

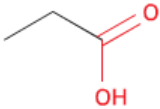
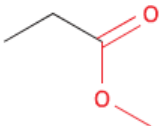
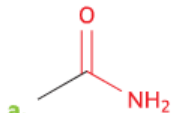
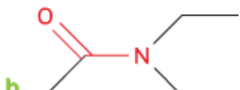
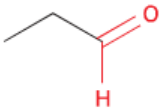
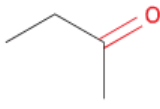
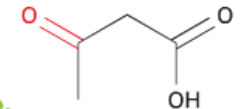
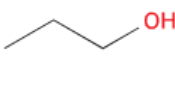
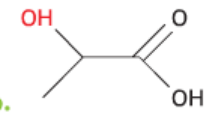

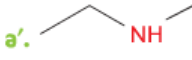
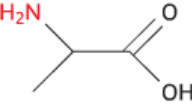
Transformations en chimie organique

La chimie organique est l'étude des molécules organiques et de leurs transformations au cours des réactions chimiques. Cette étude peut être menée à l'échelle macroscopique, en observant les réactifs et les produits d'une réaction ; une compréhension plus approfondie des transformations peut être obtenue en étudiant le déroulement microscopique par le prisme de la modélisation des mouvements de doublets d'électrons...

1 - Aspect macroscopique

1.1 - Groupes caractéristiques

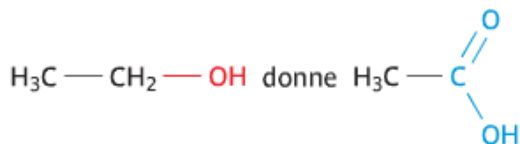
Les propriétés des composés organiques (réactivité, solubilité...) sont dues, entre autres, à la présence de groupes d'atomes appelés groupes caractéristiques. Leur identification permet de classer les molécules en familles chimiques aux propriétés similaires.

Fonction	Formule topologique	Nomenclature
Acide carboxylique		Acide propanoïque
Ester		Propanoate de méthyle
Amide	 	a. Éthanamide b. N-méthyl, N-éthyléthanimide
Aldéhyde		Propanal
Cétone	 	a. Butan-2-one (le groupe C=O est prioritaire ou seul) b. Acide 3-oxobutanoïque ou Acide 3-cétobutanoïque (le groupe C=O est secondaire)
Alcool	 	a. Propan-1-ol (le groupe —OH est prioritaire) b. Acide 2-hydroxypropanoïque (le groupe —OH est secondaire)
Amine	  	a. Éthanimine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) a'. N-méthyléthanimine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) b. Acide 2-amino-3-hydroxypropanoïque (le groupe —NH ₂ est secondaire)

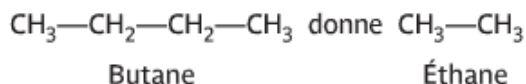
1.2 – Modification au cours d'une transformation en chimie organique

L'analyse des noms des réactifs et des produits d'une réaction permet de déterminer le type de modification mis en jeu.

Lors de la réaction chimique, la transformation d'une molécule peut concerner ses groupes caractéristiques, sa chaîne carbonée ou encore les deux à la fois.



Oxydation d'un alcool en acide carboxylique : il s'agit d'une **modification de groupe**.



Craquage du butane utilisé dans la chimie du pétrole : il s'agit d'une **modification de chaîne**.

Quelques exemples

1. Oxydation des alcools (1^{ère} S)

- Pour oxyder complètement un alcool, on le brûle à l'aide d'une flamme (combustion) : il se forme alors du dioxyde de carbone CO_2 et de l'eau H_2O .

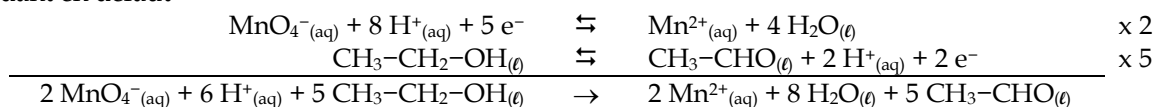
Exemple : combustion de l'éthanol

- complète : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)} + 3 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
- incomplète : $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(\ell)} + 2 \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{CO}_{(\text{g})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

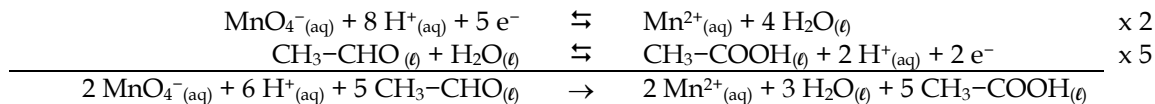
- L'oxydation *ménagée* d'un alcool modifie uniquement le groupe caractéristique hydroxyle de l'alcool. Un oxydant de choix est l'ion permanganate MnO_4^- en milieu acide (acide sulfurique).
 - L'oxydation ménagée d'un alcool primaire donne un aldéhyde, et un acide carboxylique si l'oxydant est en excès.
 - L'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une cétone.
 - Un alcool tertiaire ne s'oxyde pas.

Exemple : oxydation ménagée de l'éthanol

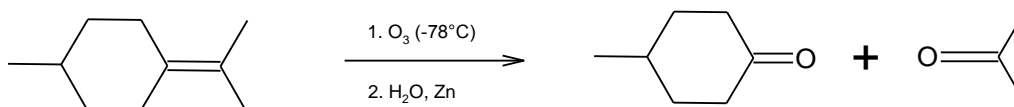
Oxydant en défaut



Oxydant en excès



2. L'ozonolyse est une réaction d'oxydation où l'ozone (O_3) réagit avec une double liaison $\text{C}=\text{C}$.



1.3 – Catégories de réactions

A partir du XIX^{ème} siècle, les chimistes organiciens ont développé un large éventail de réactions qui peuvent être classées selon le type de transformation que subit la molécule. Trois catégories de réactions peuvent être dégagées.

1.3.1 - Substitution

Une substitution est une réaction chimique au cours de laquelle un groupe d'atomes (groupe sortant) est remplacé par un autre (groupe entrant).

Au cours de la réaction de substitution suivante, la rupture de la liaison C-Cl permet le départ du groupe sortant Cl⁻; la formation de la liaison C-OH permet quant à elle l'arrivée du groupe entrant HO⁻.

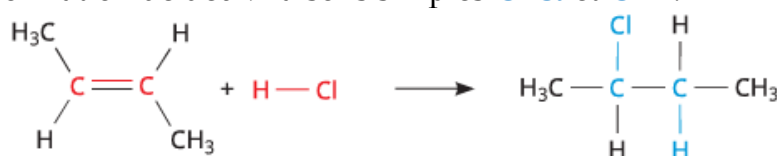


Les dérivés halogénés constituent des substituants de choix. Ils sont utilisés, par exemple, pour substituer les alcools.

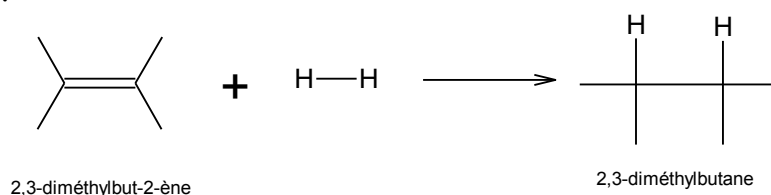
1.3.2 - Addition

Une addition est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes viennent se fixer sur les atomes initialement liés par une double ou triple liaison sans départ d'autres groupes d'atomes.

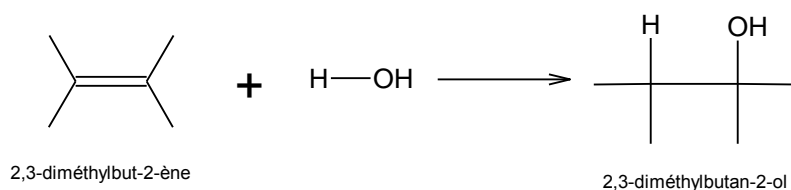
Au cours de l'addition ci-dessous, il y a rupture d'une liaison double C=C et d'une liaison H-Cl. Il y a également formation de deux liaisons simples C-Cl et C-H.



Exemple : l'hydrogénation d'un alcène est une addition de dihydrogène qui permet l'obtention de composés saturés.



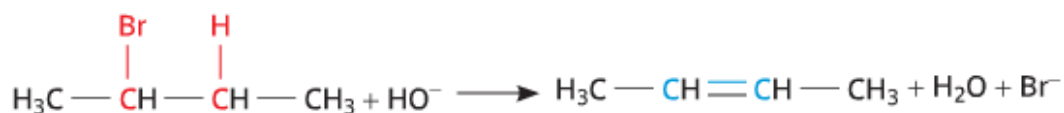
Exemple : l'hydratation d'un alcène est une addition d'eau conduisant à la formation d'un alcool.



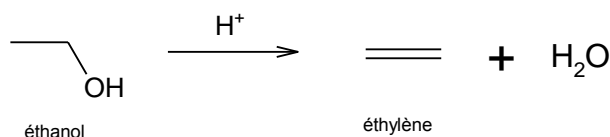
1.3.2 - Elimination

Une élimination est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes portés par des atomes voisins sont retirés d'une molécule sans arrivée d'autres groupes d'atomes. Il se forme alors une liaison multiple.

Au cours de la réaction ci-dessous, les deux liaisons simples C-Br et C-H sont rompues et une liaison double C=C est formée.

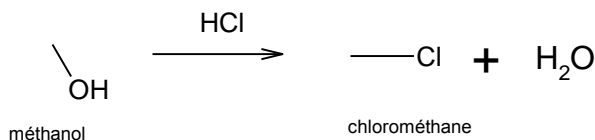


Exemple : La déshydratation des alcools est un exemple d'élimination (d'eau) : on peut ainsi obtenir l'éthylène à partir de l'éthanol.

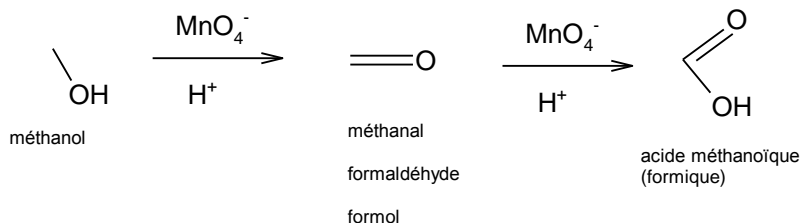


A partir du méthanol CH₃OH,

- Le chlorure d'hydrogène permet la production de chlorométhane, utilisé comme intermédiaire de synthèse ou comme solvant.



- L'oxydation ménagée conduit au méthanal (formol) utilisé dans les résines, colles, mousses synthétiques et produits cosmétiques, ou bien à l'acide méthanoïque, utilisé comme conservateur.



2 - Aspect microscopique

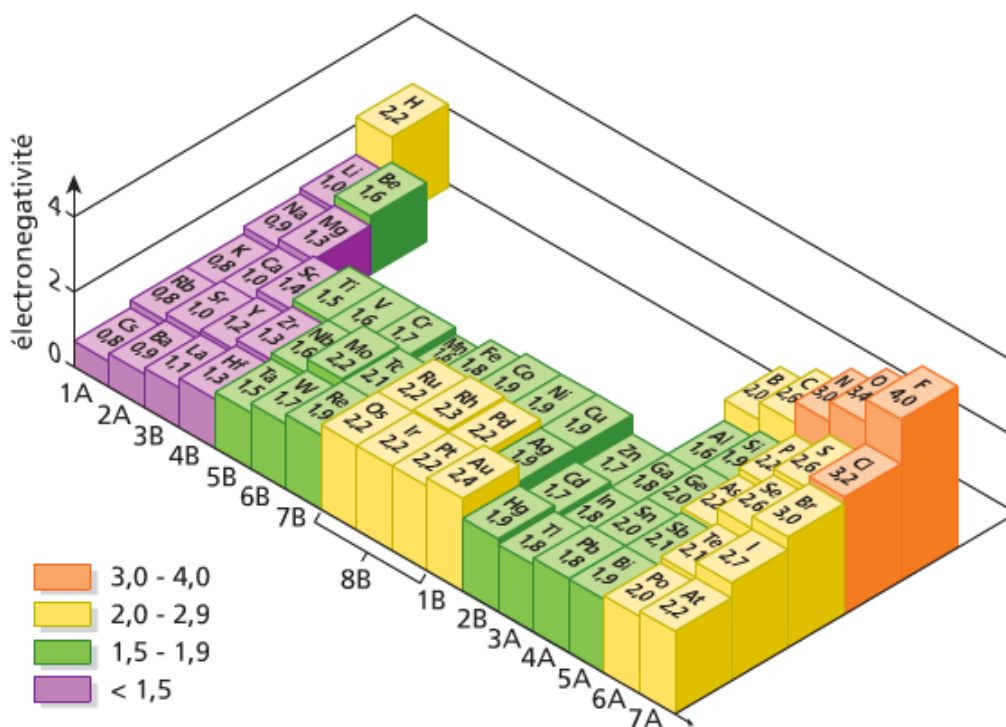
Pour comprendre et modéliser les réactions, le chimiste organicien décompose les bilans macroscopiques tels que ceux vus ci-dessus dans le cas des addition, substitution et élimination en étapes. Chaque étape décrit le déplacement d'électrons et d'atomes provoquant la formation ou la rupture de liaisons. L'ensemble de ces étapes s'appelle un mécanisme réactionnel.

2.1 - Polarisation des liaisons

Une liaison covalente simple est une mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes. Au sein de cette liaison, les deux électrons sont attirés vers l'atome le plus électronégatif et ne sont pas à équidistance des deux atomes. L'atome le plus électronégatif possède un excès d'électrons, représenté par une charge partielle négative δ^- . A l'inverse, l'atome le moins électronégatif présente un défaut d'électrons représenté par une charge partielle positive δ^+ . La liaison est alors dite polarisée.

	Position des atomes et des électrons de la liaison	Notation
Dihydrogène	H •• H	H—H
Chlorure d'hydrogène	H •• Cl	δ^+ H—Cl δ^-

La polarité d'une liaison se déduit des électronégativités des atomes impliqués. Nous considérerons que la liaison C-H n'est pas polarisée ; à l'inverse, les liaisons δ^+ C-O δ^- et δ^+ H-O δ^- le sont fortement.



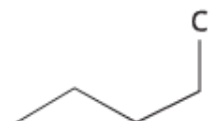
2.2 – Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons

De nombreuses réactions s'expliquent par des interactions entre des sites donneurs et des sites accepteurs de doublet d'électrons.

- Un site **accepteur** de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons, c'est-à-dire une charge positive partielle δ^+ ou une charge positive entière +.
- Un site **donneur** de doublet d'électrons est, suivant les cas,
 - un atome présentant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge négative partielle δ^- ou une charge négative entière -
 - une liaison multiple
 - un atome portant un doublet non liant

Par exemple, l'ion H^+ est un site accepteur de doublet d'électrons, tandis que l'ion I^- est un site donneur de doublet d'électrons.

Exercice : identifier les sites accepteur et donneur de doublet d'électrons de la molécule de 1-chlorobutane.



Réponse : $\delta^+C-C\delta^-$.

2.3 - Représentation du mouvement d'un doublet d'électrons

Au cours d'une étape d'un mécanisme réactionnel, les mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques sont représentés par des flèches courbes.

Lors de la formation d'une liaison covalente, les électrons vont du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant du site donneur vers le site accepteur.

Lors de la rupture d'une liaison covalente, les électrons de la liaison rompue vont vers l'atome le plus électronégatif. Ce mouvement se représente à l'aide d'une flèche courbe allant de la liaison à rompre vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple : comment expliquer la formation de liaisons au cours de l'addition du bromure d'hydrogène sur un alcène ?

1. Identifier les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons.

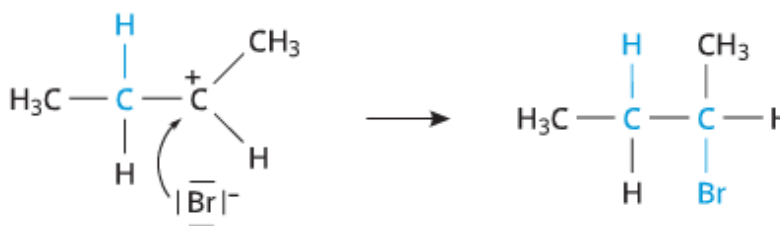
La double liaison et le brome sont des sites donneurs ; l'hydrogène (du bromure d'hydrogène) est un site accepteur.

2. Repérer les combinaisons possibles et proposer un mécanisme.

Dans une première étape, les électrons vont du site donneur « double liaison » au site accepteur « hydrogène ».

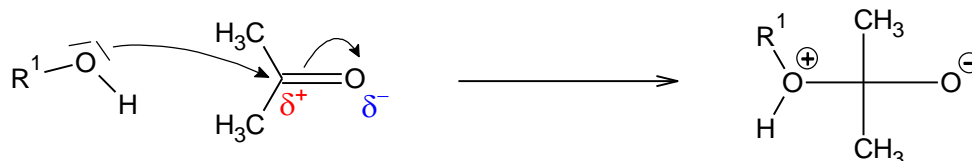


Dans une seconde étape, le nouveau site accepteur « carbone » peut recevoir les électrons du site donneur « brome ».

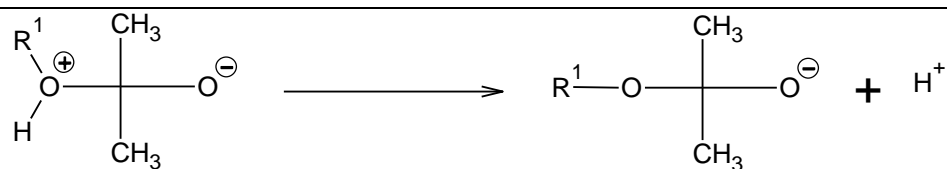


Exemple : attaque nucléophile d'un alcool

Un doublet non liant est un site donneur : celui de l'alcool va attaquer le carbone de la cétone (déficient en électrons car moins électronégatif que l'oxygène, donc porteur d'une charge fictive δ^+).



Une deuxième étape est alors le détachement de l'hydrogène puisque l'atome d'oxygène a une liaison « en trop » : le doublet de la liaison rompue devient doublet non liant sur l'oxygène, alors que l'hydrogène perd son électron et devient H^+ .

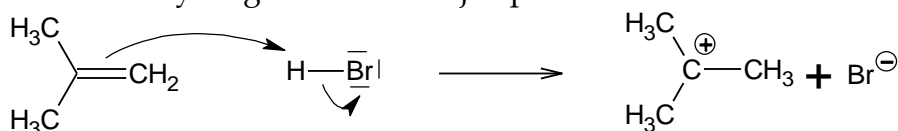


La troisième étape peut être l'attaque du cation (site accepteur) par un doublet du deuxième oxygène porteur d'une charge négative.

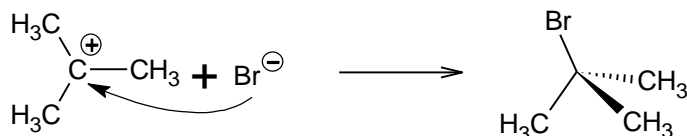


Exemple : mécanisme d'addition en deux étapes

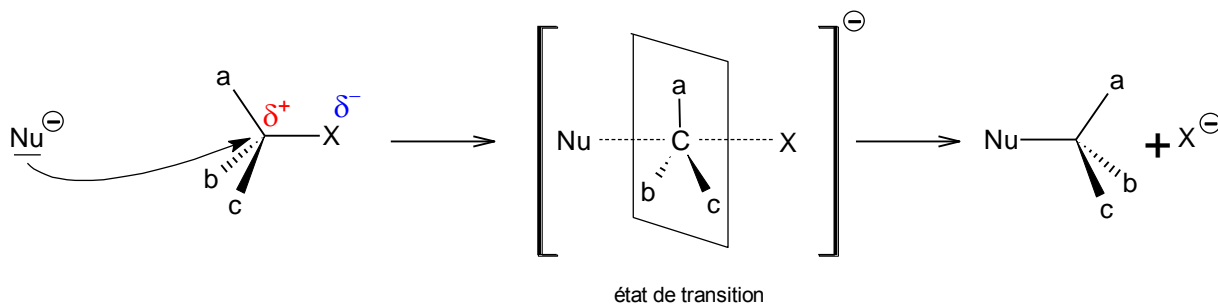
Lors de la première étape, la double liaison est un site donneur. De plus, l'atome de brome est bien plus électronégatif que l'hydrogène : la molécule HBr est polaire et la charge δ^+ est portée par l'atome H. On a alors une attaque nucléophile d'un doublet d'électrons sur H, ce qui repousse le doublet liant l'hydrogène au brome jusqu'à la formation de l'ion bromure Br^- .



L'ion bromure Br^- est porteur d'une charge négative réelle : il va attaquer le site positif proche et créer la liaison C-Br.



Exemple : mécanisme de substitution en une seule étape



Lors de cette réaction dite $\text{S}_{\text{N}}2$, une molécule ou un ion nucléophile (anion ou centre portant la charge fictive δ^- ou atome possédant un doublet non liant) va attaquer un carbone déficitaire en électrons (δ^+) : le doublet liant ce carbone déficitaire à l'élément X est repoussé sur ce dernier jusqu'à la rupture totale de cette liaison. Notez l'inversion (dite de Walden) de la configuration de la molécule...

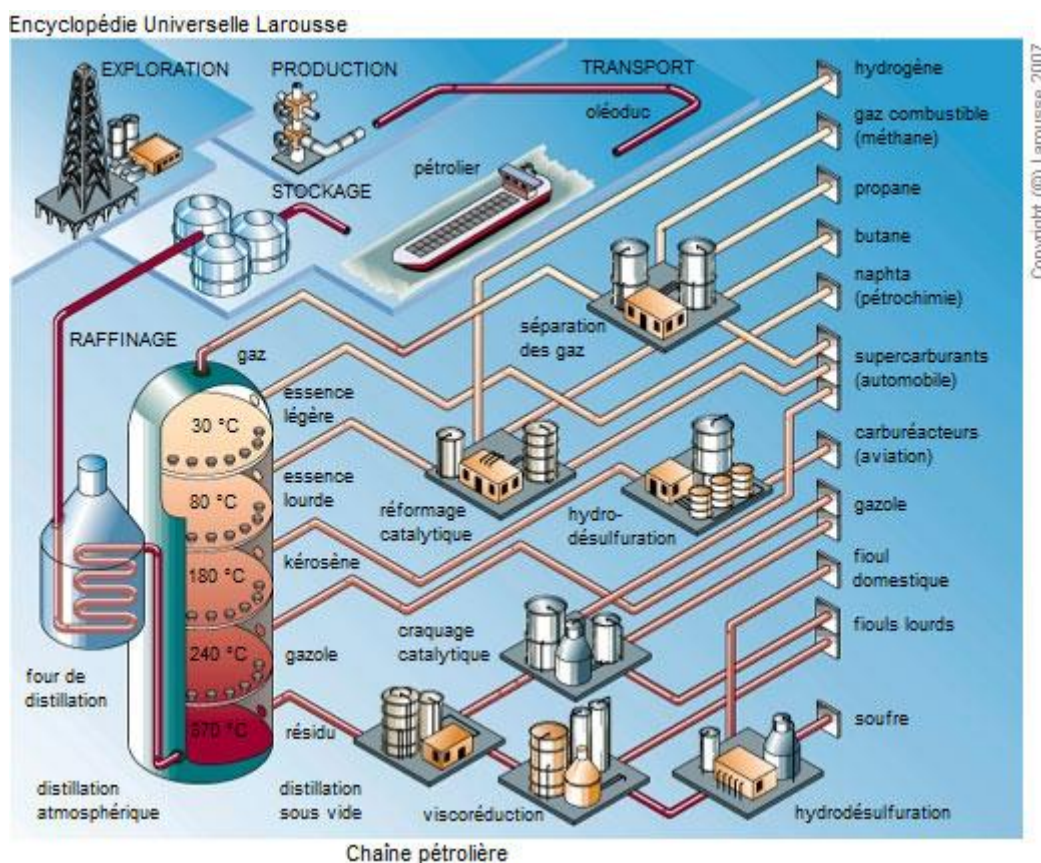
Réactions de craquage Modifications du squelette carboné

De nombreux produits courants utilisés en chimie organique sont des dérivés des alcènes simples : c'est le cas des matières plastiques, par exemple. Ces alcènes peuvent être obtenus à partir du pétrole par craquage catalytique et par vapocraquage.

Le **craquage catalytique** consiste à transformer un mélange d'hydrocarbures saturés en hydrocarbures plus légers. L'opération est effectuée vers 440°C et sous pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de températures élevées et de catalyseurs.

Les réactions impliquées sont complexes : de longues molécules se décomposent en fragments qui peuvent à leur tour être modifiés ou se combiner entre eux.

Le craquage a acquis une grande importance dans l'industrie de raffinage du pétrole : c'est un moyen d'augmenter la production d'essence au prix des produits plus lourds et de moindre valeur, comme le kérosène ou le fioul.



Le **vapocraquage** est un craquage sans catalyseur, en présence d'eau, à une température de l'ordre de 800°C et sous 1 bar. Le vapocraquage conduit toujours à un mélange de produits que l'on sépare par distillation fractionnée.

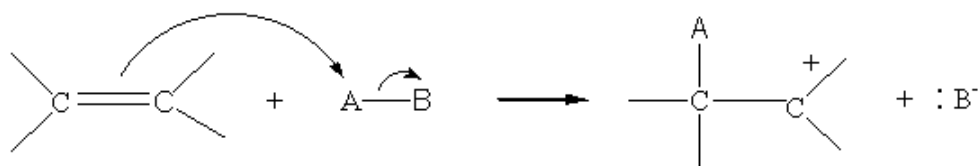
Mécanismes génériques

Ces mécanismes ne sont pas à connaître en Terminale S !

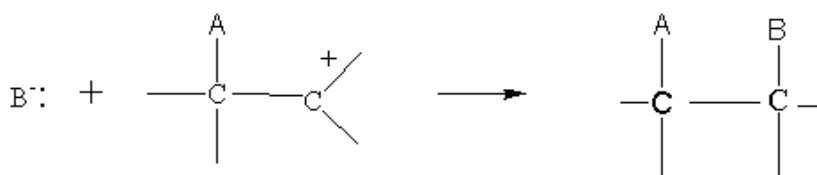
1 – Réactions d'addition

1.1 – Addition électrophile sur les alcènes

Etape 1

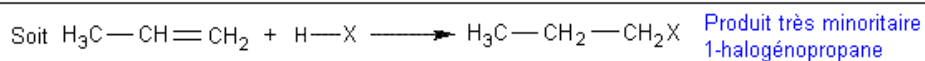
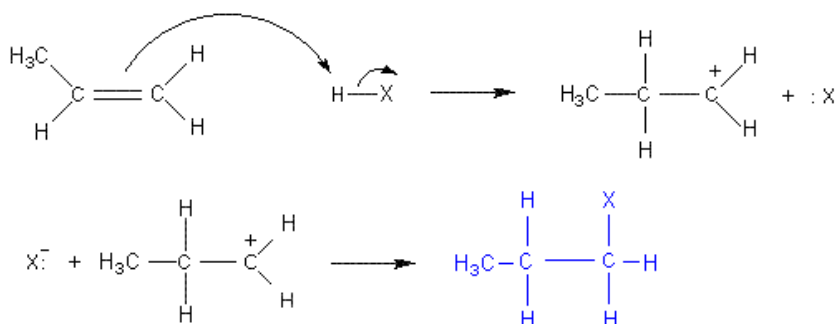


Etape 2

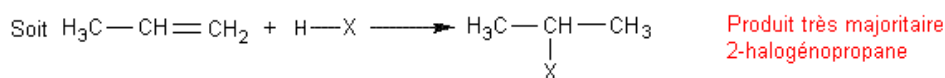
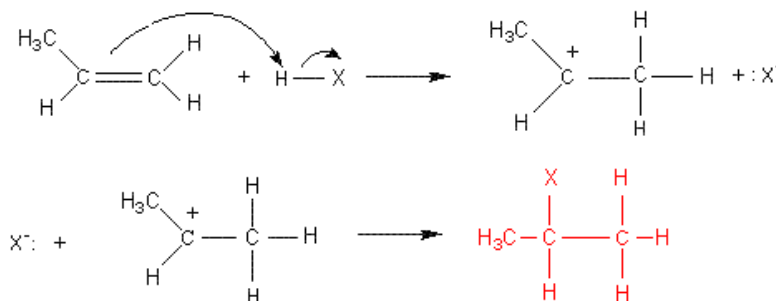


Exemple 1

Si l'environnement de la double liaison n'est pas symétrique, il y a deux possibilités d'addition.



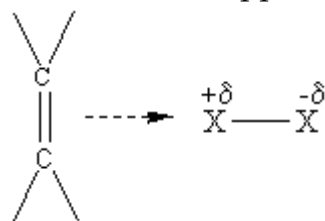
ou bien



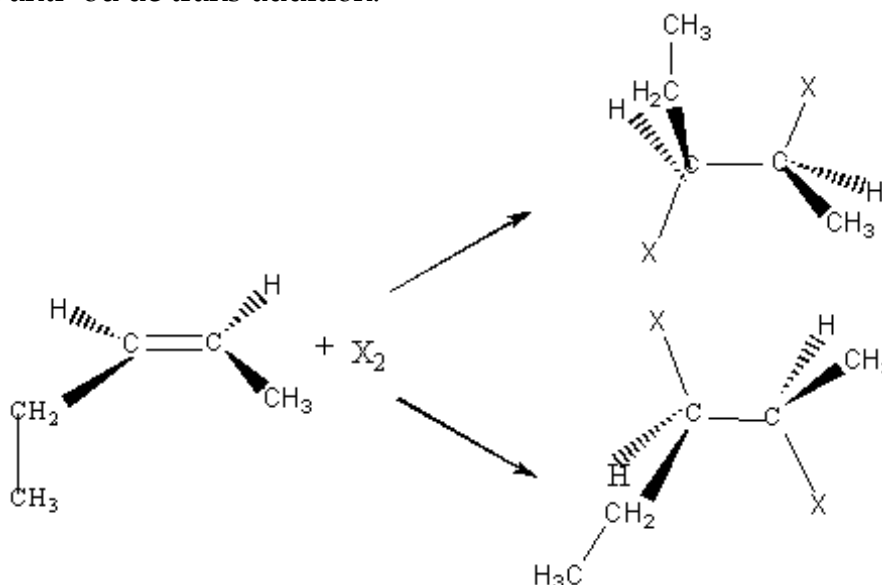
Cette addition est régiosélective ; elle se fait préférentiellement avec fixation de H sur le carbone le moins substitué (règle empirique dite de Markovnikov).

Exemple 2

Avec un dihalogène, la polarisabilité de la molécule apparaît à l'approche de la double liaison.



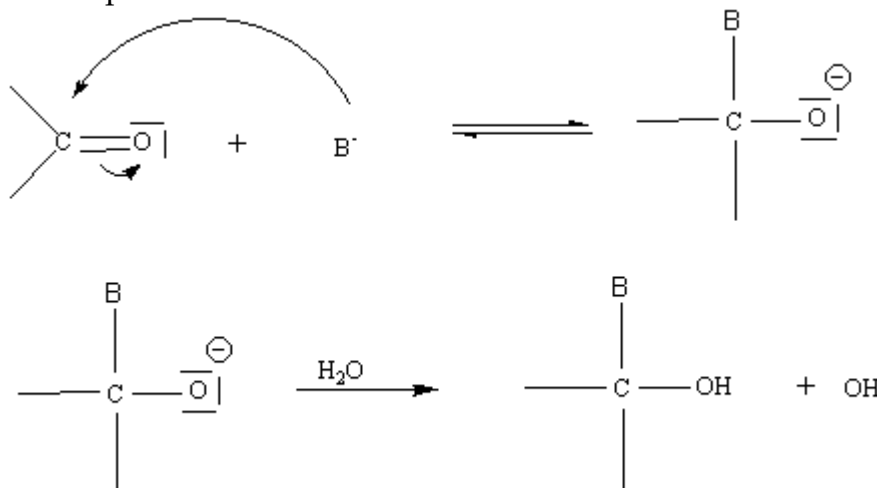
On parle alors d'anti- ou de trans-addition.



Chaque X s'est fixé de part et d'autre du plan initial (double liaison).

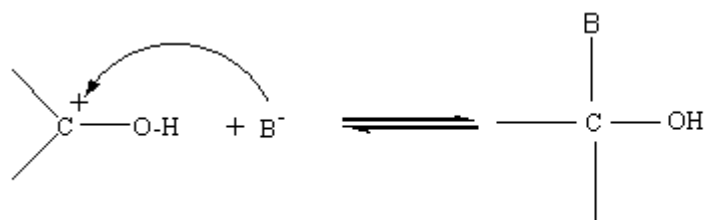
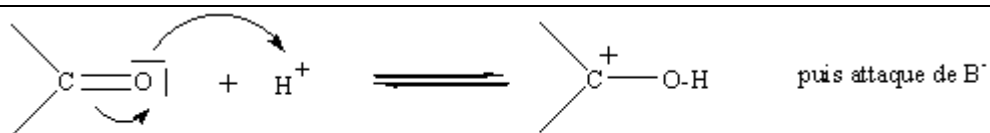
1.2 – Addition nucléophile sur les carbonyles

L'électronégativité de O est supérieure à celle de C : le carbone de C=O est δ^+ . Un réactif nucléophile (B^-) va attaquer le carbone.

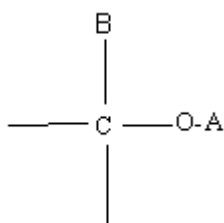


L'étape d'attaque nucléophile est la plus lente des deux.

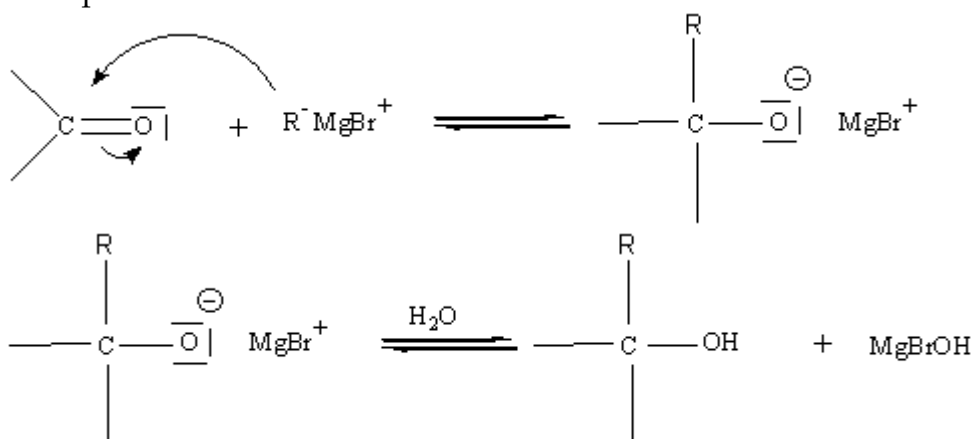
En milieu acide, la protonation de l'oxygène va rendre le carbone plus positif et favoriser l'attaque nucléophile.



Souvent, avant l'action de l'eau, il y a fixation du cation A⁺ du réactif A-B ayant donné le nucléophile B⁻ pour donner



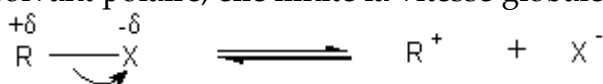
Exemple



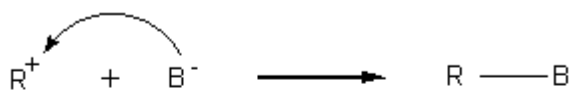
2 – Réactions de substitution

2.1 – Substitutions nucléophiles monomoléculaires SN1 (sur halogénoalcanes)

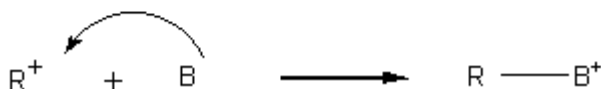
Etape 1 : favorisée par un solvant polaire, elle limite la vitesse globale de réaction.



Etape 2

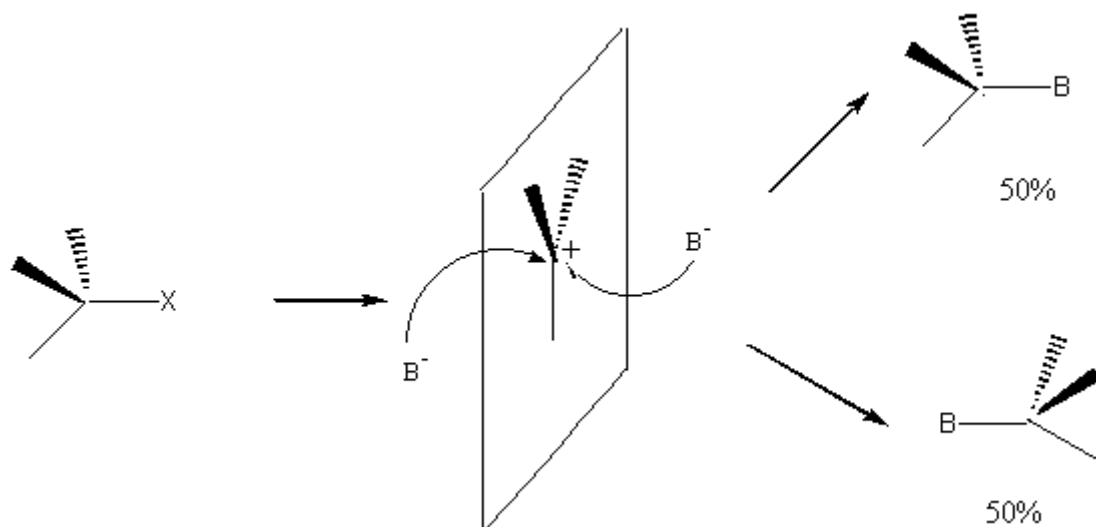


ou

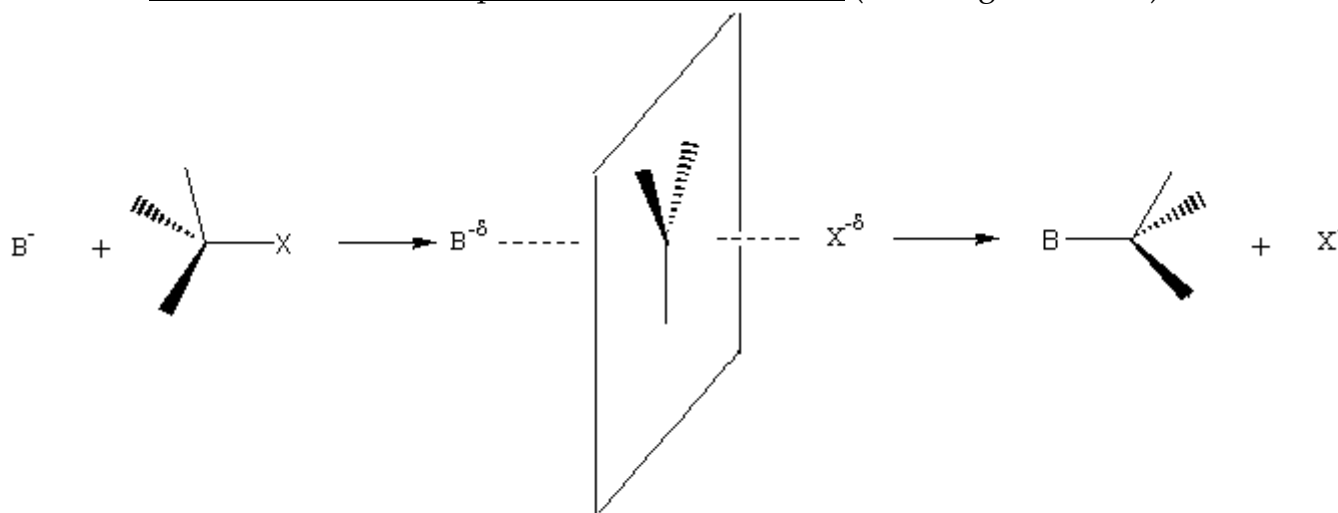


Le carbocation formé à la première étape est d'autant plus stable que le carbone correspondant est substitué. La loi de vitesse est d'ordre 1 : $v = k [RX]$; la vitesse de substitution varie, du plus rapide au moins rapide : $R_3CX > R_2CHX > RCH_2X > CH_3X$.

Le carbocation formé étant plan, l'attaque du réactif nucléophile peut avoir lieu des deux côtés du plan ; si le carbone est asymétrique, on aura formation de 2 énantiomères en quantité égale (mélange racémique).



2.2 – Substitutions nucléophiles bimoléculaires SN2 (sur halogénoalcanes)



mécanisme concerté
(état de transition non isolable)

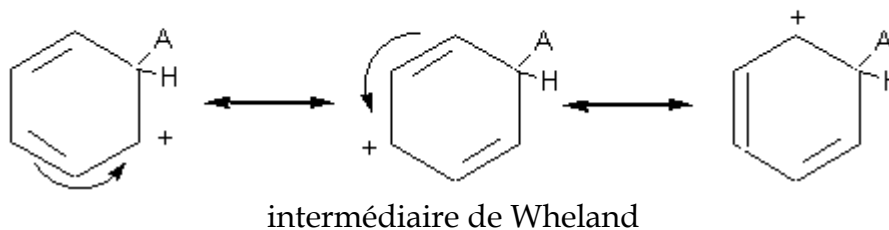
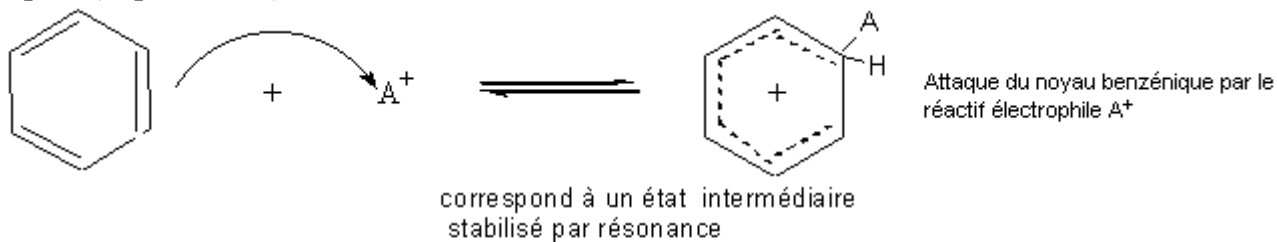
La vitesse de réaction est d'autant plus rapide que le composé est moins substitué. Du plus rapide au moins rapide, $CH_3X > RCH_2X > R_2CHX > R_3CX$. La loi de vitesse est d'ordre 2 : $v = k [RX] [B^-]$.

Si le carbone est asymétrique, la réaction conduit à une inversion de configuration dite de Walden.

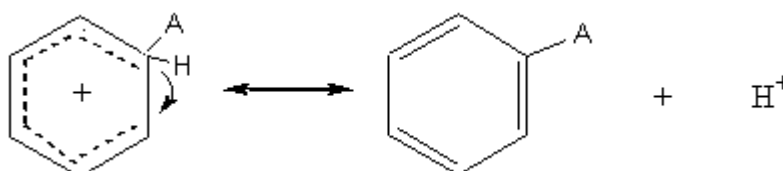
2.3 – Substitutions électrophiles

Ces réactions sont fréquentes sur les composés aromatiques.

Etape 1 (la plus lente)

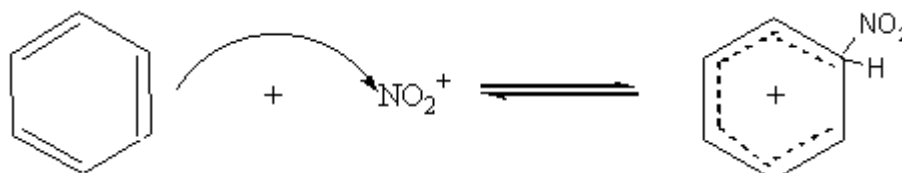


Etape 2

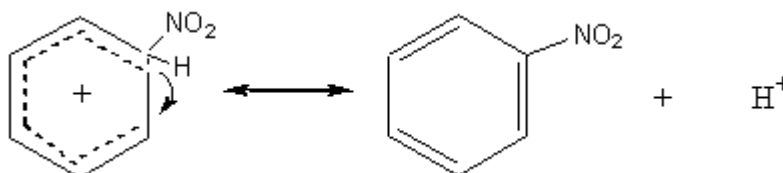


Prenons l'exemple de la nitration du benzène.

1^{ère} étape

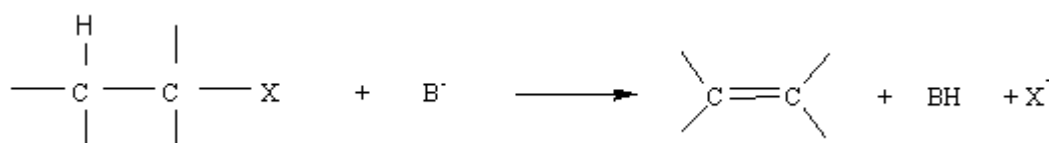


2^{ème} étape

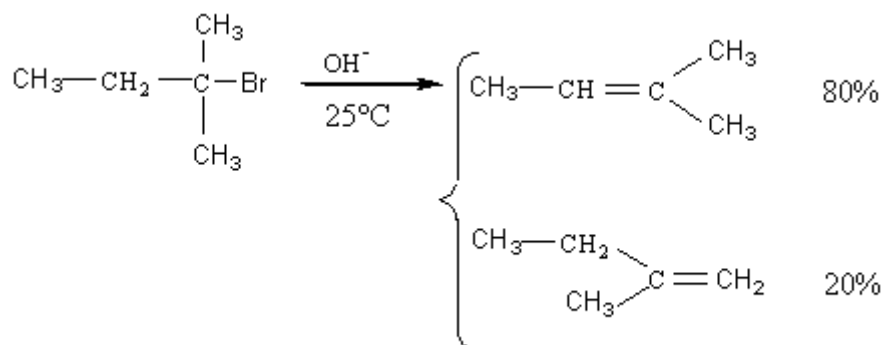


3 – Réactions d'élimination

Les réactions d'élimination donnent assez souvent des réactions d'élimination. Par exemple,



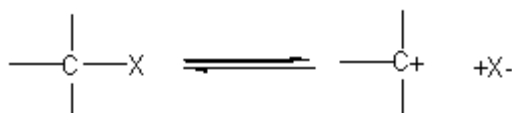
Cette réaction est régiosélective : si la double liaison peut se former avec 2 carbones adjacents qui portent un H, elle se forme de préférence avec celui qui est le plus substitué (règle empirique dite de Zaitsev).



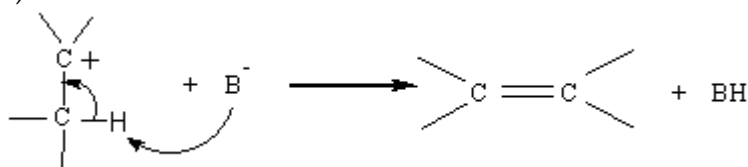
3.1 – Eliminations monomoléculaires E1

Ces réactions sont favorisées avec des carbones III (carbocations plus stables), avec des bases faibles et des solvants protiques. La loi de vitesse est d'ordre 1 : $v = k [\text{RX}]$

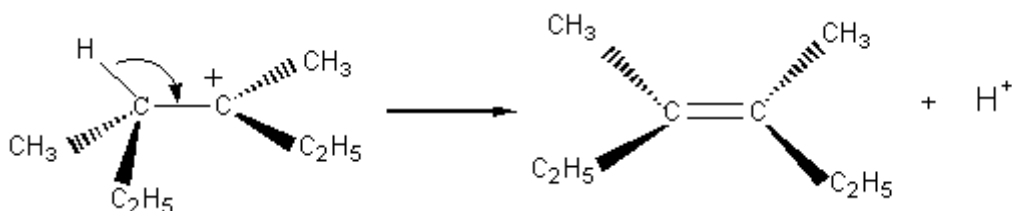
Etape 1



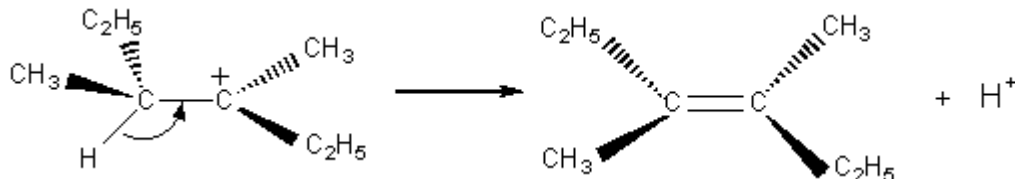
Etape 2 (la plus rapide)



Pour un isomère Z

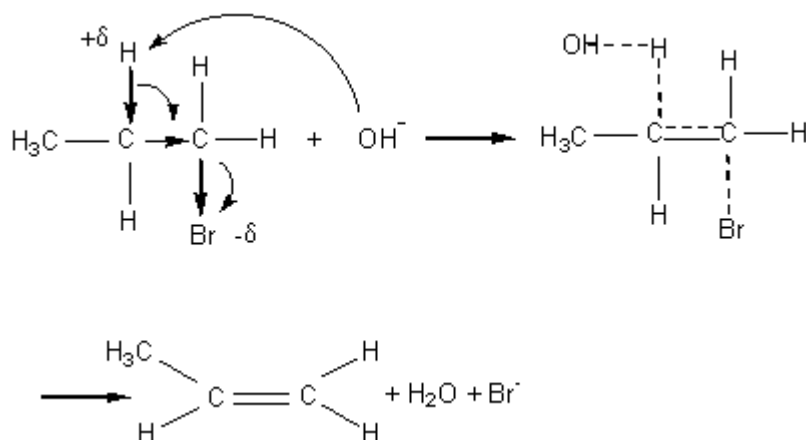


Pour un isomère E

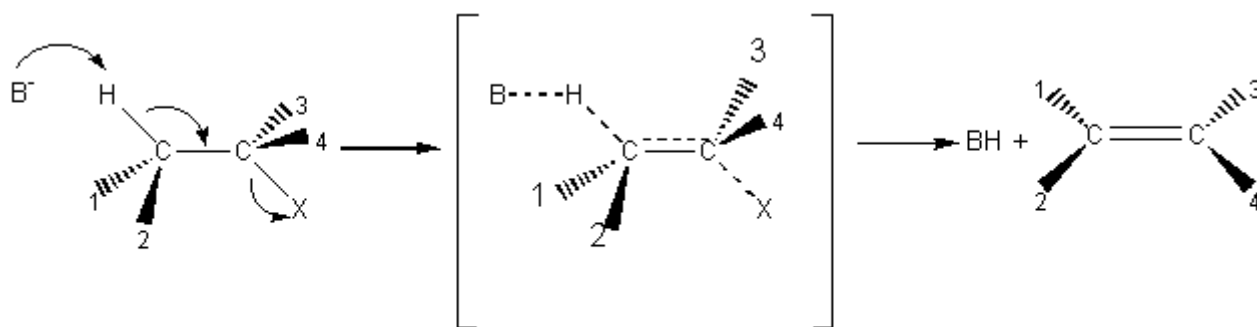


3.2 – Eliminations bimoléculaires E2

Ces réactions sont favorisées avec des carbones I, avec des bases fortes et des solvants aprotiques. Ici, la loi de vitesse est d'ordre 2 : $v = k [RX] [B^-]$



On parle d'anti-élimination ou de trans-élimination :



H et X sont opposés on dit anti intermédiaire non isolable

Si les deux carbones sont asymétriques, on obtient un seul isomère Z ou E, et non un mélange comme dans le mécanisme E1.