

Cours N°8:

Mécanismes réactionnels en chimie organique

Effets électroniques dans les molécules

- **Effets inductifs**
 - - Effet inductif attracteur (-I)
 - - Effet inductif donneur (+I)
- **Effets mésomères**
 - Effet mésomère attracteur (-M)
 - Effet mésomère donneur (+M)

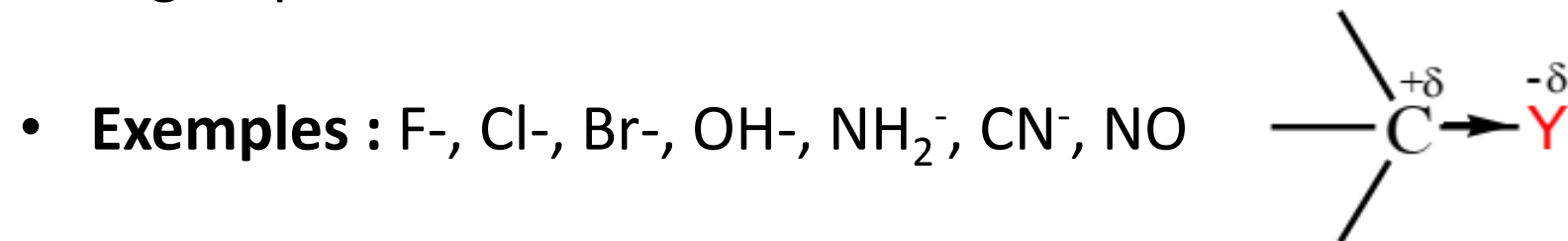
• 2- Effet inductif:

- Lorsqu'une **liaison covalente** lie deux atomes d'**électronégativité différente**, il se produit une **polarisation de la liaison**.
- Ceci induit un déplacement d'électrons le long de la liaison σ . C'est ce que l'on désigne par **effet inductif**.
- Le déplacement des électrons entraîne un enrichissement de la densité électronique autour de l'atome le plus électronégatif et, contrairement, autour de l'atome le moins électronégatif.
- Ceci est symbolisé respectivement par $(-\sigma)$ qui représente une charge formelle négative et $(+\sigma)$ qui représente une charge formelle positive.



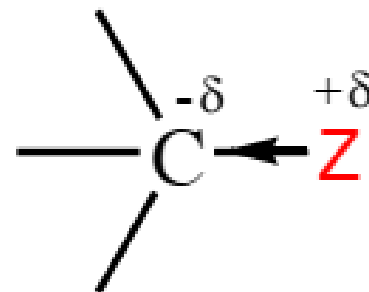
- Il existe deux types d'effet inductifs :
 - **Effet inductif attracteur (-I)**
 - **Effet inductif donneur (+I)**

- **Effet inductif attracteur (-I) :**
- Les éléments qui ont un indice d'**électronégativité** supérieur à celui du **carbone** exercent un effet inductif attracteur noté (-I).
- Y: groupement à un effet inductif attracteur



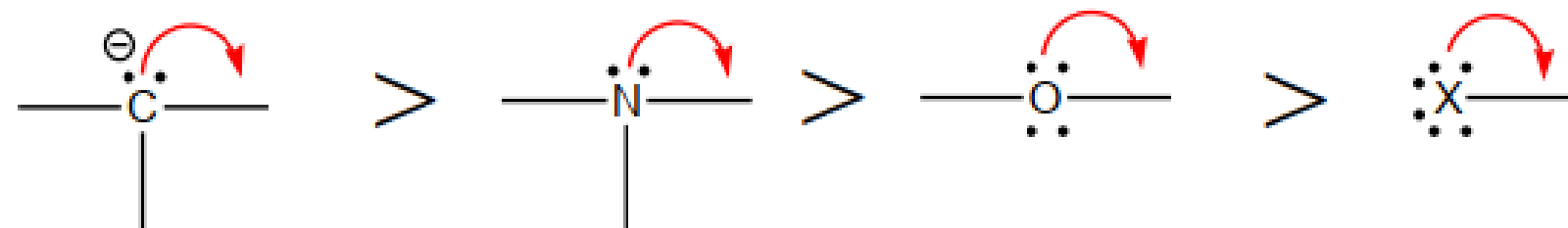
- **Effet inductif donneur (+I)**
- Les éléments qui ont un indice d'**électronégativité** inférieur à celui du **carbone** exercent un effet inductif donneur noté (+I)
- Z: groupement à un effet inductif donneur

- **Exemple :**
- les métaux (Na, Mg, ...),
- les groupes alkyles (CH₃, C₂H₅, (CH₃)₃C...)

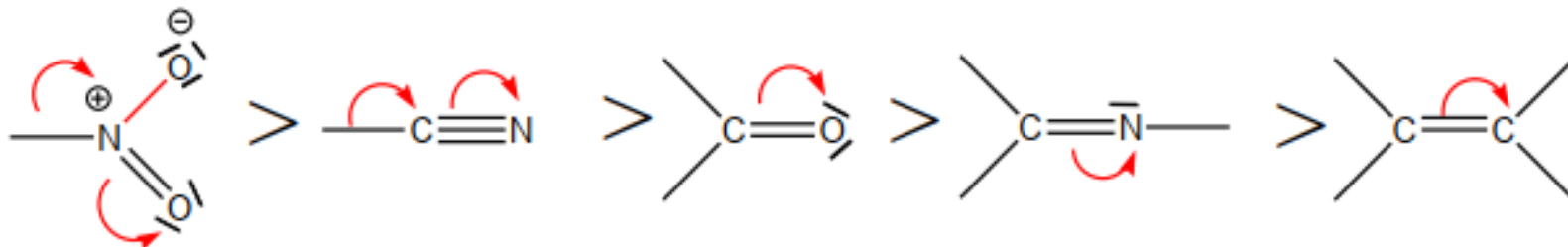


Effet mésomère

- **L'effet mésomère** est un déplacement d'électrons π (liaison multiple) ou n (doublets non liants) sur un squelette moléculaire.
- Comme pour l'effet inductif, nous classerons les substituants à effet **mésomère accepteur** (-M) et à **effet mésomère donneur** (+M) par **référence de l'atome d'hydrogène** dont l'effet mésomère est conventionnellement nul.
- **Effet mésomère donneur (+M) décoissant:**

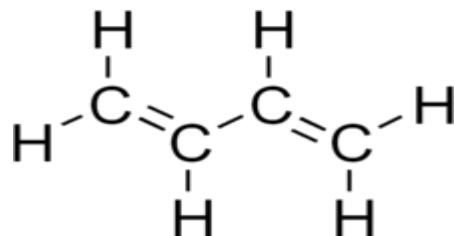


- **Effet mésomère attracteur (-M) décoissant:**

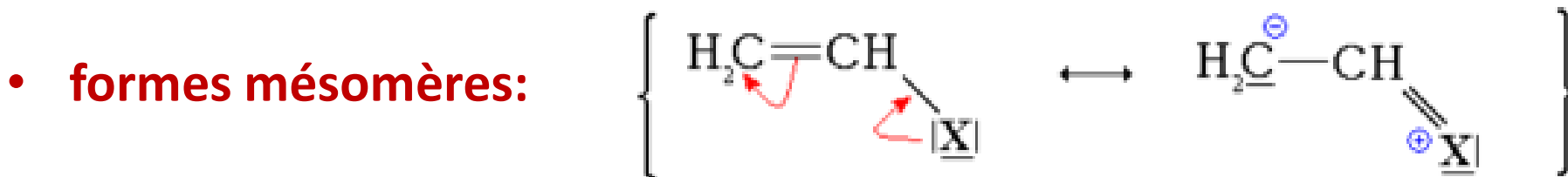


Système conjugué

- Un **système conjugué** est un système chimique constitué d'atomes **liés** par des **liaisons covalentes** avec au moins une **liaison π** délocalisée.
- Cette délocalisation permet d'envisager plusieurs représentations de Lewis (appelées formes mésomères, résonantes).
- Conjugaison de type π - σ - π** : il s'agit d'une « alternance » de liaisons simples et multiples (double dans une molécule).
- L'exemple le plus simple de la conjugaison π - σ - π est le buta-1,3-diène:

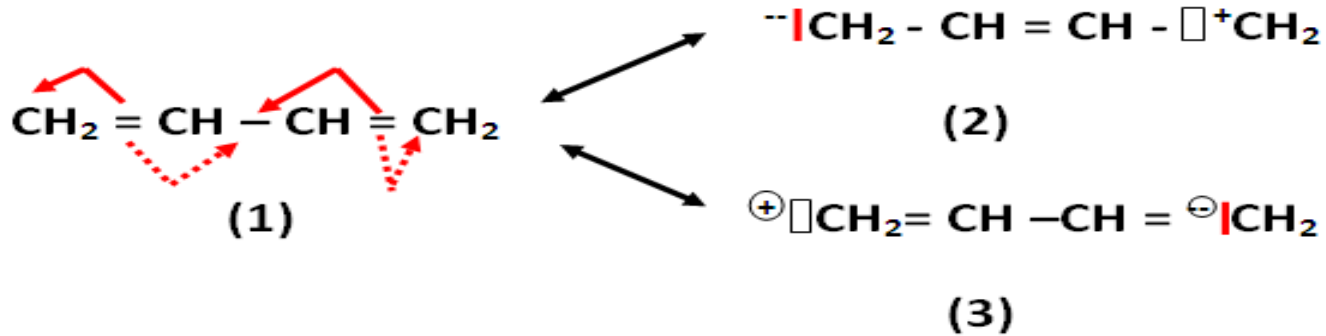


- Conjugaison de type π - σ -n** : il s'agit de la suite liaison double/liaison simple/atome porteur d'un doublet libre (chargé ou non).
- C'est notamment le cas des alcènes halogénés.



Exemple:

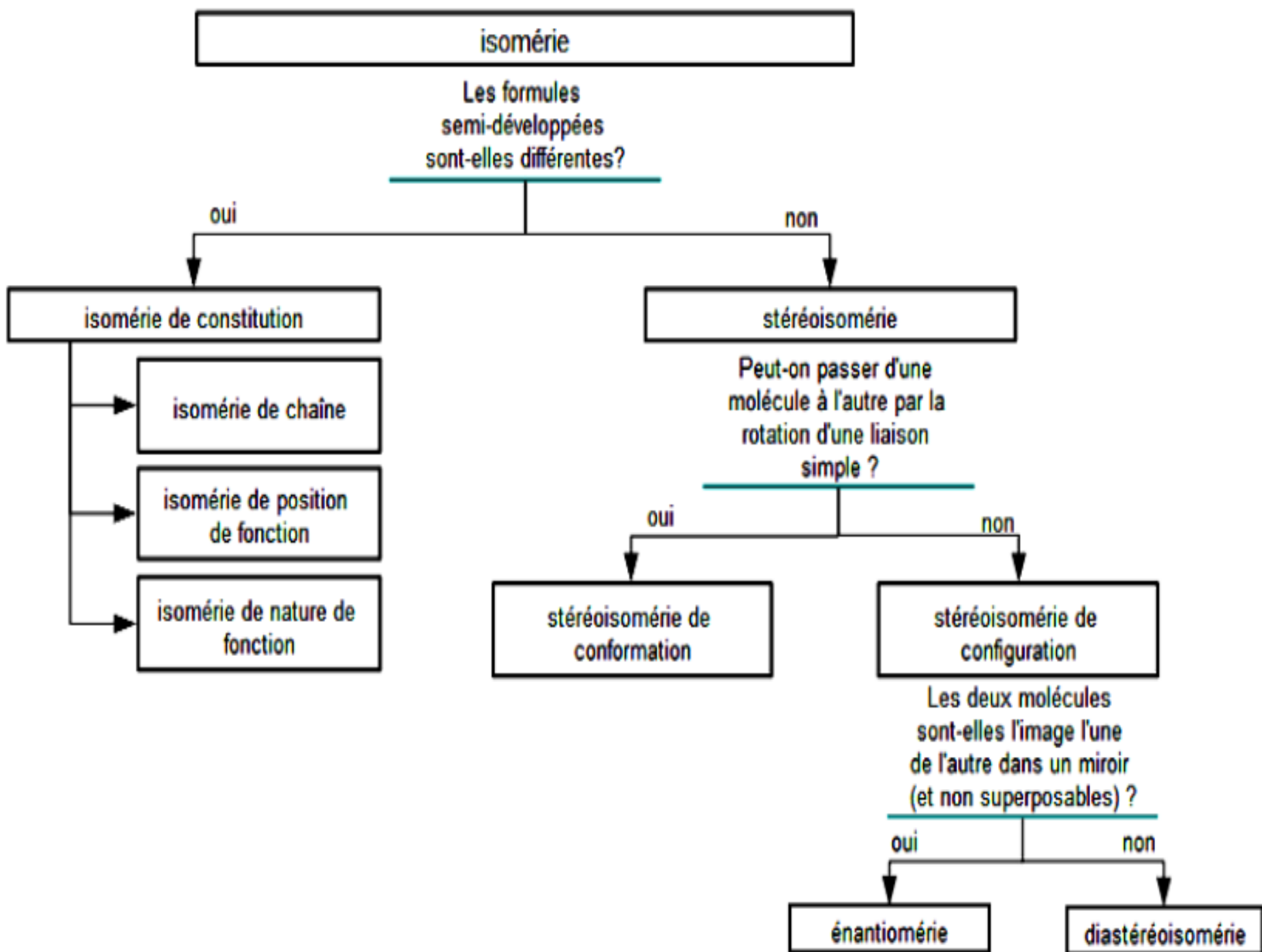
Résonance et mésomérie de la molécule de **buta-1,3-diène**.



- Chaque formule (1;2;3) représente une **structure possible** de la molécule.
- Chacune d'elle est dite: **formule limite**, ou **formule mésomère** ou encore **formule de résonance**.
- La molécule réelle n'est ni l'une ni l'autre de ces trois structures mais **une combinaison des trois**.
- Cette combinaison est appelée **hybride de résonance**.
- On dit qu'il y a **mésomérie** ou **résonance** entre deux formules limites.

La stéréochimie

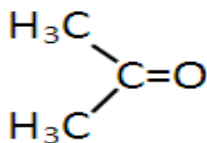
- La stéréochimie étudie l'arrangement des atomes dans l'espace.
- L'isomérisie qui résulte d'un arrangement différent des atomes d'une molécule dans l'espace, porte le nom de stéréoisomérisie.



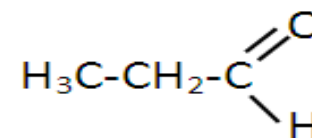
Isomérisation de constitution

- On appelle **isomérisation de constitution**, deux molécules qui possèdent **la même formule brute** mais **ont des formules développées planes différentes**.
- Les isomères ont des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes. On distingue trois types d'isomérisations :
 - **2-1- Isomérisation de fonction;**
 - **2-2- Isomérisation de position;**
 - **2-3- Isomérisation de squelette ou de chaîne :**

- **2-1- Isomérisation de fonction** : ont des groupements fonctionnels différents.
- Exemple: C_3H_6O

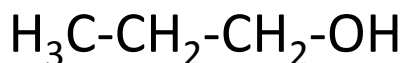


Propanone: Fonction cétone

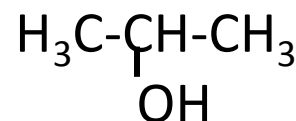


Propanal: Fonction Aldéhyde

- **2-2- Isomérisation de position** : ont la même fonction, mais le groupement fonctionnel ou une insaturation est porté par des carbones différents de la chaîne carbonée.
- Exemple : C_3H_8O



Propan-1-ol



Propan-2-ol

2-3- Isomérisation de squelette ou de chaîne :

L'enchaînement des atomes sur le squelette du carbone est différent.

Exemple : C_4H_{10}

- **Butane:** $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$;

2-méthylpropane: $\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

Stéréochimie ou stéréo-isomérie

- **Stéréoisomérie:** Ce sont des isomères qui ont la même formule développée plane mais qui diffèrent par l'arrangement spatial (disposition géométrique) de leurs atomes.
- **Les isomères de configuration :**
 - A. Isomérie géométrique**
 - Isomérie (Z/ E)
 - Isomérie cis et trans
 - B. Isomérie optique (Enantiomérie)**
 - Chiralité (S/ R)

Isomères géométriques: Isométrie (Z/ E)

Une double liaison C=C correspond à des **carbones hybridés Sp²**.

L'existence de la liaison double **empêche la libre rotation de l'axe C=C**.

Il résulte l'existence de deux configurations distinctes appelées:

Stéréo-isomères géométrique.

1. la configuration Z :

Les **groupes prioritaires** sont du même côté du plan formé par la double liaison.

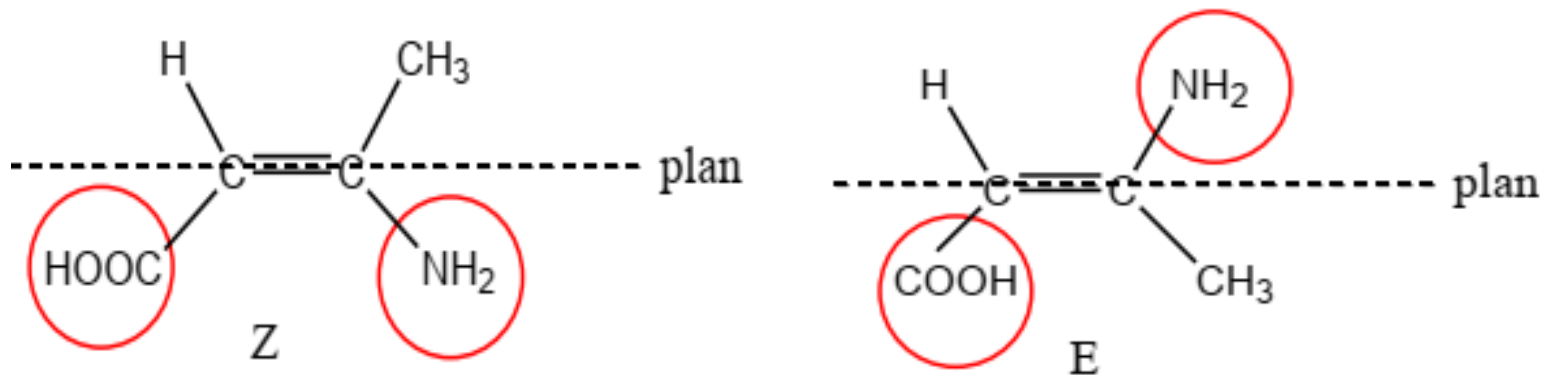
Z signifie « ensemble »

2. la configuration E :

Les groupes prioritaires sont du côté opposé de l'autre par le plan formé par la double liaison.

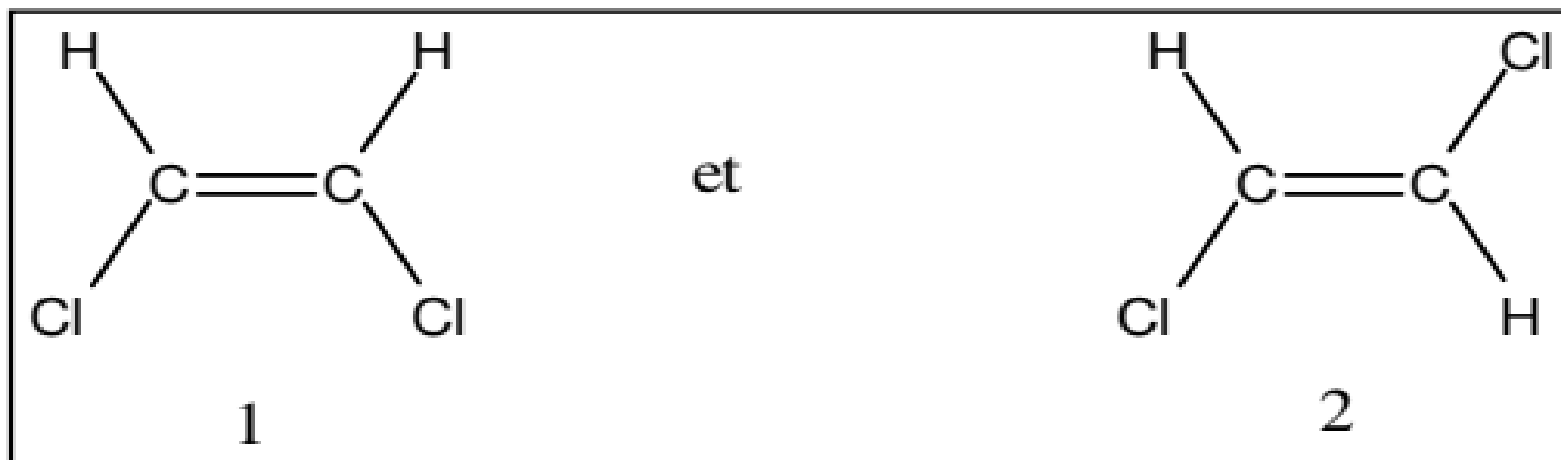
E : signifie « opposé »)

Remarque: la priorité sera selon **la masse atomique la plus élevée des substituants**



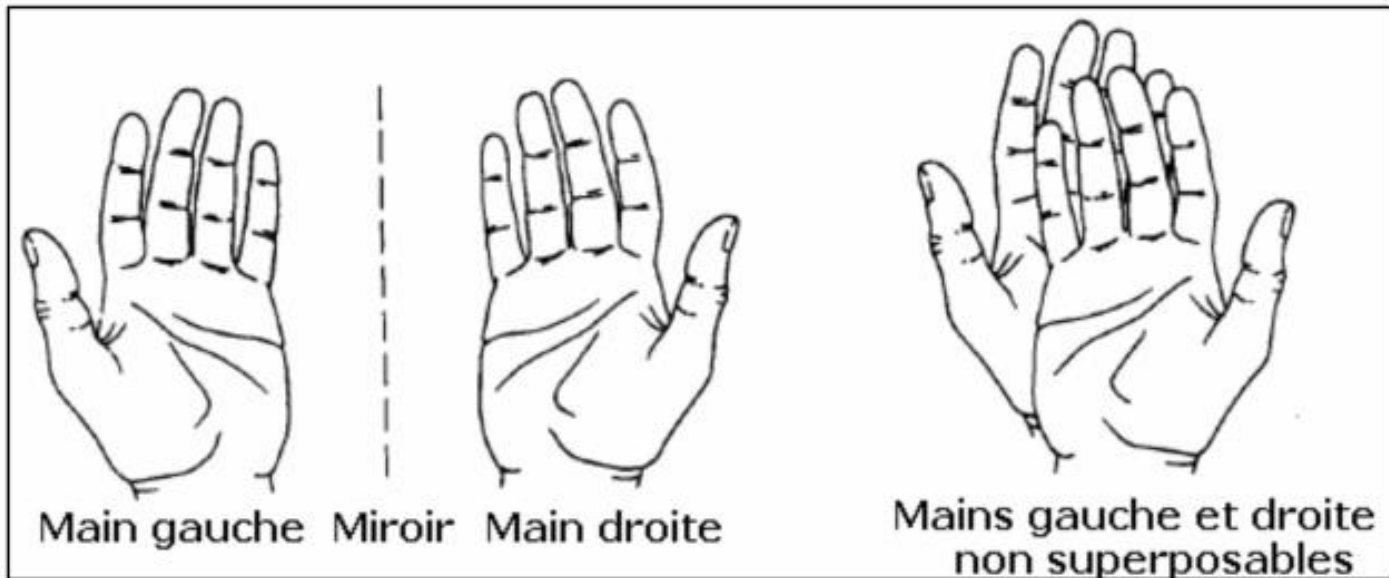
isomères géométrique: Isomérisme **cis** et **trans**

- On utilise la nomenclature (cis/trans) lorsque les substituants de la double liaison sont identiques 2 à 2,
- Exemple:**
- Dans **l'isomère 1** les deux H ou les deux Cl sont de même côté de la double liaison, on dit qu'il est "**cis**"
 - Dans l'isomère **2** les substituants identiques sont de part et d'autre de la double liaison, on dit qu'il est "**trans**"



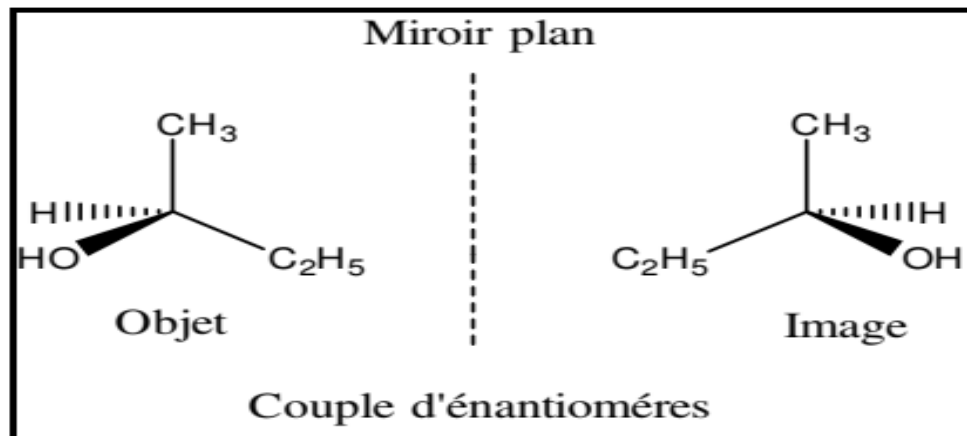
Isomérisme optique: la Chiralité

- **La chiralité** (du grec, la main) c'est la **non superposition** de l'objet et de son image par rapport à un miroir plan. Une molécule est dite **chirale** si elle n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir plan.
- **Exemple:** La main gauche et la main droite.



Exemple sur une molécule chirale

- Un carbone Sp^3 est **asymétrique** s'il possède **quatre substituants différents**.
- Il est noté **C***.
L'objet d'une molécule qui contient un C* n'est pas superposable à son image par rapport à un miroir. On dit qu'ils forment **un couple d'énantiomères** (ou **isomères optiques** ou **inverses optiques**), (l'une dévie la lumière vers la droite et l'autre dévie la lumière vers la gauche).
- Deux énantiomères d'une molécule ont leurs propriétés physiques et chimiques identiques mais **des activités inverses sur la lumière polarisée**.
- Mélange racémique :**
C'est un mélange équimolaire des deux énantiomères. Son action sur la lumière polarisée est nulle, ($\alpha=0^\circ$). On dit qu'il **est optiquement inactif**.
Exemple : (50% de R et 50% de S) dans le cas d'un C*



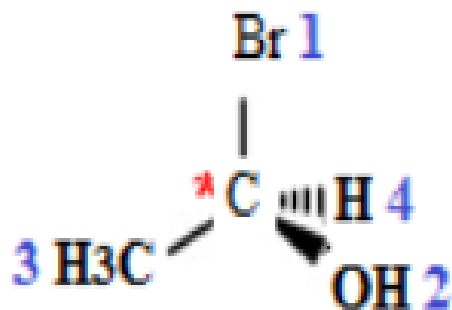
Configuration absolue ou Nomenclature R et S

Un carbone comportant quatre substituants différents (C^*) présentes deux configurations distinctes (R et S).

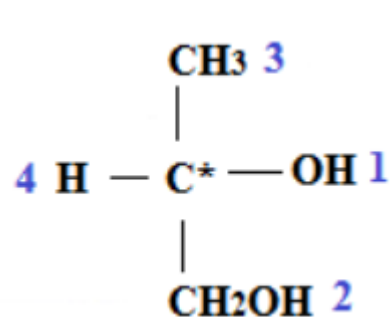
Règle 1 : On classe les atomes directement reliés au C^* étudié par numéro atomique décroissant.

Règle 2 : Quand deux substituants sont liés au C^* par des atomes identiques, on considère les atomes en deuxième position. Celui de numéro atomique (Z) le plus élevé a priorité :

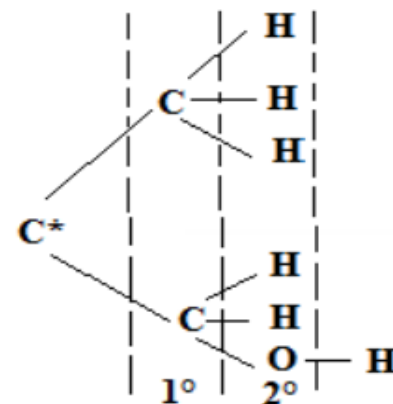
Règle 3 : Si l'atome situé en deuxième position est lié au premier par une double liaison, on considère celle-ci ouverte.



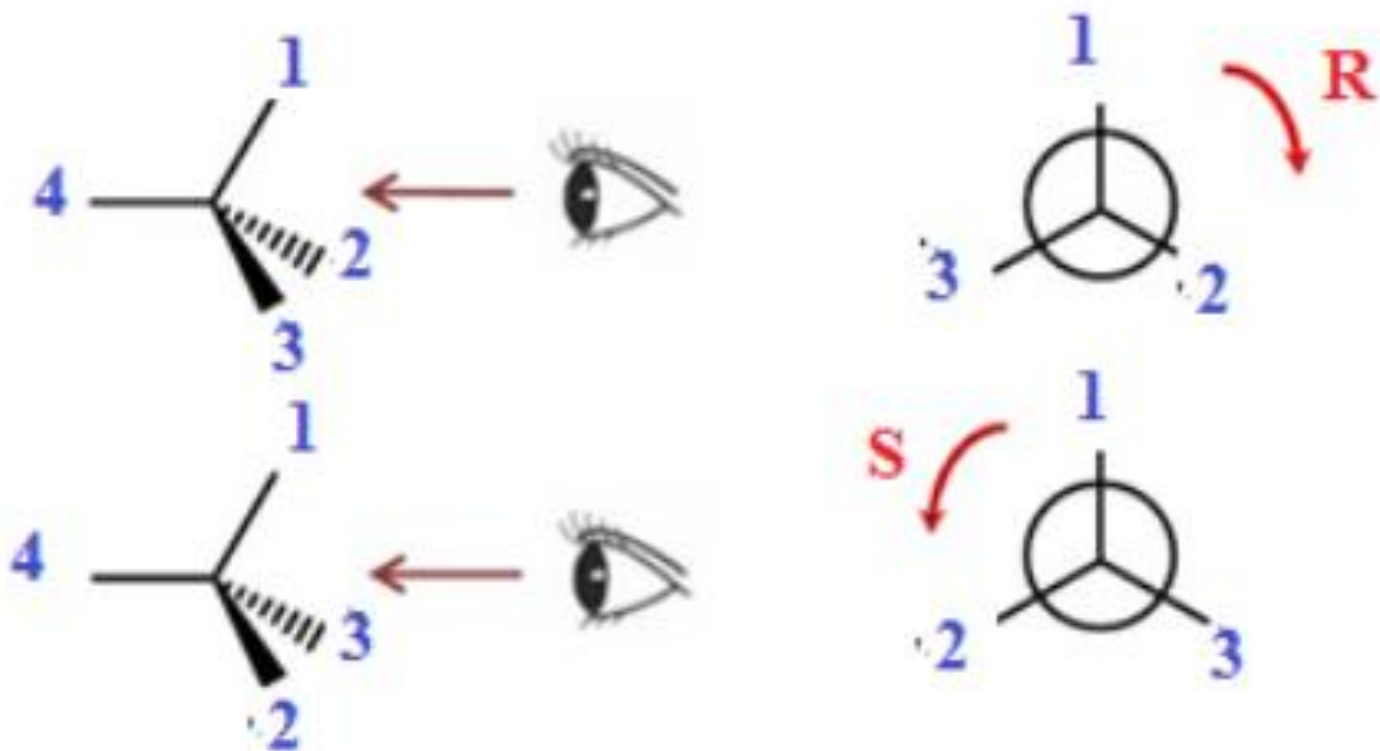
Règle 1



Règle 2



- b) Pour obtenir la **configuration absolue** du C*, « regarder » la molécule selon l'axe **C-4** avec le groupement 4 en arrière.
- Si pour passer de 1 à 2 à 3, on tourne, dans le sens des aiguilles d'une montre, le C* est **R** (Rectus), dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, le C* est **S** (Sinister).



Mécanismes réactionnels

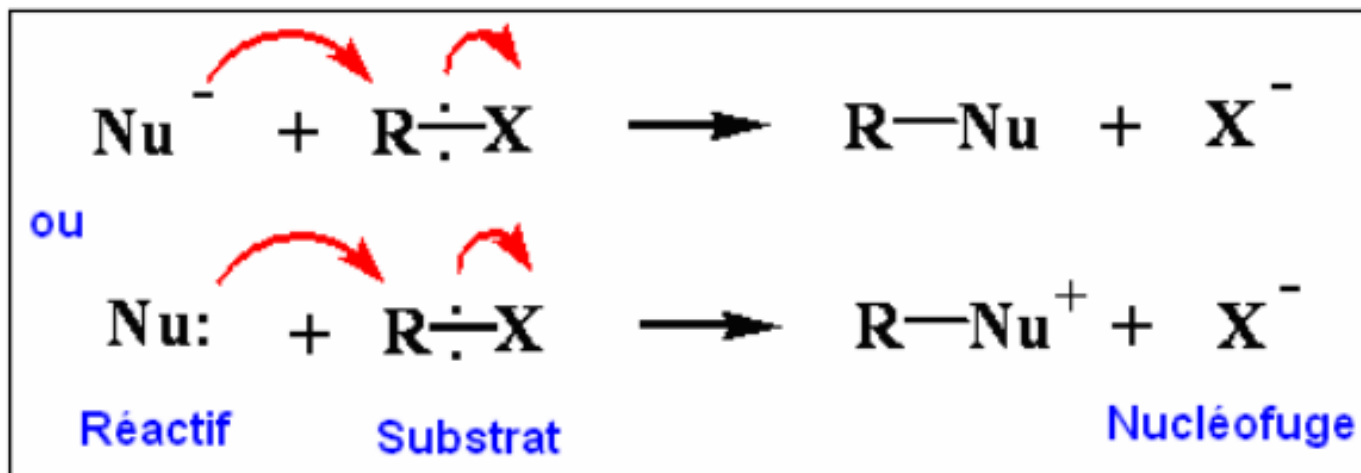
- **Le mécanisme réactionnel** est l'ensemble des étapes élémentaires qui se produisent lors de la transformation des réactifs en produits.
Nucléophiles : Réactif composé de charge négative (OH⁻, carbanion...) ou alors neutre et possédant des électrons facilement mobilisables (S, N...);
- il a une Affinité pour les sites électrodéficients (charge portée +);
- **Electrophiles**:
- Le réactif est composé de charge positive entière (carbocation) ou partielle (notion d'effet inductif).
- Il a une affinité pour les sites riches en électrons.
- **CARBANION ou CARBOCATION**
C'est un carbone engagé dans seulement dans trois liaisons.
 - possède une structure **plane**
 - son stabilité augmente avec la substitution



Réactions de Substitution Nucléophile

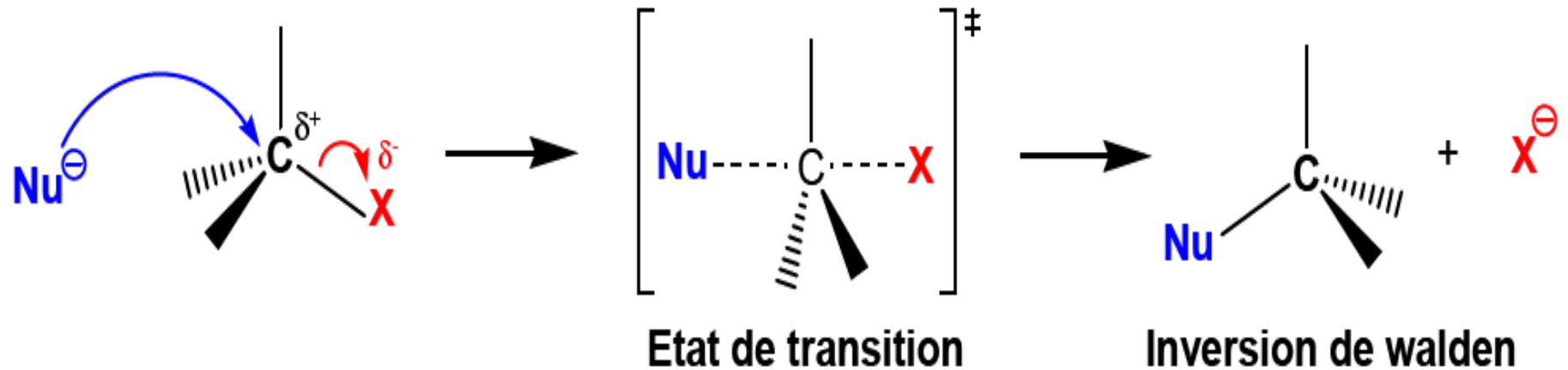
- I.1 Réactions de Substitution Nucléophile**

La substitution nucléophile résulte de l'attaque nucléophile (Nu) riche en électrons (molécule neutre ou anion) sur un substrat et du départ nucléofuge (X) d'un groupement **emportant un doublet d'électrons** :



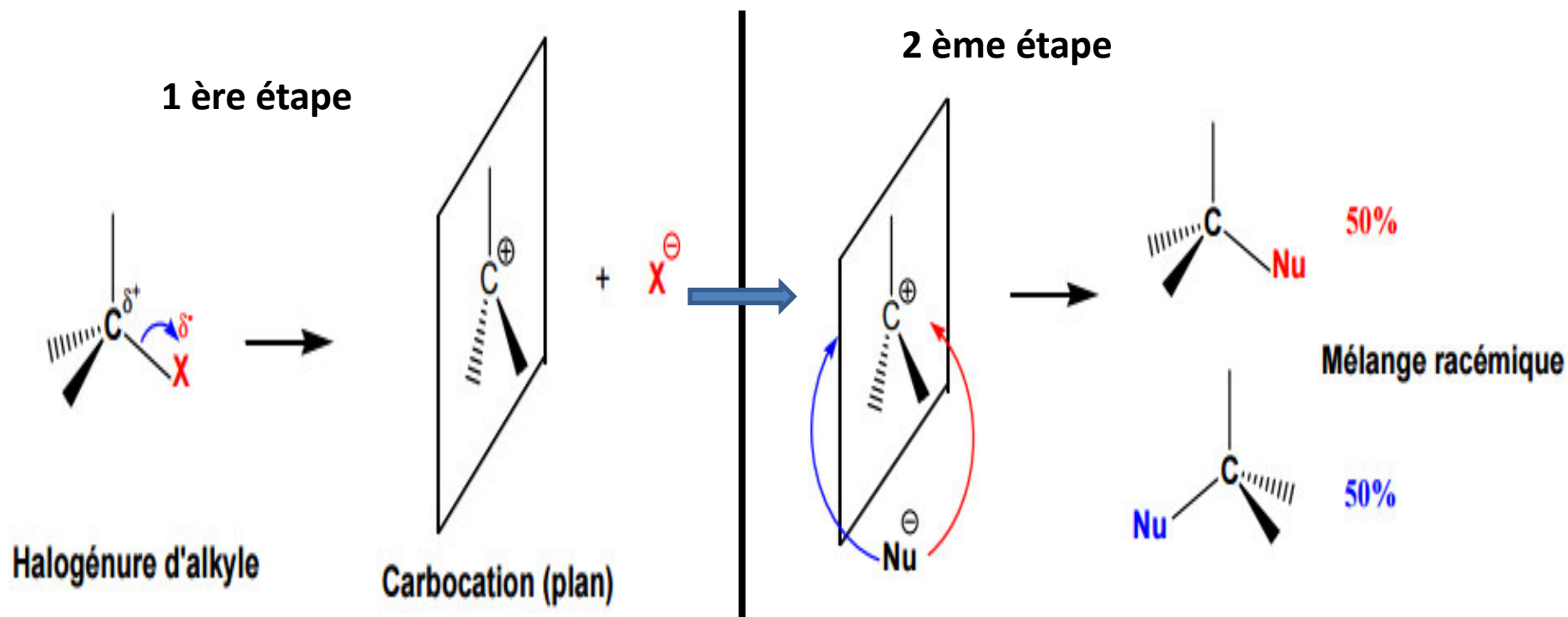
- Il existe deux mécanismes limites :
 - Les substitutions nucléophile d'ordre 1 (SN1)
 - Les substitutions nucléophile d'ordre 2 (SN2)

I.1.1. Substitution Nucléophile (SN2)



- **a) Mécanisme de la réaction:**
- la réaction (**SN2**) se fait en une seule étape.
- La rencontre du substrat et du réactif se fait simultanément
- le nucléophile (Nu) s'approche du carbone par le côté opposé au nucléofuge (X) (attaque dorsale).
- L'état de transition présente un carbone **penta-coordiné** (très instable), où la liaison $\text{C}-\text{X}$ commence à se rompre alors que la liaison $\text{Nu}-\text{C}$ commence à se former.
- **Vitesse de réaction :**
- La substitution nucléophile SN2 est dite d'ordre 2 car elle obéit à une loi de vitesse de second ordre : **$v = k [\text{R-X}] [\text{Nu}]$**

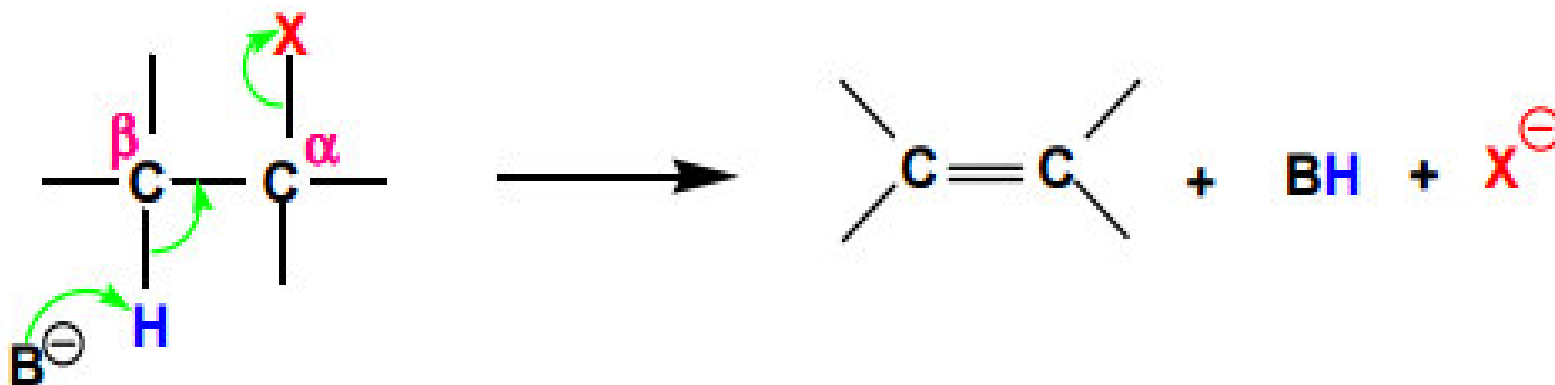
Substitution Nucléophile (SN1)



- **Mécanisme de la réaction:**
- Réaction se fait en deux étapes
- **1 ère étape (lente)** : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.
- **2 ème étape (rapide)** : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.
- **Vitesse de réaction** : La substitution nucléophile SN1 est dite d'ordre 1 car elle obéit à une loi de vitesse de premier ordre : $v = k [R-X]$.

Réactions d'Élimination

- **La Réaction d'élimination** (ou β -élimination) est une réaction qui transforme un alcane substitué en alcène.

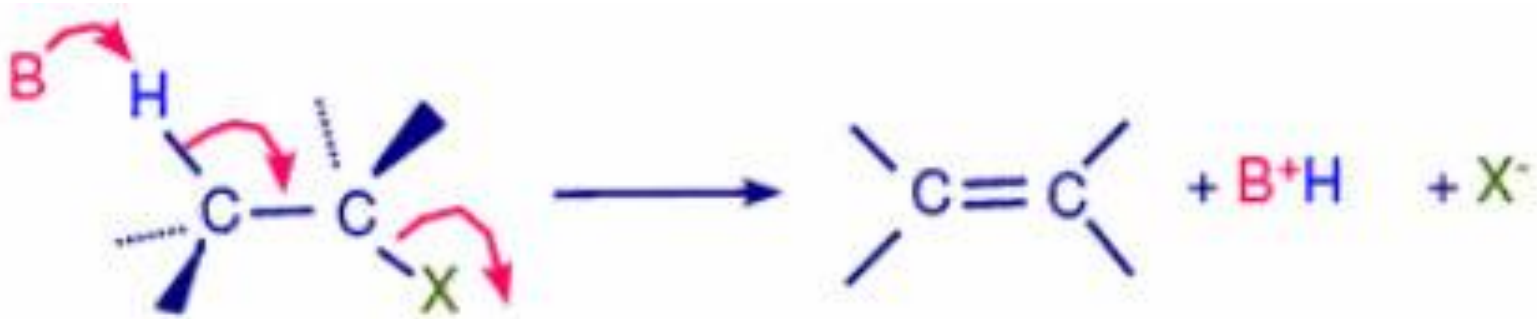


Il existe deux mécanismes limites :

- Réaction d'élimination E1
- Réaction d'élimination E2.

Elimination Bimoléculaire (E2)

- Mécanisme de la réaction :



L'attaque de la base et la rupture des liaisons C-X et C-H se font **simultanément** : la base attaque la liaison C-H qui s'affaiblit, pendant que la liaison C-X se polarise.

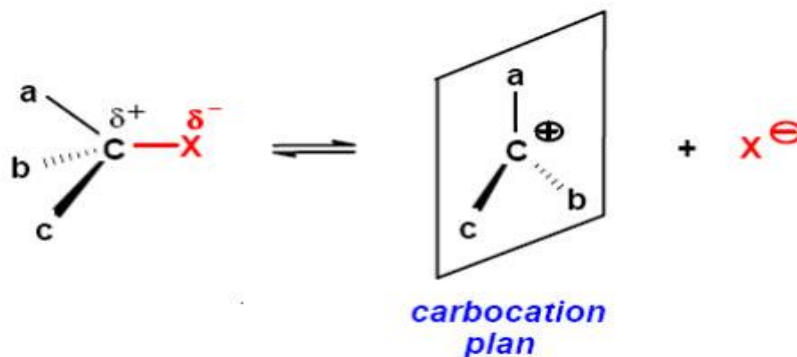
Vitesse de réaction :

Il obéit à une loi de vitesse de second ordre : $v = k [R-X] [Nu]$

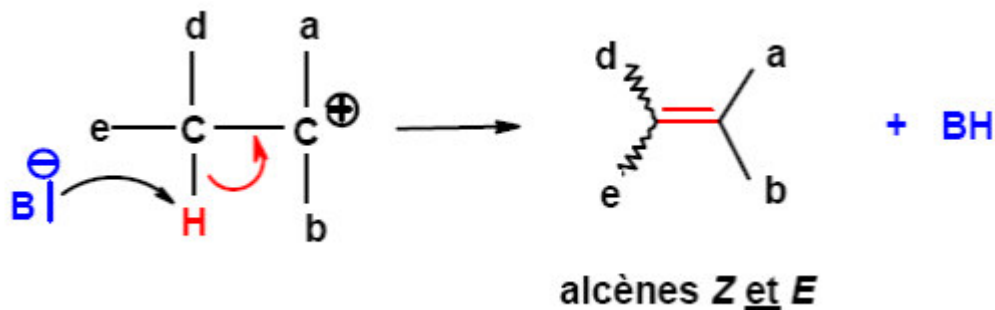
Elimination Unimoléculaire (E1)

Mécanisme de la réaction : la réaction se fait en deux étapes :

La 1 ère étape (lente) : la liaison C-X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



La 2 ème étape (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C-X, pour conduire à un alcène :



Vitesse de réaction : La réaction est dite d'ordre 1: $v = k [R-X]$