou *radicalaire*.

c. Substitution électrophile

Ce type de réaction concerne essentiellement les **composés aromatiques**. Nous étudierons le cas du **benzène**. Bien que composé insaturé, le benzène donne difficilement des réactions d'addition. Par contre les réactions de substitution y sont faciles.

Le noyau benzénique avec ses six électrons π délocalisés sur six atomes de carbone, joue le rôle de source d'électrons. Il favorise l'attaque par des réactifs avides d'électrons, donc électrophiles, en général des ions positifs.

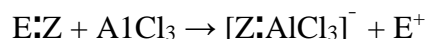
Un caractère commun aux réactions de substitution électrophiles est d'être catalysées par :

- Des acides protoniques forts (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF)
- Des acides de Lewis tels que AlCl_3 , FeCl_3 , où l'atome de métal présente une lacune électronique.

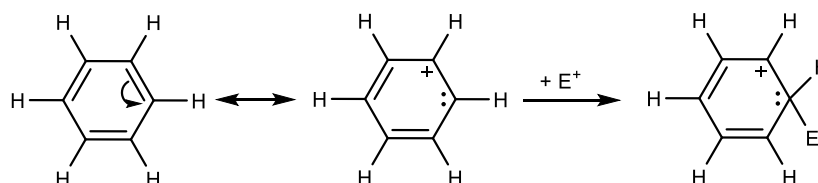
On peut distinguer 4 étapes successives dans une réaction de substitution électrophile.

i. Formation du réactif électrophile E⁺

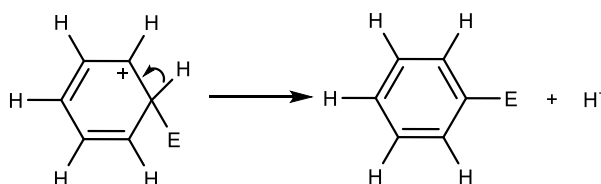
En présence d'un acide de Lewis, la molécule E:Z subit une rupture hétérolytique et Z: échange un doublet d'électrons avec l'atome de métal :

**ii. Formation d'un carbocation**

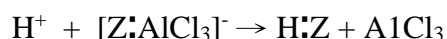
Une fois formé, le réactif électrophile E⁺ se fixe sur l'un quelconque des atomes de carbone du noyau benzénique en empruntant un doublet électronique au système π.

**iii. Expulsion de H⁺**

Le carbocation formé ne possède plus que 4 électrons π délocalisés et son énergie est supérieure à celle de la molécule de départ (benzène). Il évolue donc vers un état énergétiquement plus stable en rétablissant la symétrie du système π par élimination d'un proton H⁺.

**iv. Régénération du catalyseur**

Le proton H⁺ une fois libéré attaque le complexe [Z:AlCl₃]⁻ pour régénérer AlCl₃ dont le rôle catalytique :

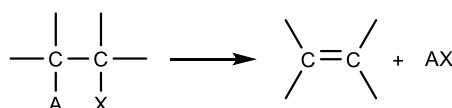
**3. Réaction d'élimination**

Ces réactions sont globalement inverses des réactions d'addition. Elles accompagnent généralement les réactions de substitution où les substrats sont identiques.

Une réaction d'élimination se produit quand une molécule perd deux atomes ou groupes d'atomes portés par deux atomes de carbone.

Nous nous limiterons ici à l'étude des éliminations sur deux carbones voisins, soit aux éliminations - 1,2.

Le bilan réactionnel peut se résumer ainsi :



Ces réactions conduisent le plus souvent à la formation de doubles liaisons C-C.

Deux mécanismes peuvent intervenir :

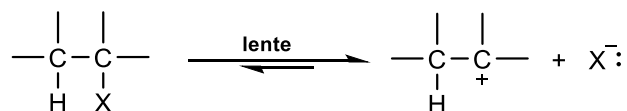
- Départ de X^- et formation d'un carbocation : mécanisme **E1**.
- Départs simultanés de A^+ et X^- mécanisme **E2**.

a. Mécanisme E1

La réaction s'effectue en phase liquide. Elle évolue en deux étapes :

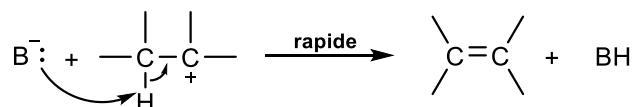
i. Etape lente

Formation lente d'un carbocation sous l'action d'un solvant ionisant :



ii. Etape rapide

Le carbocation une fois formé est rapidement attaqué par la base B^- qui arrache un proton H^+ avec formation d'une double liaison :



Du point de vue cinétique, l'étape lente est déterminante. Celle-ci ne fait intervenir que le **substrat**. Sa cinétique est **d'ordre 1** :

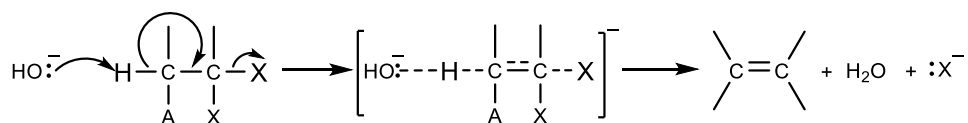
$$v = k[\text{substrat}]$$

La réaction **E1** est **monomoléculaire**, d'ordre global **1**.

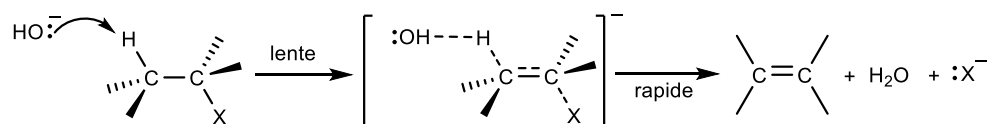
b. Mécanisme E2

Dans la majorité des cas la réaction d'élimination se fait par un processus bimoléculaire lorsque des bases fortes de $pK_a \approx 10$ (RO^- , OH^-) réagissent avec des halogénures ou des ammoniums quaternaires.

La réaction est concertée, continue, avec transfert électronique : réactif \rightarrow substrat \rightarrow nucléofuge :



Les liaisons $C-X$ et $C-H$ *anti parallèles* ou *anti coplanaires*. On assiste donc à une *trans élimination* (ou *élimination anti*).



Du point de vue cinétique, l'étape déterminante fait participer **réactif** et **substrat**.

La vitesse de la réaction dépend de leur concentration respective :

$$v = k[\text{réactif}][\text{substrat}]$$

La réaction est **bimoléculaire** et **d'ordre 2**.

References

- 1) Paul Arnaud, Chimie organique, édition Dunod 2004
- 2) Clayden.G reeves, Warren.Wotter, Chimie organique , édition De Boeck 2003.
- 3) John Mc Mury Eric, Chimie organique, les grands principes, Dunod 2ème édition
- 4) Pr. K. Bougrin Support de Cours de Chimie Organique NOMENCLATURE ET ISOMERIE
Université Mohammed V-Agdal Année 2003/2004
- 5) Kajima Mulengi CHIMIE ORGANIQUE Mécanismes utiles OPU 4eme réimpression
- 6) Colette OUAHES Chimie organique 9eme ÉDITION OPU 2014
- 7) Ali. AMECHROUQ ; C. SEKATE ; M. A. AJANA. Support de cours de chimie organique
Universite Moulay Ismail 2017-2018
- 8) René MILCENT CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions EDP
Sciences 2007
- 9) Nadege Lubin germain, jacques uziel. Chimie organique en 25 fiches Dunod 2008
- 10) Pierre Krausz, Rachida benhaddou, Robert granet. Mini_manuel_de_Chimie_organique Dunod
2008
- 11) Paul Depovere-Aide-mémoire de chimie organique _ Nomenclature et réactivité-Dunod (2006)
- 12) Evelyne Chelain, Nadège Lubin-Germain, Jacques Uziel-Maxi fiches de Chimie organique - 3e
édition-Dunod (2015)