

Licence L2- Sciences de la Vie et de la Terre

2015-2016

Cours de Chimie Organique 1

(UE 2)

Site web: annales & corrigés 2001-15 + exercices supplémentaires

<http://licprobpl.u-bourgogne.fr/>

Pr. Sylvain Jugué
Université de Bourgogne
ICMUB -[StéréochIM](#)- 9 av. A. Savary- B221
BP 47870 - 21078 Dijon Cedex
T: 33 (0)3 80 39 61 13; F: 33 (0)3 80 39 61 17
e-mail: sylvain.juge@u-bourgogne.fr

StéréochIM group:
<http://www.icmub.fr/337-equipe-stereochim>

Ouvrages recommandés

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E

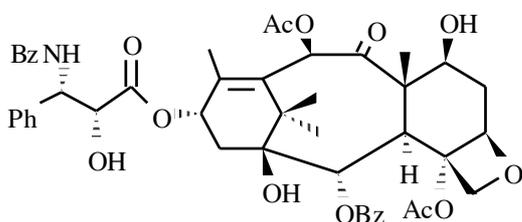
Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

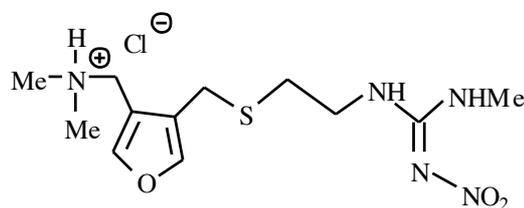
Chimie organique (cours) - (exercices)

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U et 547/1075D

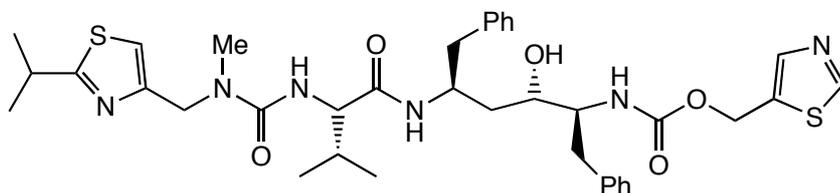
Structure de quelques composés d'intérêt économique



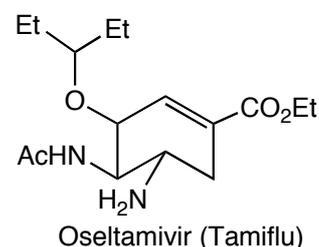
Taxol (antitumoral)



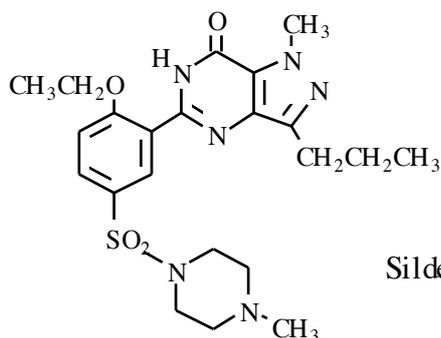
Ranétidine (antiulcéreux)



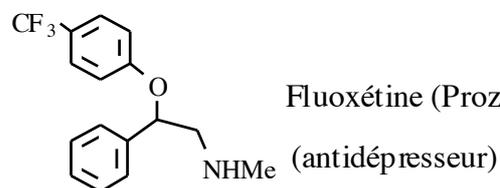
Ritonavir (antiprotéase VIH)



Oseltamivir (Tamiflu)

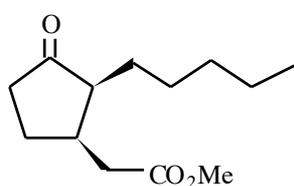


Sildenafil (Viagra)



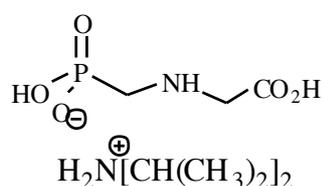
Fluoxétine (Prozac)

(antidépresseur)



Hédione

Eau Sauvage 2%
Diorella 8%; *First* 20%



Glyphosinate
(Roundup)

I) STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ATOMES:

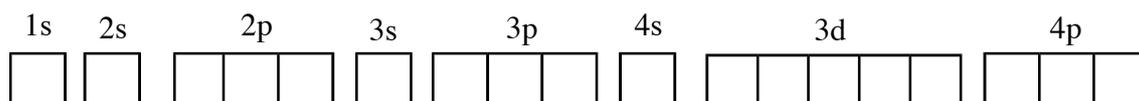
1) Structure électronique de l'atome: organisation en couches et sous couches

n: nombre quantique principal: $n= 1, 2, 3, 4..$

l: nombre quantique secondaire: $l= 0, 1, 2, 3, 4....n-1$

m: nombre quantique magnétique: $m= -l, -l+1.....-1, 0, 1, ...l+1$

s: nombre de spin + ou $-1/2$



Règle de Pauli: Une orbitale peut contenir au maximum 2 électrons, ces électrons étant de spin opposés

Règle de Hund: Si deux ou plusieurs orbitales de même énergie sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'entre elles et présentent des spins parallèles.

2) Configuration et structure électronique de quelques éléments:

Carbone: $^{12}_6\text{C}$

$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2$



Azote: $^{14}_7\text{N}$

$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^3$



Oxygène: $^{16}_8\text{O}$

$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^4$



Phosphore: $^{31}_{15}\text{P}$

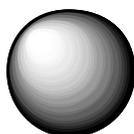
$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^3$



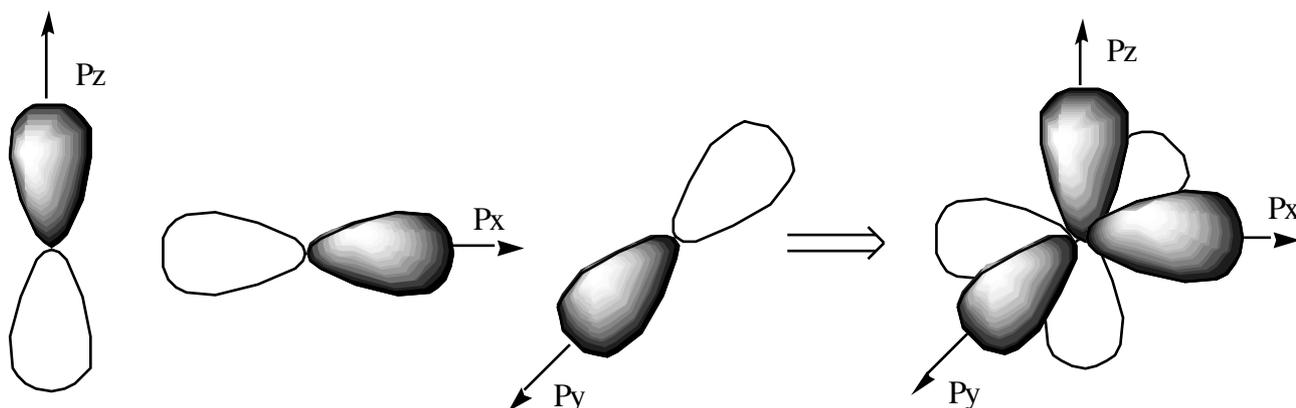
3) Forme des orbitales atomiques:

$l= 0$ (sous couche s) (exemples: 1s, 2s, 3s...)

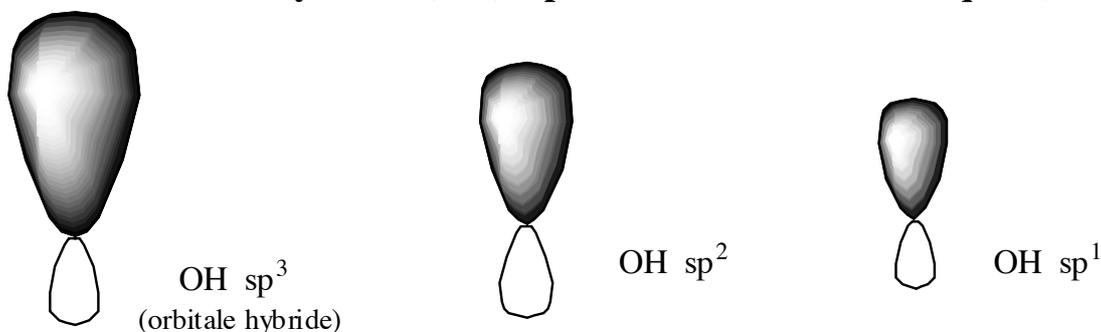
$m= 0$



$l = 1$ (sous couches p) (exemples: 2p, 3p, 4p...)
 $m = -1$ (orbitale Pz), $m = 0$ (orbitale Py), $m = +1$ (orbitale Px)



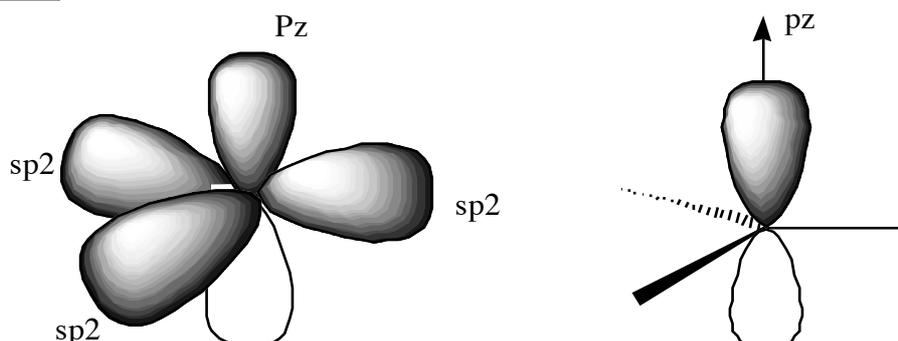
4) Tétravalence du carbone: Théorie de l'hybridation (L. Pauling 1931)
Formation des orbitales hybrides (OH) à partir des orbitales atomiques (OA):



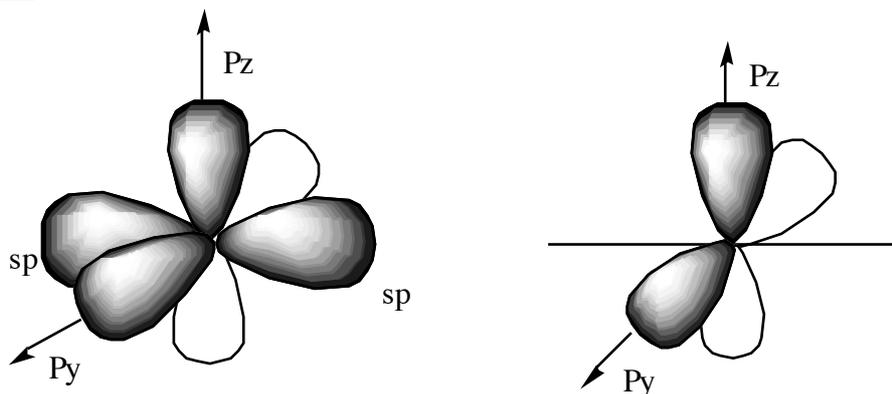
Hybridation sp^3 : permet d'expliquer la géométrie tétraédrique d'un carbone tétraédrique (hydrocarbures saturés)



Hybridation sp^2 : permet d'expliquer la géométrie plane des alcènes, ou des carbonyles



Hybridation sp : permet d'expliquer la géométrie des alcynes ou des nitriles



II) LES DIFFERENTS TYPES DE LIAISONS DANS LES COMPOSES ORGANIQUES

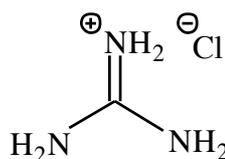
Le **nombre de valence** correspond au nombre de liaisons d'un élément donné.

Le **degré de coordination** correspond au nombre de substituants (dit "coordinats" ou encore "ligands") autour d'un atome central.

A) **Les liaisons fortes** : (60-100kcal mol⁻¹)

a) **Liaisons ioniques**: dans ce cas les interactions sont purement électrostatiques

ex: Na⁺ Cl⁻, RCO₂-Na⁺, RSO₃-Na⁺

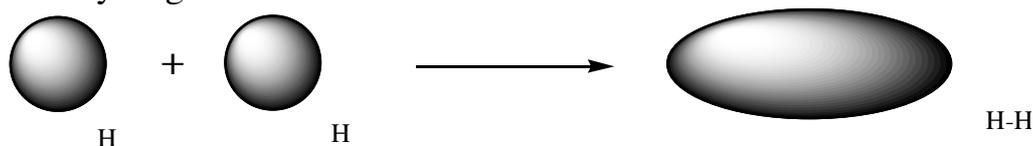


Chlorhydrate de guanidinium

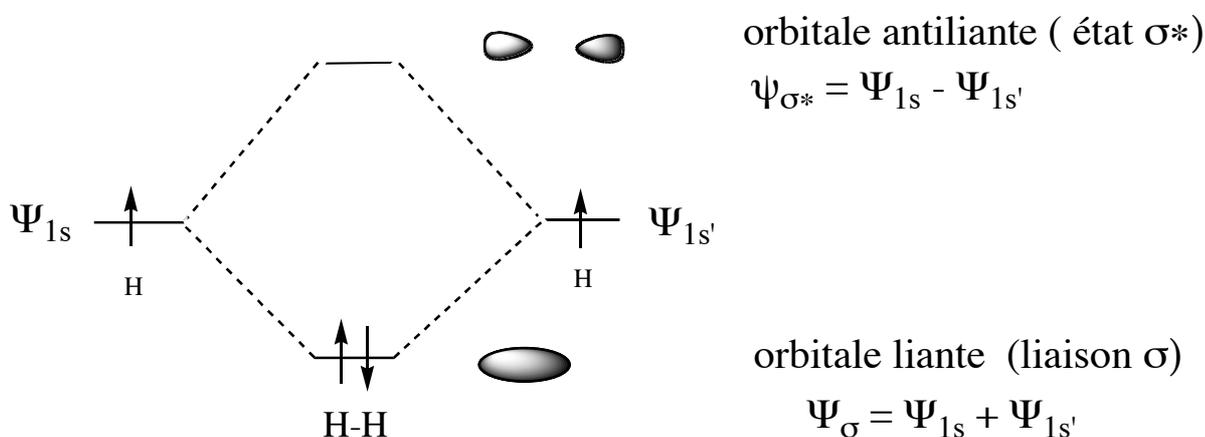
b) **Liaisons covalentes σ** : C-H, C-C, C-O, C-N, C-Cl, O-H, N-H, P-O, C-S, S-H, S-S...

La liaison covalente σ résulte d'un **recouvrement frontal** d'orbitales atomiques (OA), hybrides (OH), ou moléculaires (OM). En général, il y a mise en commun de 2 électrons

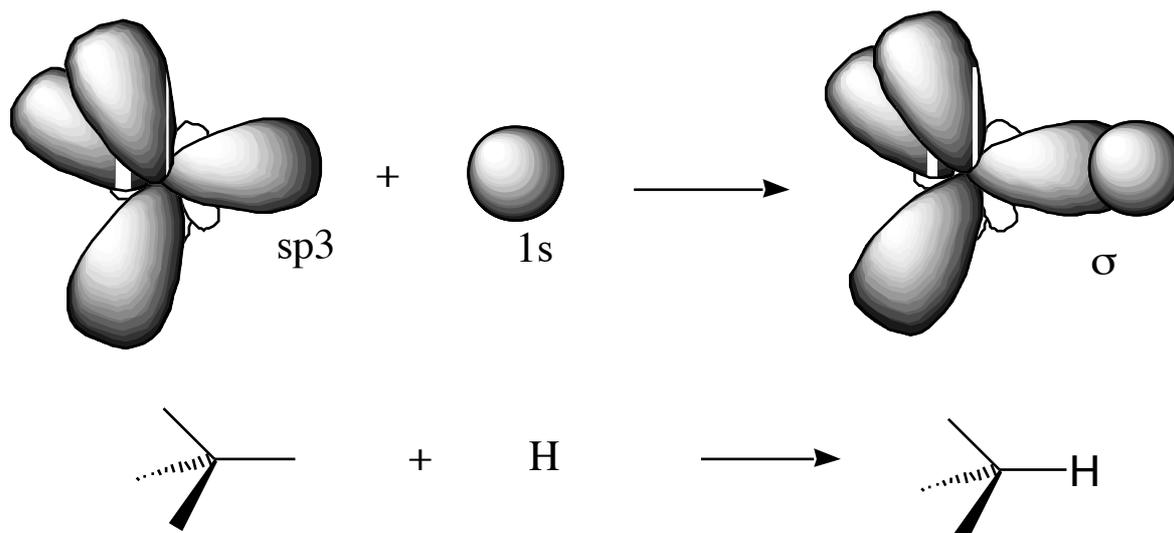
ex: molécule d'hydrogène



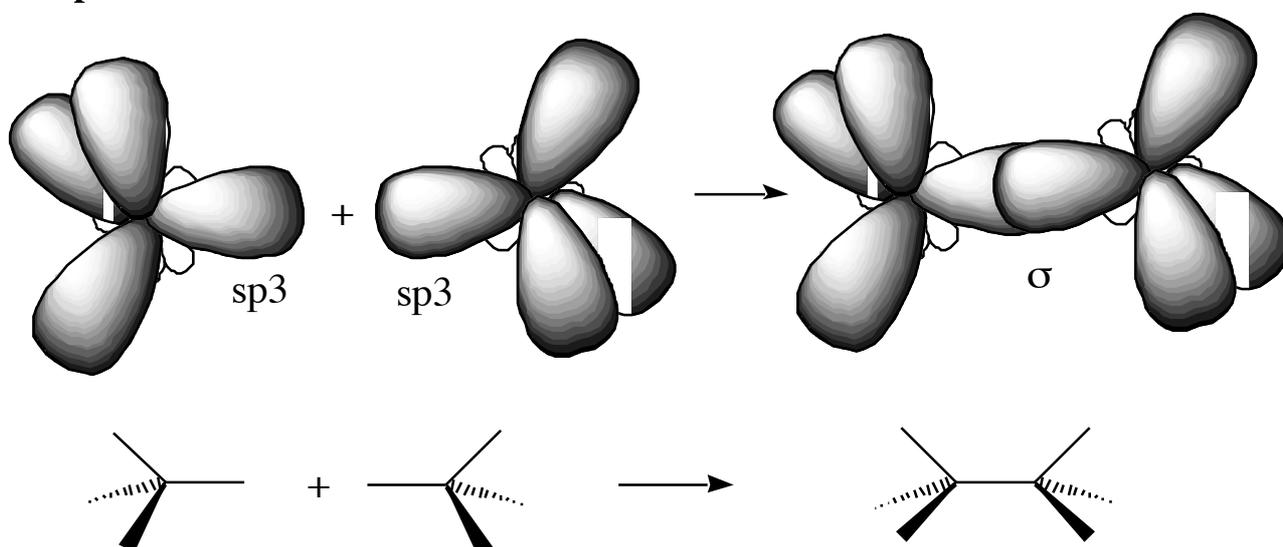
Explication de la liaison covalente σ par la théorie des orbitales moléculaires:



Exemple 1: la liaison C-H

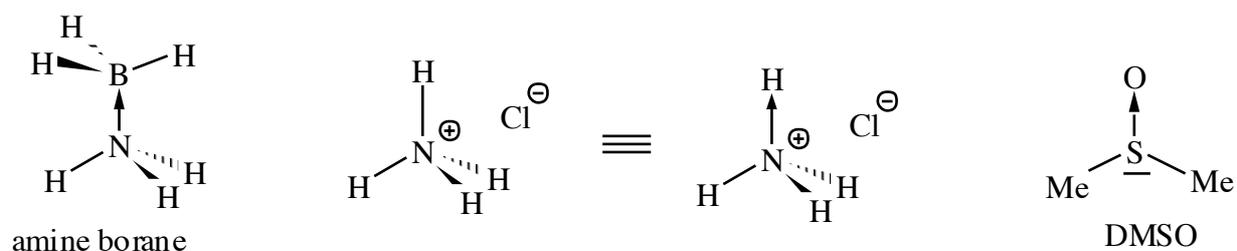


Exemple 2: la liaison C-C



Remarque: dans certains cas, les 2 électrons de la liaison covalente proviennent d'un des 2 atomes formant la liaison: on parle alors d'une liaison dative ou hétéropolaire

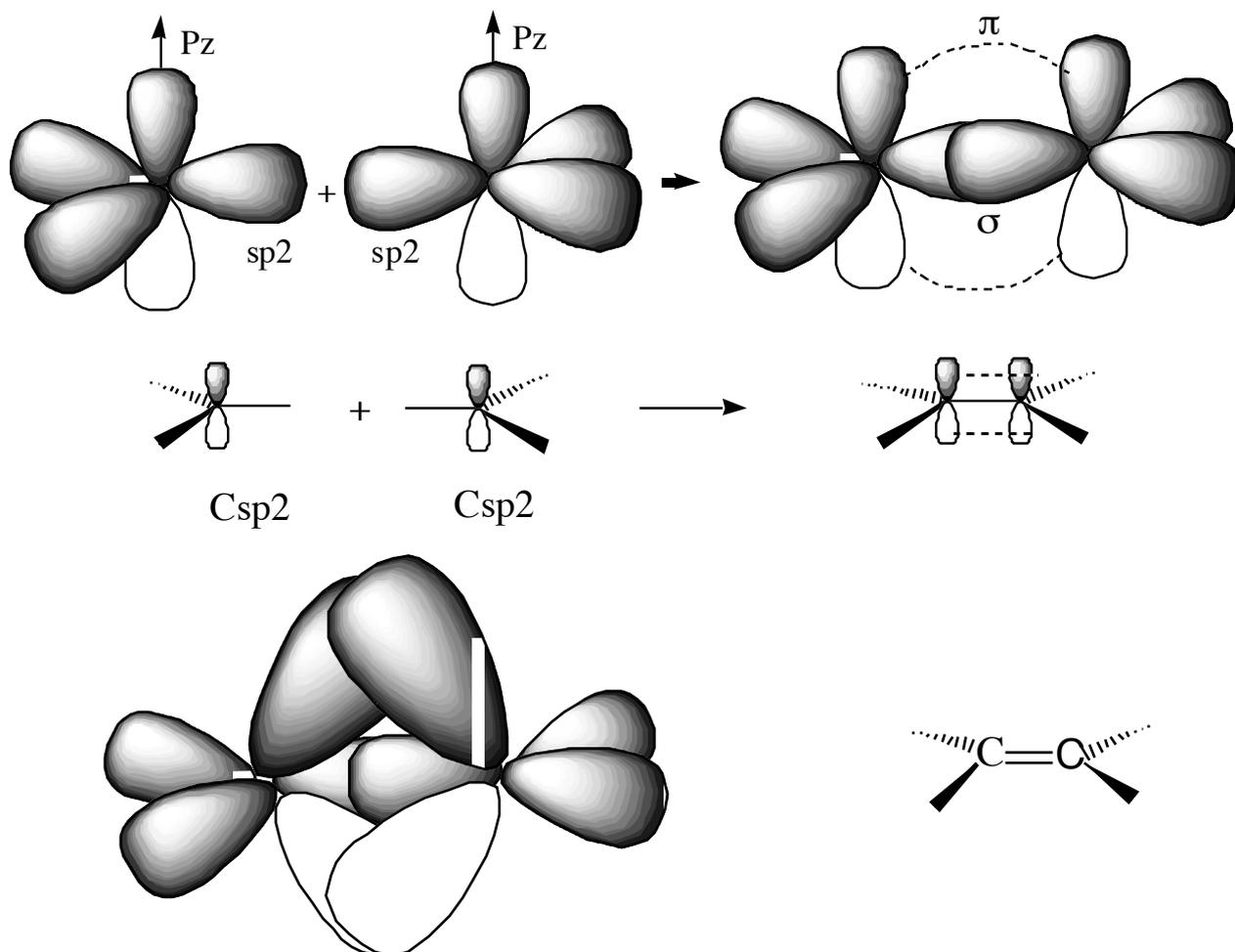
ex: NH_4^+ , NH_3BH_3 , DMSO



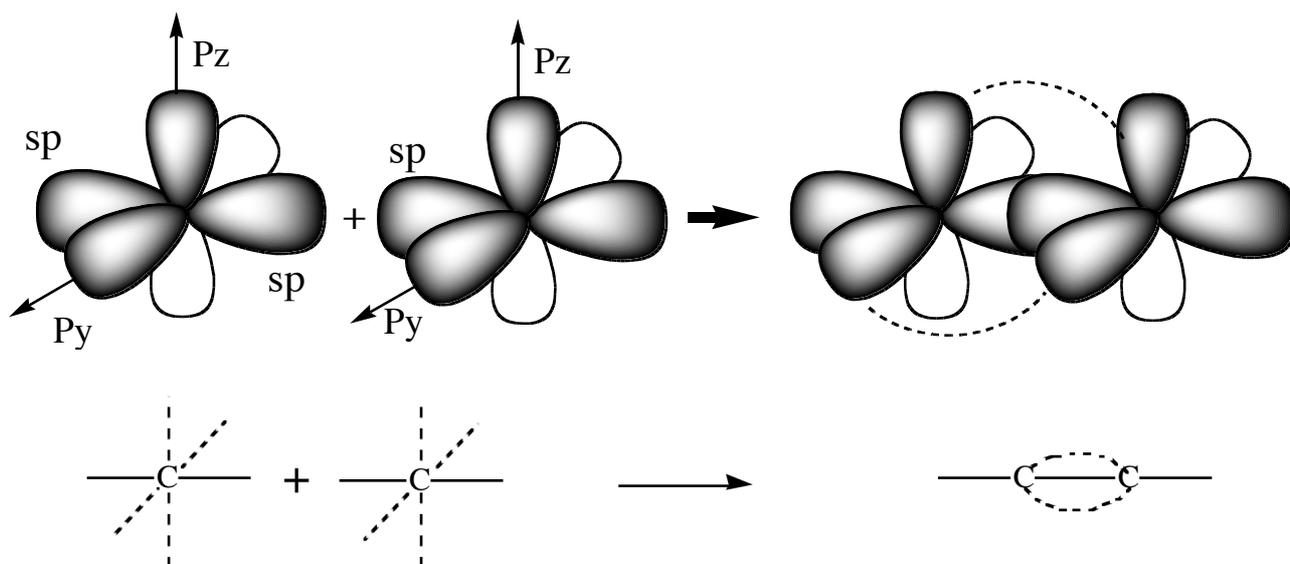
c) Liaisons π :

La liaison π résulte du **recouvrement latéral** d'orbitales atomiques

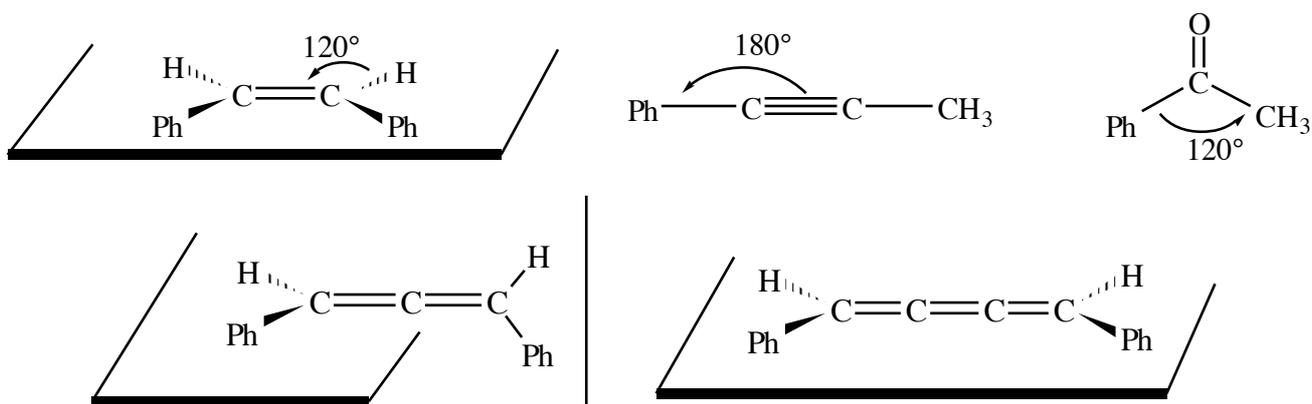
Cas de la double liaison C=C ou C=O:



Cas de la triple liaison:

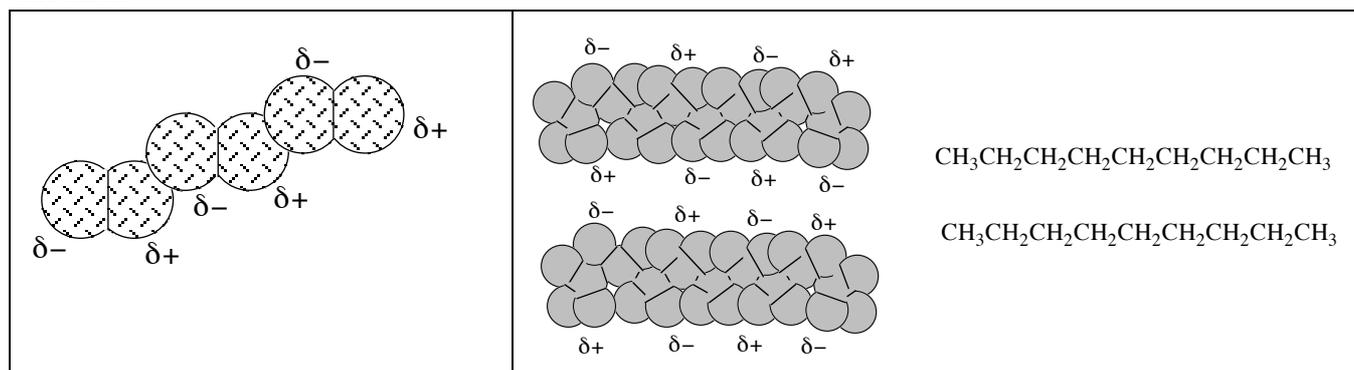


C) Conséquences de la formation des doubles liaisons sur la stéréochimie des molécules:

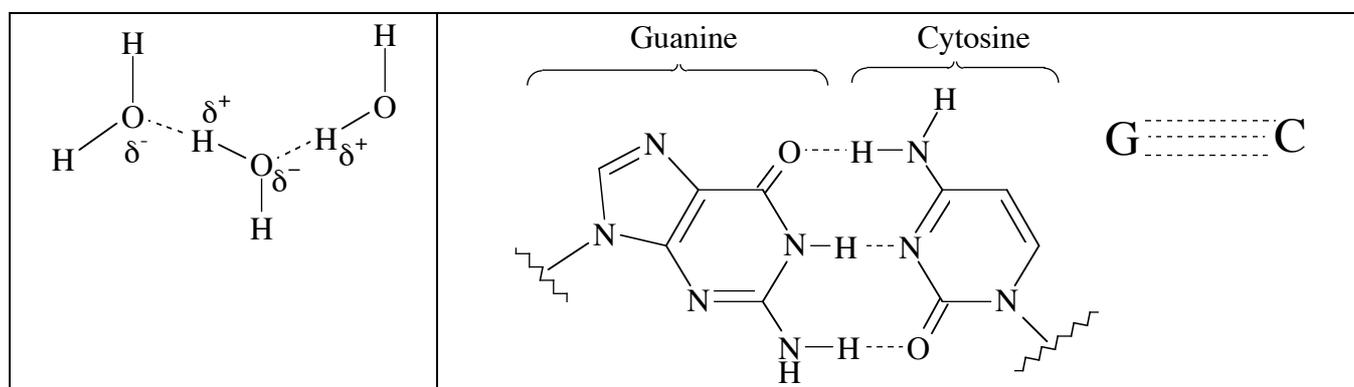


B) Les liaisons faibles:

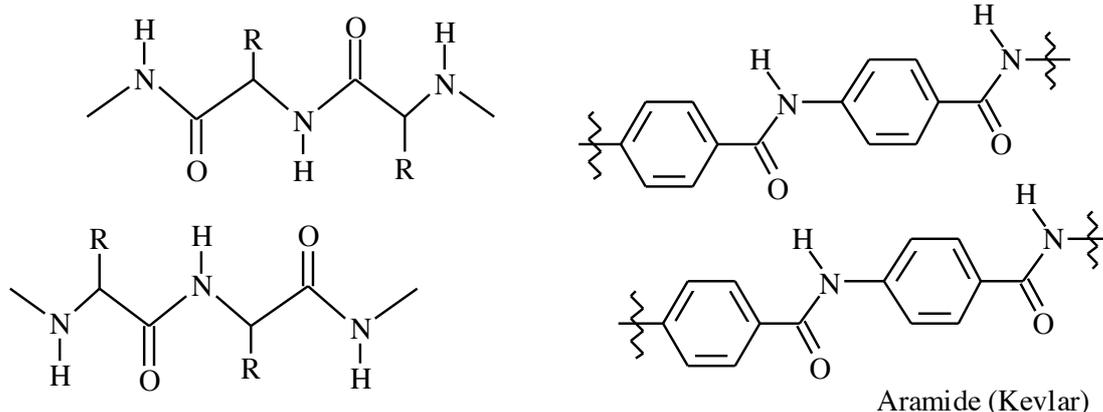
a) **Interactions de Van der Waals** ($< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$): celles-ci sont responsables de l'état liquide de l'hydrogène, de l'hélium ou des interactions entre deux chaînes lipophiles (ex: alcanes)



b) **Liaisons Hydrogènes**: ($< 7 \text{ kcal mol}^{-1}$) se rencontrent dans l'eau, entre les chaînes peptidiques ou encore entre les paires de base de l'ADN



Liaisons H entre les chaînes peptidiques ou les fibres d'aramide



§ I et II, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E

pages 11 à 18

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

pages 3 à 20

Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U pages 68 à 76

III) EFFETS ELECTRONIQUES DANS LES MOLECULES ORGANIQUES

1) Electronégativité: C'est une propriété importante des atomes qui engendre la polarité des liaisons.

Une liaison covalente entre deux atomes X-Y différents est généralement soumise à une répartition électronique favorisant l'un des 2 atomes. L'**électronégativité** d'un élément est par conséquent la tendance qu'il possède à attirer les électrons d'une liaison covalente. Elle permet de définir le caractère ionique partiel d'une liaison covalente.

La plupart des échelles d'électronégativité s'appuient sur une définition proposée à l'origine par Pauling, et ce concept a été étendu à d'autres groupements.

Tableau 1 : Echelle d'électronégativité des éléments et des groupements.

| | | | | | |
|-----------|-----|-----------|-----|-----------|-----|
| F | 4,0 | I | 2,5 | Al | 1,5 |
| O | 3,5 | H | 2,1 | Mg | 1,2 |
| N | 3,0 | P | 2,1 | Li | 1,0 |
| Cl | 3,0 | B | 2,0 | Ca | 1,0 |
| Br | 2,8 | As | 2,0 | Na | 0,9 |
| C | 2,5 | Si | 1,8 | K | 0,8 |
| S | 2,5 | Sn | 1,8 | Cs | 0,7 |

| | | | | | |
|-------------------------|-----------|----------------------------|-----------|-----------------------|------|
| CH₃ | 2,3 - 2,5 | CH₂ = CH | 2,9 - 3,0 | NO₂ | 3,4 |
| CH₂Cl | 2,75 | CH ≡ C | 3,3 | OH | 3,7 |
| CHCl₂ | 2,8 | CN | 3,3 | F | 3,95 |

| | | | | | |
|-----------------------------------|------------|------------------------|------|-----------|------|
| CCl₃ | 2,8 - 3,0 | H | 2,28 | Cl | 3,03 |
| CF₃ | 3,1 - 3,35 | NH₂₊ | 3,35 | Br | 2,80 |
| C₆H₅ | 2,8 - 3,0 | NH₃ | 3,8 | I | 2,28 |
| CBr₃ | 2,7 | CHO | 2,9 | | |
| Et | 2,6 | | | | |

2) Polarité d'une liaison; Moment dipolaire:

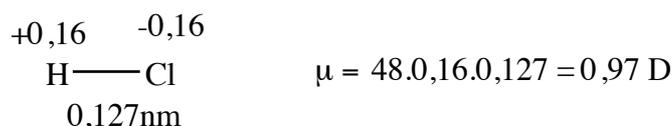
Pour évaluer quantitativement la polarité d'une liaison, on peut comparer la différence d'électronégativité des atomes ou des groupements liés. Plus la différence est grande, plus le moment dipolaire de la liaison est important.

Moment dipolaire: L'état de polarisation d'une liaison est caractérisé par la valeur des charges δ^+ et δ^- , mais aussi par la valeur et le sens du moment dipolaire exprimé en Debye (D). **Le moment dipolaire est dirigé du δ^+ vers le δ^- .**

$$\mu = 48 \text{ q.d} \begin{matrix} \text{en nm} \\ \text{en unité de charge} \end{matrix}$$

en Debye

On peut déterminer les charges partielles portées par les atomes, à partir du moment dipolaire mesuré pour une molécule ou une liaison : exemple de l'HCl



ex : Le groupement nitrile CN a un moment dipolaire de 3,6D et une longueur de 0,116nm, ce qui correspond à des charges partielles sur les deux atomes de $3,6 = 48 \cdot q \cdot 0,116$ soit 0,64 unité de charge.

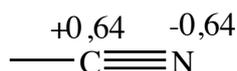
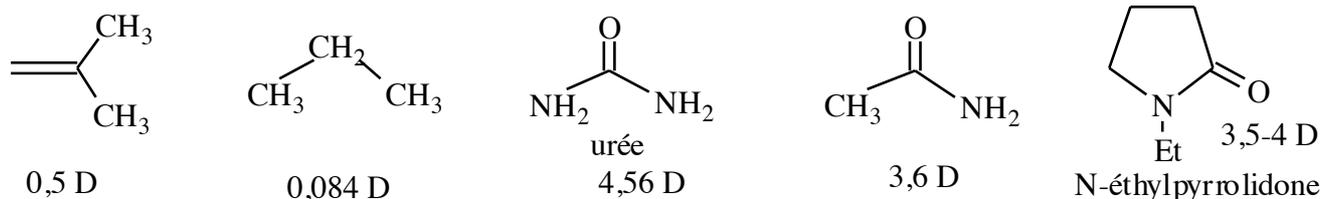


Tableau 2 : Exemple de moments dipolaires de liaisons

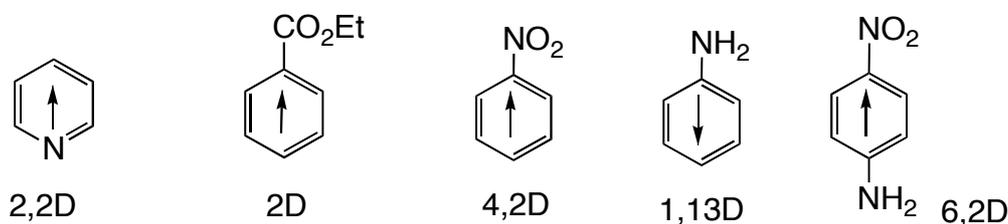
| Liaison | Moment μ (D) | Liaison | Moment μ (D) |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| C (sp³) - H | 0,31 | C - F | 1,51 |
| C (sp²) - H | 0,63 | C - Cl | 1,57 |
| C (sp) - H | 1,05 | C - Br | 1,48 |
| O - H | 1,51 | C - I | 1,29 |
| N - H | 1,31 | C - N | 0,45 |
| S - H | 0,68 | C \equiv N | 3,60 |
| P - H | 0,36 | C - O | 0,86 |
| As - H | 0,10 | C = O | 2,40 |



Molécules substituées :

| | | | |
|------------------------------|---|-----------------------------|--|
| CH ₃ F 1,85 | CH ₃ Cl 1,87 | CH ₃ Br 1,81 | CH ₃ I 1,62 |
| CH ₃ CN 3,92 | CHCl ₃ 1,01 | CH ₃ OH 1,70 | CH ₂ Cl ₂ 1,60 |
| CH ₃ COOH 1,74 | CH ₃ COCH ₃ 2,88 | CH ₃ CHO 2,69 | CH ₃ OCH ₃ 1,30 |

Composés aromatiques



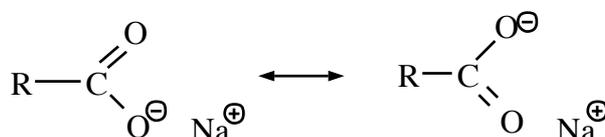
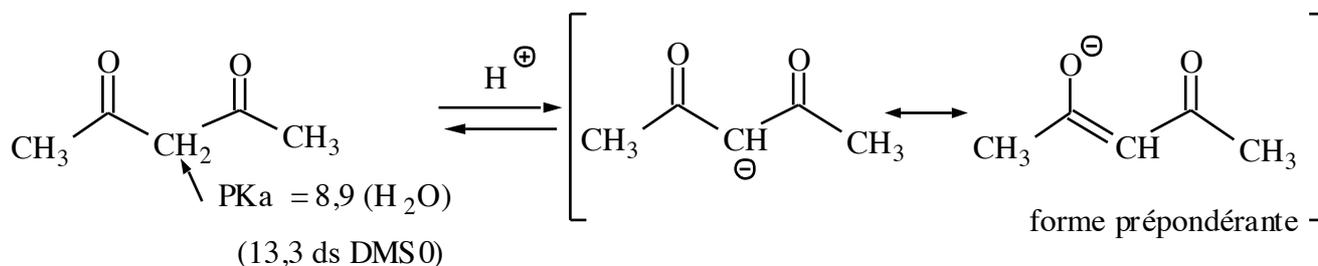
3) Théorie de la résonance ou de la mésomérie :

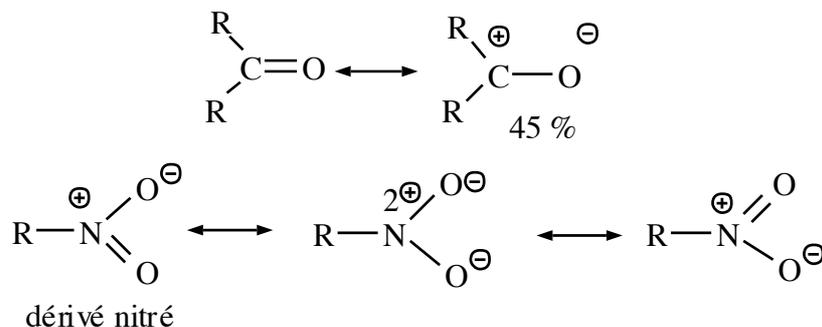
Un second concept permet d'utiliser la théorie de valence pour décrire la structure des molécules complexes : **la théorie de la résonance ou de la mésomérie**.

Son utilisation en chimie organique vient du fait que c'est un moyen commode pour décrire la délocalisation des électrons dans les molécules insaturées.

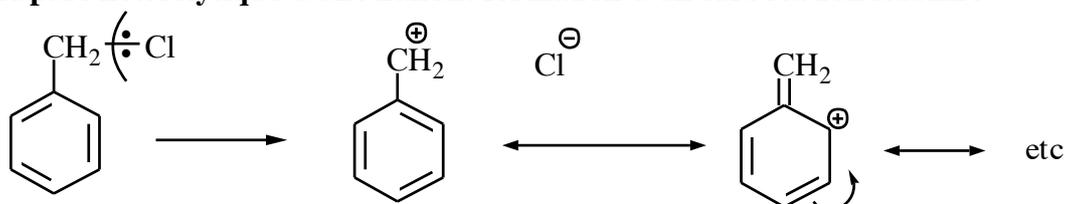
a) Une molécule peut être décrite par plusieurs structures dite "formes limites", dont certaines sont plus stables que d'autres et qui diffèrent seulement par la position des doubles liaisons.

En général, la délocalisation des électrons entraîne un gain énergétique et donc une plus grande stabilité de la molécule.

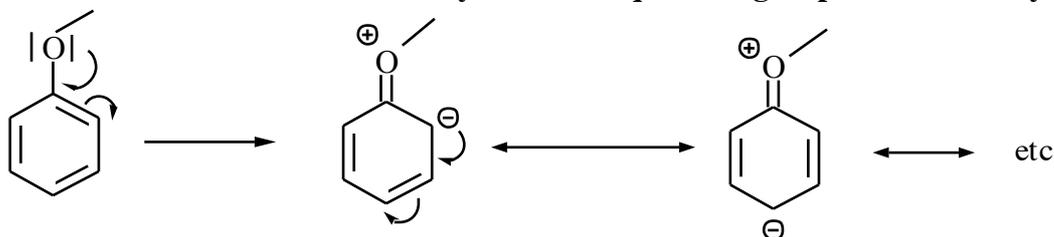




Coupure hétérolytique d'une liaison: formation d'un carbocation stabilisé

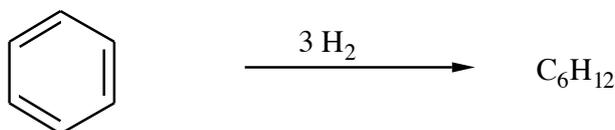


Effet mésomère donneur dans le noyau aromatique d'un groupement méthoxy



Energie de Résonance :

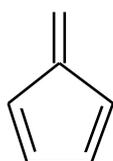
- cas du benzène :



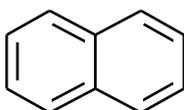
Sachant que l'hydrogénation de 3 doubles liaisons isolées libère $3(-28,5) = -85,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ et que l'hydrogénation du benzène donne $-49,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, l'énergie de résonance est donc de 36 kcal mol^{-1}

6) Critère d'aromaticité : La règle de Hückel découle de la théorie des orbitales moléculaires et stipule que :

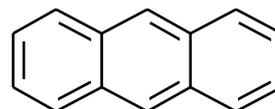
les hydrocarbures plans, monocycles et complètement conjugués, sont aromatiques, si le cycle contient $4n + 2$ électrons π , avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$



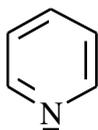
non aromatique



Naphtalène, aromatique
($E_r = 77 \text{ kcal}, 322 \text{ kJ/mol}$)



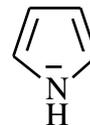
Anthracène, aromatique



Pyridine, aromatique
($E_r = 43\text{kcal}, 180\text{kJ/mol}$)



Thiophène, aromatique
($E_r = 29\text{kcal}, 121\text{kJ/mol}$)



Pyrrole, aromatique
($E_r = 24\text{kcal}, 100\text{kJ/mol}$)

IV) CONSEQUENCES DES EFFETS ELECTRONIQUES SUR LES PROPRIETES ET LA REACTIVITE:

1) Effets inductifs et mésomères

Du fait de l'électronégativité ou de la présence de paires non liantes d'un substituant de noyau aromatique, cela va se traduire par des effets électroniques inductifs I ou mésomères M (attracteur (-) ou donneur (+)).

La transmission des effets inductifs (+I ou -I) ou mésomères (+M ou -M) se fait en para et ortho des noyaux aromatiques. En revanche si l'effet inductif d'un substituant se transmet en position méta, ce n'est pas cas pour l'effet mésomère.

La transmission des effets inductifs (+I ou -I) peut se faire également en série aliphatique.

Acidité des phénols substitués :

| Phénol | pK _a |
|-----------------------------------|-----------------|
| Trinitro -2,4,6-phénol | 0,38 |
| Dinitro -2,4-phénol | 4,00 |
| <i>p</i> -NO ₂ phénol | 7,14 |
| <i>m</i> - NO ₂ phénol | 8,35 |
| phénol | 9,94 |
| <i>p</i> - CH ₃ phénol | 10,19 |

2) Force des acides et des base organiques :

L'acidité d'un composé, **au sens de Brönsted**, correspond à son aptitude à libérer un H⁺. De même la basicité d'un composé correspond à sa capacité à capter un H⁺:



La mesure des pK_a (pK_a = -log K_a) est une bonne indication de l'acidité et de la basicité d'un couple acide base. Plus le pK_a est élevé, plus la base est basique (et l'acide correspondant faible). Plus le pK_a est petit, plus l'acide est fort (et la base correspondante faible).

Dans l'eau, les pKa varient de -5 à +15. Dans les solvants non aqueux, les pKa des molécules organiques peuvent atteindre 56.

Note: Au sens de Lewis, les acides et les bases sont respectivement des accepteurs ou des donateurs d'électrons

a) Basicité des amines:

La basicité d'une amine est d'autant plus grande que l'azote est plus riche en électrons. Cette basicité augmente avec les groupes à effets **+I** ou **+M**.

| pKa (eau) | | pKa | |
|--|------|--------------------------|-----|
| NH ₃ | 9,2 | <i>p</i> .méthoxyaniline | 5,3 |
| CH ₃ NH ₂ | 10,6 | aniline | 4,6 |
| (CH ₃) ₂ NH | 10,7 | <i>o</i> .méthoxyaniline | 4,5 |
| (C ₆ H ₅) ₂ NH | 0,8 | <i>m</i> .méthoxyaniline | 4,2 |
| | | <i>p</i> .nitroaniline | 2 |

b) Acidité et basicité des composés organiques:

De nombreuses réactions de chimie organique sont de type acido-basiques. Les carbocations et les carbanions peuvent ainsi être assimilés à des acides ou à des bases.

Néanmoins, l'usage définit le **nucléophile** comme un réactif qui attaque un centre carboné, tandis que l'on parle de **base**, lorsqu'il y a déprotonation (cad attaque sur un atome d'hydrogène).

Les molécules organiques portant la plupart du temps des atomes d'hydrogène, il est toujours possible d'écrire un couple acide-base (AH/A⁻) en arrachant un proton à une partie de molécule, même si ceci ne correspond pas à un équilibre et ne peut pas se mettre en évidence directement.

Le pKa d'un couple acide-base d'une molécule organique est généralement défini dans le DMSO (diméthyl sulfoxyde Me₂SO), et dépend considérablement du solvant.

- Comparaison des pKa mesuré dans H₂O ou dans le DMSO

| AH | pKa (H ₂ O) | pKa (DMSO) | AH | pKa (H ₂ O) | pKa (DMSO) |
|-----------------------------------|------------------------|------------|--|------------------------|------------|
| HCl | - 8 | 1,6 | CH ₃ CO) ₂ CH ₂ | 8,9 | 13,3 |
| CH ₃ CO ₂ H | 4,75 | 3,6 | PhOH | 10 | 18 |
| PhSH | 6,5 | 10,31 | CH ₃ OH | 15,1 | 25,5 |
| | | | H ₂ O | 15,75 | 32,0 |

| Composés organiques | pKa (DMSO) | Composés organiques | pKa (DMSO) |
|---------------------|------------|---------------------|------------|
|---------------------|------------|---------------------|------------|

| | | | |
|--|-------|------------------------------------|------|
| 1,3 - cyclohexanedione | 10,3 | cyclohexanone | 26,4 |
| CH ₃ COCH ₂ CO ₂ Et | 14,20 | CH ₃ COCH ₃ | 26,5 |
| CH ₂ (CO ₂ Et) ₂ | 16,4 | CH ₃ CN | 31 |
| CH ₃ NO ₂ | 17,2 | CH ₃ NH ₂ | 41 |
| PhCH ₂ CN | 21,9 | CH ₂ =CHCH ₃ | 44 |
| PhCH ₂ CO ₂ Et | 22,6 | CH ₄ | 56 |

3) **Polarité des solvants usuels:** μ : moment dipolaire ; ϵ : constante diélectrique

Quand on s'intéresse aux effets de solvant, il est important de faire la distinction entre les effets macroscopiques du solvant et les effets qui dépendent de caractéristiques mineures de leur structure. Le **moment dipolaire** et la **constante diélectrique** sont des bons indicateurs de l'aptitude du solvant à dissoudre les composés en fonction de leur polarité ou à permettre la séparation des charges.

| SOLVANT | solubilité dans H ₂ O | Eb(°C) | F(°C) | d ₂₀ | μ | ϵ |
|-----------------------------------|----------------------------------|--------|-------|-----------------|-------|------------|
| Et ₂ O | | 35 | - 116 | 0,71 | 1,15 | 4,3 |
| Pentane | | 36 | - 130 | 0,63 | 0 | 1,8 |
| CH ₂ Cl ₂ | | 40 | - 95 | 1,33 | 1,14 | 8,9 |
| CH ₃ COCH ₃ | s | 56 | - 95 | 0,79 | 2,69 | 20,7 |
| CHCl ₃ | | 61 | - 64 | 1,49 | 1,15 | 4,8 |
| EtOH | s | 78 | - 114 | 0,79 | 1,66 | 24,6 |
| Benzène | | 80 | 5,5 | 0,88 | 0 | 2,3 |
| Cyclohexane | | 81 | 6,5 | 0,78 | 0 | 2,0 |
| CH ₃ CN | s | 82 | - 44 | 0,78 | 3,44 | 37,7 |
| H ₂ O | - | 100 | 0 | 1,00 | 1,90 | 80,2 |
| Pyridine | s | 115 | - 42 | 0,98 | 2,37 | 12,4 |
| CH ₃ COOH | s | 118 | 17 | 1,05 | 1,68 | 6,2 |

§ III, IV, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E pages 18 à 30

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C pages 20 à 34, p 152-154

Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U pages 77 à 93

V) THERMODYNAMIQUE ET CINÉTIQUE DES REACTIONS ORGANIQUES:

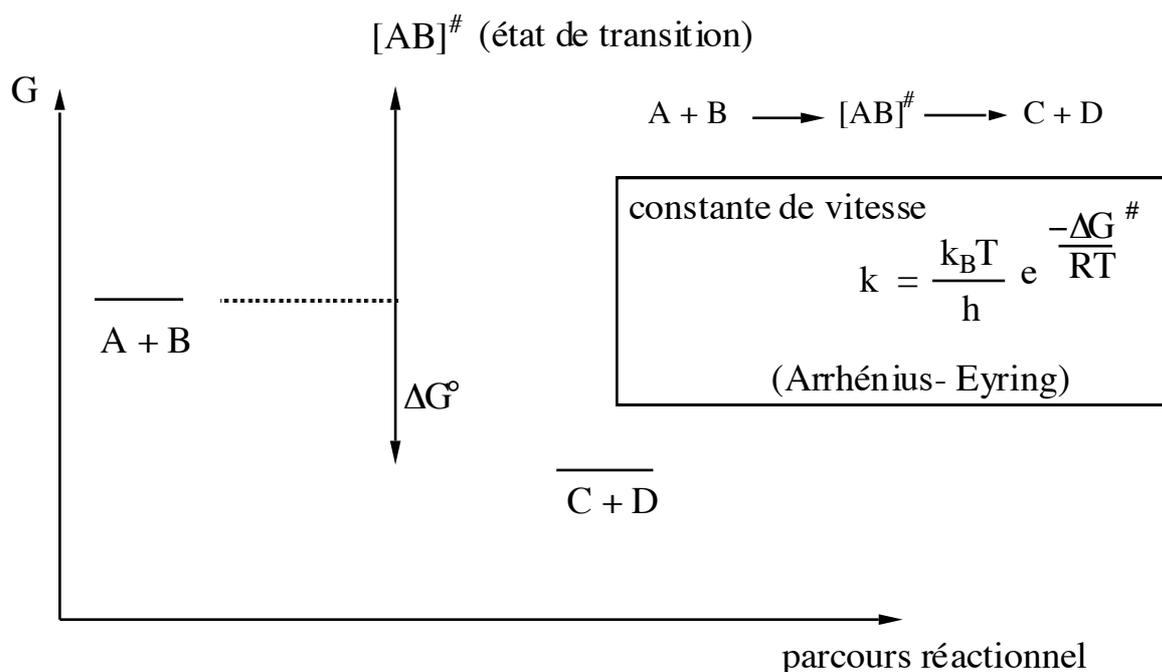
Si une réaction est exothermique ($\Delta H^\circ \sim \Delta G^\circ < 0$), l'énergie est donc perdue par le système et la réaction va avoir une constante d'équilibre >1 , donc sera déplacée vers la droite (rappel: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$). En revanche, lorsque la réaction est endothermique ($\Delta H^\circ \sim \Delta G^\circ > 0$), l'énergie est donc absorbée et la constante d'équilibre sera faible ($K < 0$).

L'échange d'énergie qui se fait au cours d'une réaction chimique, et l'équilibre qui en résulte (fût-il complètement déplacé vers la droite), est décrit par un diagramme qui tiendra compte de la vitesse à laquelle se fait chacune des étapes, depuis les réactifs jusqu'aux produits finaux. Ce type de diagramme dont l'ordonnée représente l'énergie du système, et l'abscisse l'avancement de réaction, permet de visualiser le parcours thermodynamique de la réaction.

Comme les réactions ne sont pas toujours spontanées, même lorsque l'enthalpie libre ΔG° est négative, cela prouve que le parcours thermodynamique passe par un état de plus haute énergie que celle des produits de départ, cad un **état de transition**. La quantité d'énergie nécessaire aux réactifs pour atteindre cet état de transition est appelée énergie d'activation, et correspond à la formation d'une espèce intermédiaire non isolable, dans laquelle des liaisons ont commencé à se rompre, et d'autres à se former.

1) Théorie de l'état de transition:

a) **Barrière d'énergie :** La vitesse de réaction est déterminée par la vitesse à laquelle le système passe à travers la barrière d'énergie due à l'état de transition.



Les grandeurs thermodynamiques correspondantes à l'état de transition sont affectées d'un exposant $\#$. L'**énergie d'activation*** $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ (ou encore enthalpie libre d'activation), détermine la constante de vitesse d'une réaction:

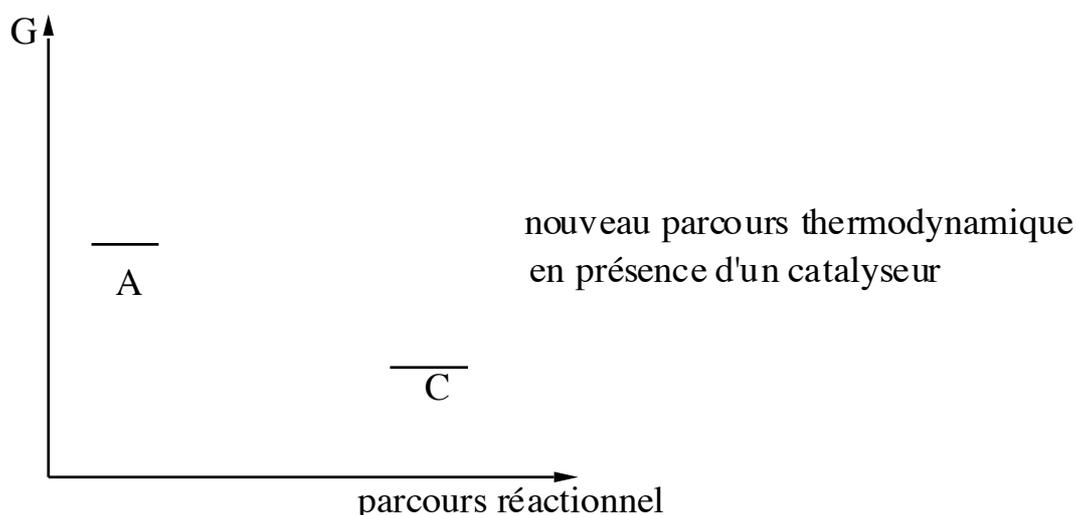
$$v = k [A][B]$$

***Remarque:** la variation d'enthalpie libre ΔG° entre les réactifs et les produits, donne la valeur de la constante d'équilibre en fin de réaction $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, avec:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

2) Principe de réversibilité microscopique et influence d'un catalyseur :

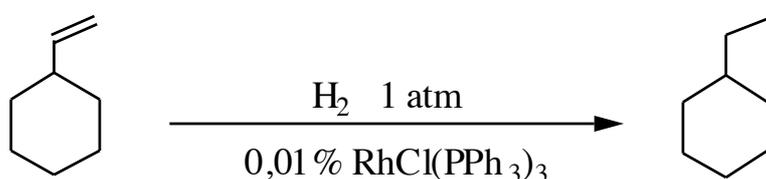
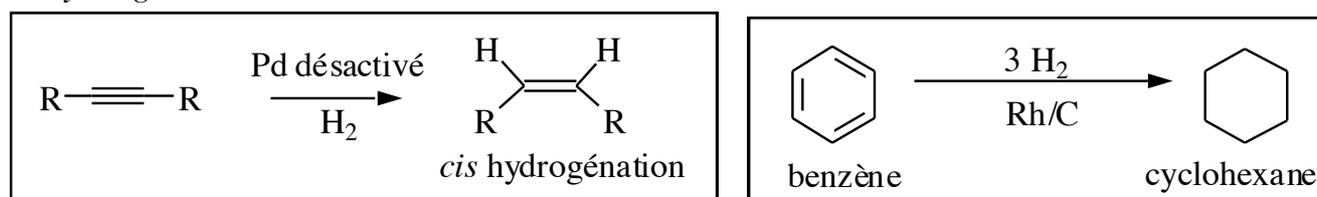
Lorsqu'une réaction est catalysée, l'énergie d'activation se trouve abaissée. La réaction directe est alors favorisée, de même que la réaction inverse.



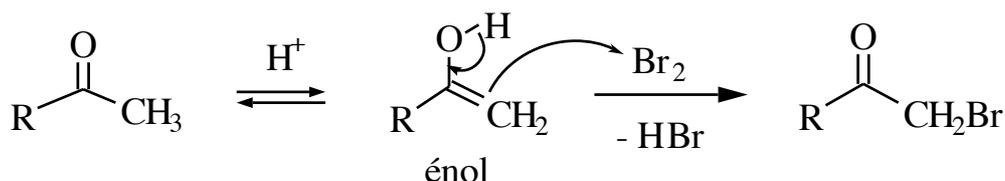
Un **catalyseur** diminue l'énergie d'activation de la réaction globale. Il n'intervient pas dans le bilan global et se retrouve intact en fin de réaction. Un **inhibiteur** augmente l'énergie d'activation et ralentit par conséquent la vitesse d'une réaction.

a) Exemple de catalyse: (homogène, hétérogène ou acidobasique)

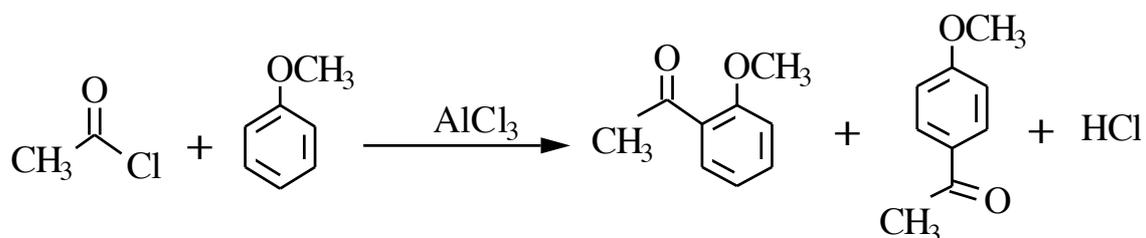
* *Hydrogénation:*



* Catalyse acide lors de la *monobromation* d'une *cétone*



* Catalyse par un acide de Lewis (AlCl_3): réactions de *Friedel Crafts*



§ V, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E pages 41 à 62

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C pages 97 à 103

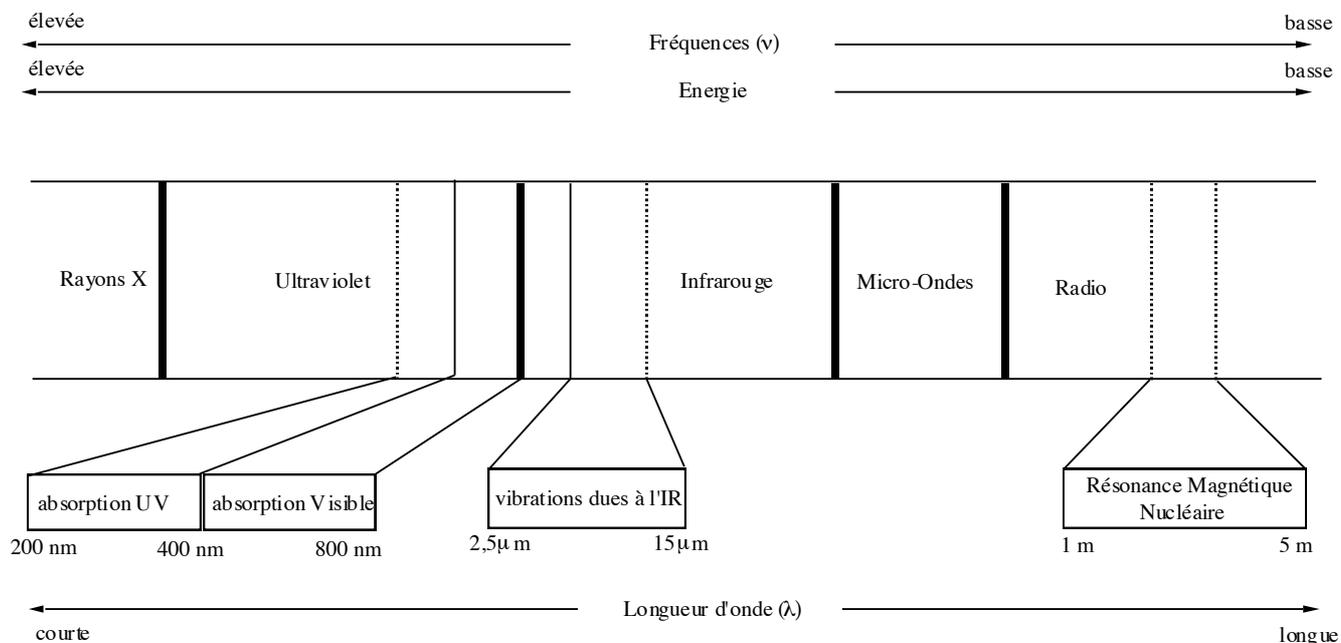
Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U pages 97 à 119

VI) METHODES SPECTROSCOPIQUES D'ANALYSE ET SPECTROMETRIE DE MASSE :

1) Généralités sur la spectroscopie:

Une molécule qui absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique peut subir plusieurs types "d'excitation". Cette excitation peut être électronique, rotationnelle, peut conduire à un changement d'orientation de spins nucléaires, à des déformations de liaisonsetc... Chacun de ces modes d'excitation nécessite une quantité bien définie d'énergie, les absorptions correspondantes apparaîtront dans des régions différentes du spectres électromagnétiques.



unités et symboles:

1 Å (angstrom) = 10^{-10} m; 1 nm (nanomètre) = 10^{-9} m; 1 μm (micromètre) = 10^{-6} m

Energie d'une radiation: $\Delta E = h\nu$ avec h constante de Planck ($6,624 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹); ν fréquence en Hertz. La fréquence est liée à la longueur d'onde par la relation:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{où } c \text{ est la vitesse de la lumière } 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$$

En IR, pour caractériser une bande d'adsorption, on utilise la longueur d'onde λ exprimée en μm , ou le nombre d'onde $\bar{\nu}$ qui est l'inverse de la longueur d'onde exprimés en cm^{-1} :

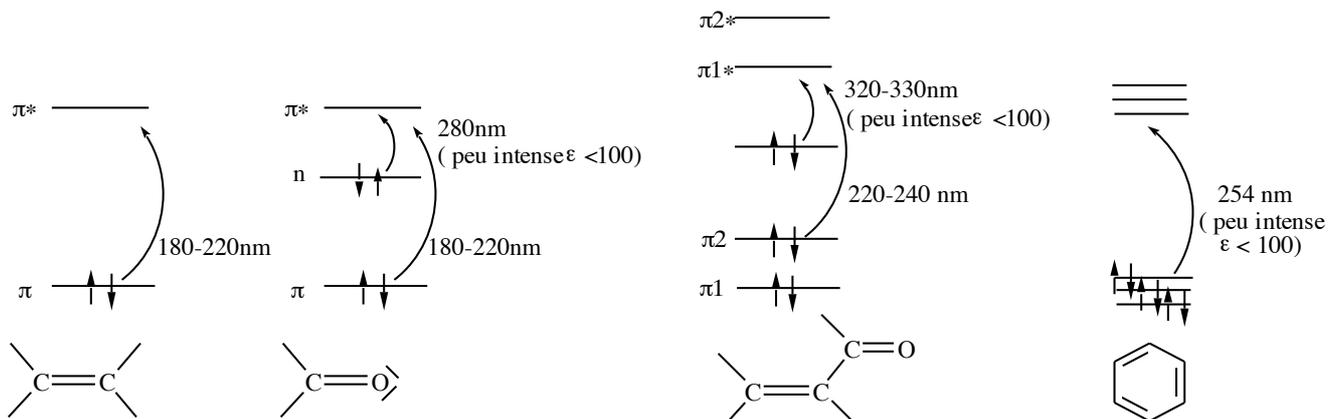
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda (\text{cm})}$$

2) Les différents types de spectroscopies optiques:

a) *Domaine de l'UV et du visible:*

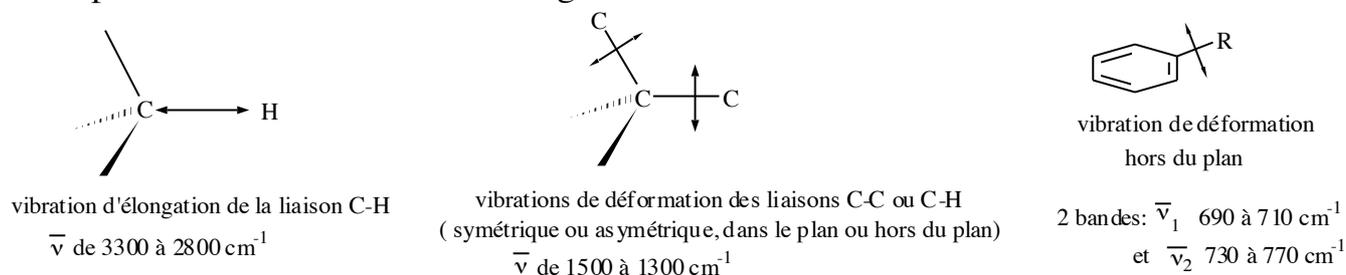
Lorsqu'une molécule est irradiée par la lumière visible ou ultraviolette, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité et "passe" de l'orbitale qu'il occupe dans l'état fondamental, jusqu'à une orbitale de plus haute énergie.

Les spectres UV-visible sont des spectres d'absorption qui se présentent sous forme de bandes caractéristiques, d'une partie ou d'un groupement de molécule généralement insaturé, que l'on appelle **chromophore**.



b) *Domaine de l'IR:*

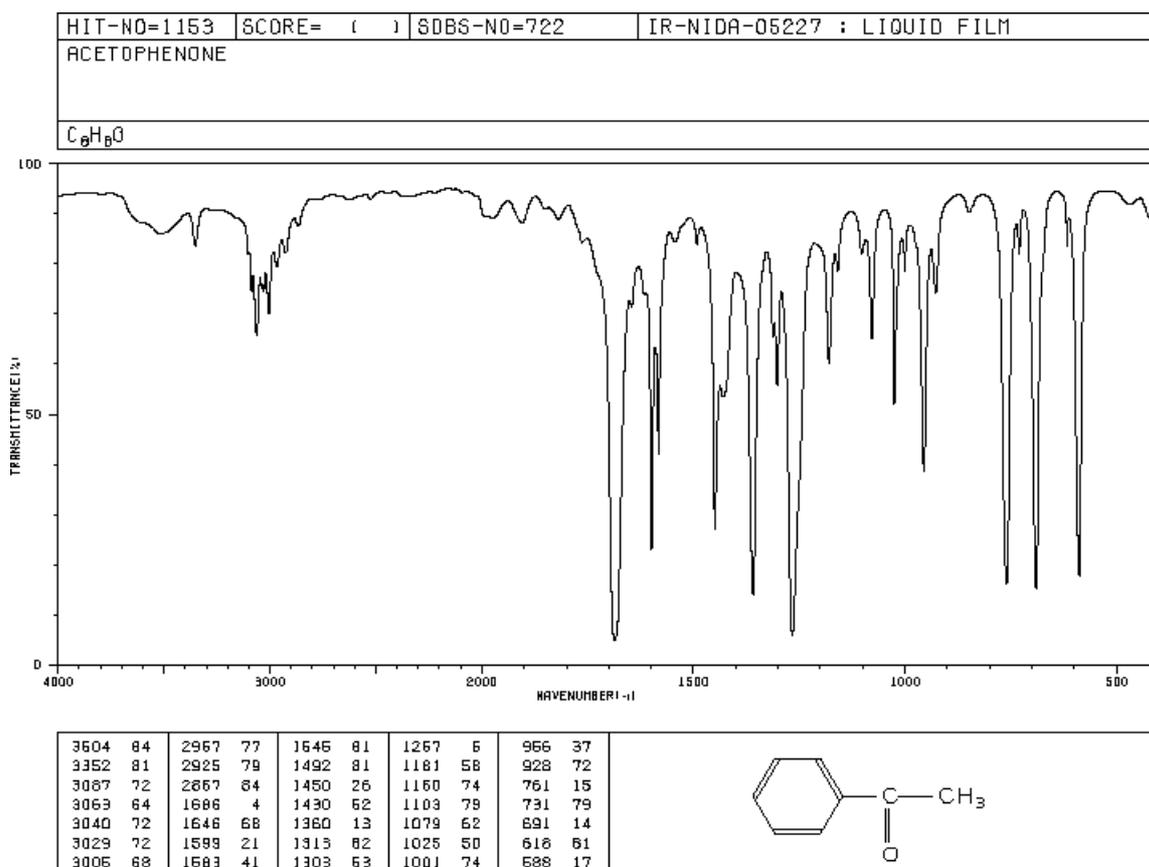
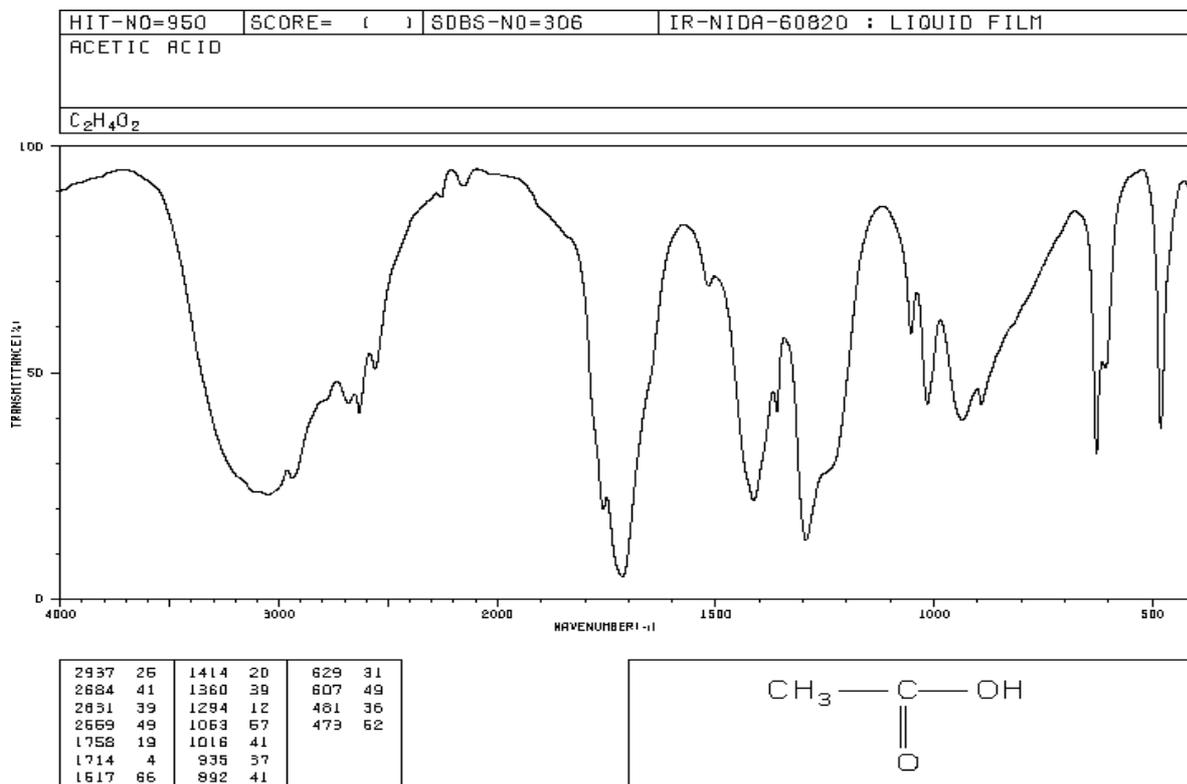
Les spectres infrarouge correspondent à des absorptions de lumière dues aux vibrations des liaisons et de la molécule. On distingue deux types de bandes IR selon qu'elle correspondent à des vibrations d'élongation ou de déformation.

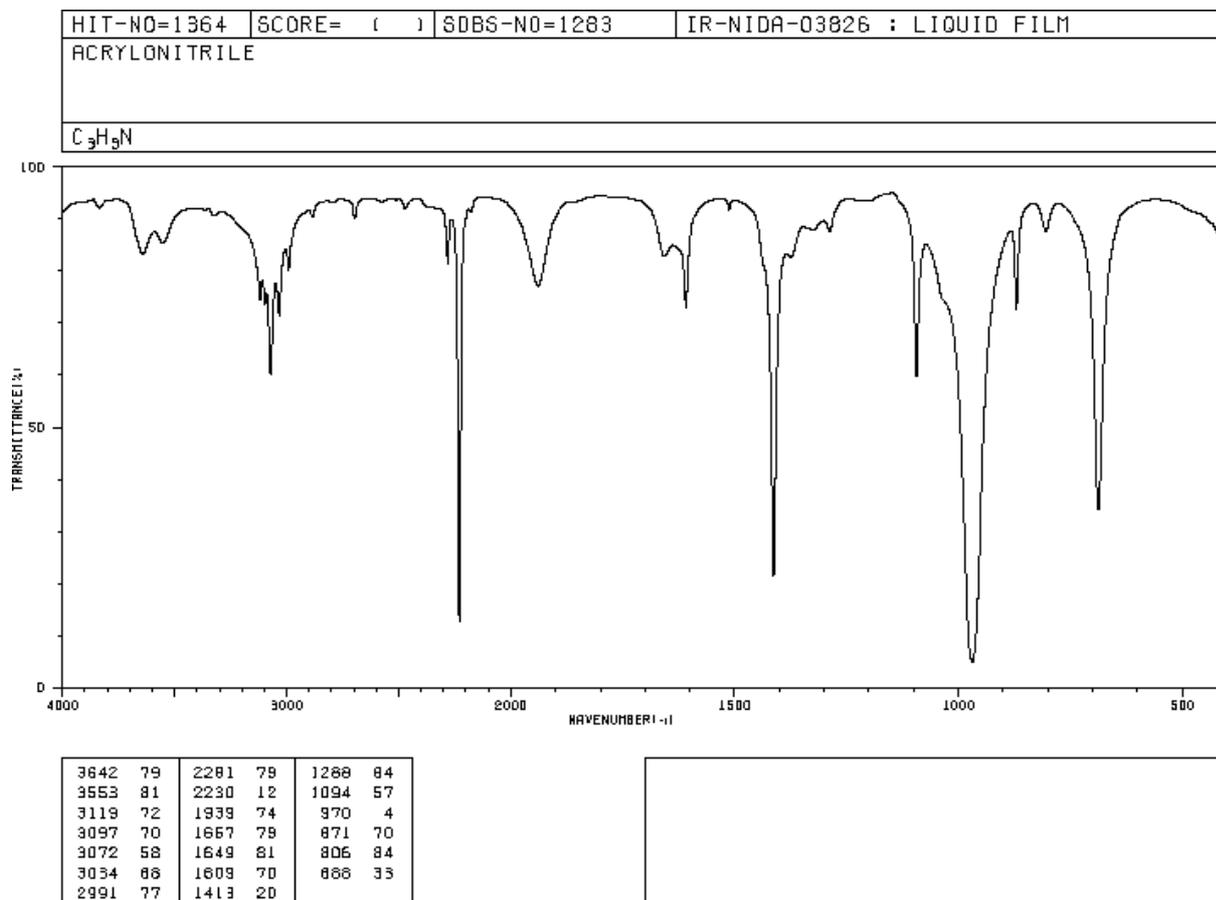


Le spectre est également un spectre de bandes qui comprend généralement trois parties:

- une région de 4000 à 1300 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements insaturés ou des liaisons avec H (C-H, O-H, N-H, C=C, C=C, Ph,...)
- une région de 1500 à 900 cm^{-1} , dite des empreintes digitales qui correspond aux vibrations de valence des liaisons simples C-C, C-N, C-O et de déformation C-C
- - une région de 900 à 650 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations de déformation des aromatiques et aux vibrations de valence de liaisons ayant un atome lourd (C-Cl, C-P, C-Br, C-Si...)

Exemples de spectres infrarouge:





2) La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire:

a) Principe:

La **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** est une méthode d'analyse basée, tout comme l'UV et l'IR, sur la spectroscopie d'absorption.

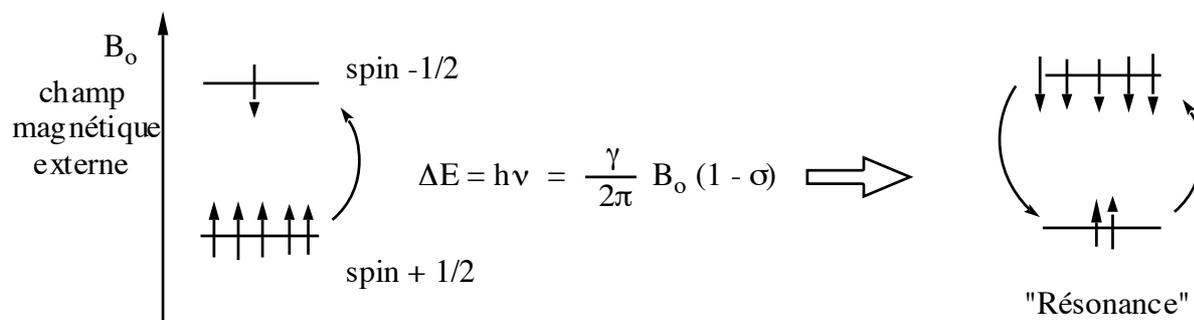
La puissance de la RMN pour l'identification de substances organiques est très grande, car bien souvent l'analyse élémentaire et le spectre de RMN proton ¹H suffisent pour identifier un composé de structure relativement simple. L'interprétation des spectres de RMN du proton ¹H n'est pas plus compliquée que celle des spectres UV ou IR, et parfois, elle est même plus simple.

L'absorption RMN repose un changement d'orientation du **spin nucléaire**, porté par les noyaux de certains isotopes, comme les proton ¹H, carbone ¹³C, fluor ¹⁹F ou phosphore ³¹P. On ne s'intéressera ici qu'à la RMN ¹H.

Le spin nucléaire de l'hydrogène ¹H est un champ magnétique engendré par le proton en rotation sur lui même, et tel un solénoïde, le noyau se comporte alors comme aimant avec un pôle Nord et un pôle Sud.

Le nombre de spin du proton ¹H prend les valeurs + ou - 1/2.

Placés dans un champ magnétique externe B₀ très puissant (10000 Gauss et plus), les spins nucléaires prennent deux **orientations opposées** par rapport à ce champ.



A ces deux orientations de spin correspondent deux niveaux énergétiques différents. L'énergie ΔE nécessaire pour passer du niveau énergétique le plus bas au niveau de plus haute énergie, dépend de B_0 . Cette transition peut être provoquée par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν donnée par la relation:

$$\Delta E = h\nu = \gamma / 2\pi \cdot h \cdot B_0(1 - \sigma)$$

h : constante de Planck

B_0 : champ magnétique appliqué

ν : fréquence de la radiation électromagnétique capable de provoquer la transition entre les deux états énergétiques.

γ : Constante gyromagnétique caractéristique du noyau considéré

σ : constante d'écran dépendant de l'environnement du proton

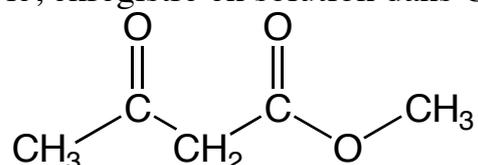
Quand le proton est soumis à la radiation de fréquence ν , le spin nucléaire entre en "résonance".

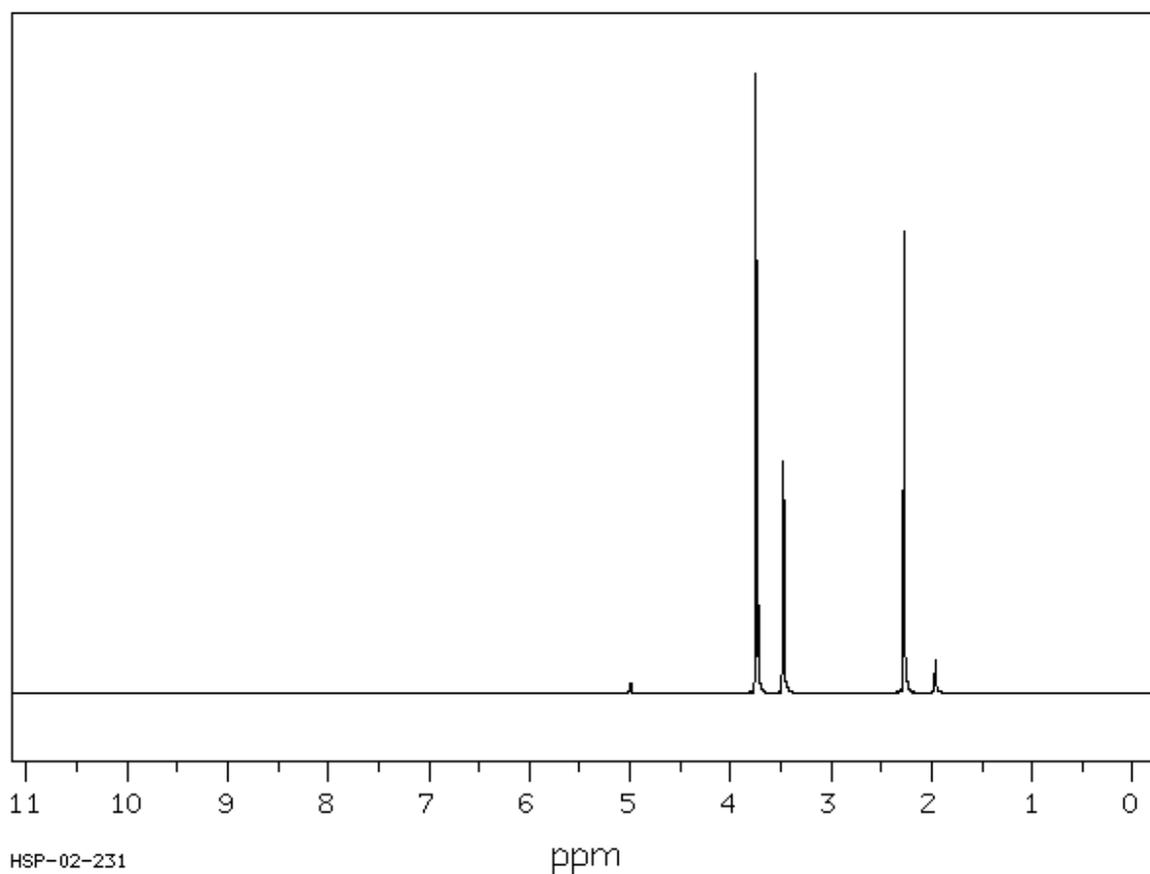
Comme chaque proton H_x , ou groupe de protons identiques, a sa propre constante d'écran σ_x , cela donnera dans chaque cas une fréquence d'absorption ν_x qui se traduira sur le spectre par un signal caractéristique. Les spectres RMN sont des spectres d'absorption qui se présentent sous forme de **signaux** caractérisés par la fréquence en Hz, mais plus couramment par le déplacement chimique en ppm.

L'intensité de chaque signal, mesurée par son intégration, est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

Les spectres RMN des composés liquides ou des solides étant enregistrés en solution, le solvant utilisé est deutéré ($CDCl_3$, C_6D_6 , CD_3COCD_3 ...), pour éviter la superposition de signaux dus à celui-ci.

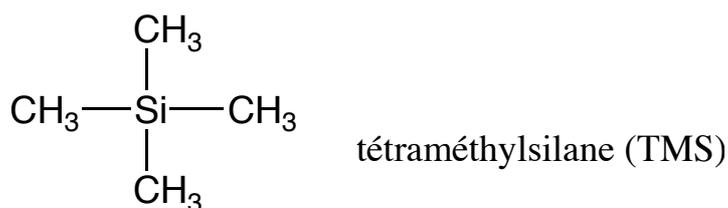
Exemple: acétoacétate d'éthyle, enregistré en solution dans $CDCl_3$ sur un appareil 90MHz





b) Déplacement chimique:

Afin d'éviter l'utilisation de très grands nombres pour caractériser les fréquences de signaux RMN, par exemple $420 \cdot 10^6$ Hz, on caractérise le signal par son déplacement chimique δ exprimé en ppm par rapport au TMS. Celui-ci est utilisé comme référence interne lors de l'enregistrement du spectre, et donne un signal à $\delta = 0$ ppm.



Par conséquent le déplacement chimique se définit par rapport aux fréquences du signal et du TMS, par la relation suivante:

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_x - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \times 10^6$$

Valeurs des déplacements chimiques δ de différents protons par rapport au TMS

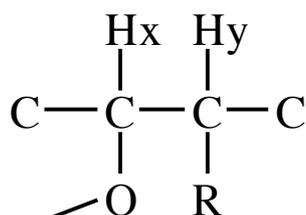
| groupement | δ ppm | groupement | δ ppm |
|----------------------------|--------------|--------------------|--------------|
| $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ | 0 | OH alcool | 1 à 5 |
| CH-C-C | 1,9 à 2,1 | OH phénol | 4 à 8 |
| CH-C-Cl | 1,5 | Ar-NH ₂ | 3,5 à 5 |
| CH-C=C | 1,6 à 2 | R-NH ₂ | 3 à 5 |

| | | | |
|--------|-----------|--------------------------|-----------|
| CH-C=O | 2 à 2,4 | -CO-CH ₂ -CO- | 3,4 |
| CH-S | 2,2 à 2,8 | CH-O | 3,4 à 3,7 |
| C=C-H | 2,3 à 2,9 | CH=C | 4,5 à 5,6 |
| CH-Ph | 2,4 | CH aromatique | 6,9 à 7,9 |
| CH- N | 2,5 à 2,7 | R CHO | 9,4 à 10 |
| CH-Cl | 3 | R-CO ₂ H | 9 à 12 |

c) Couplage spin spin: Multiplicité d'un signal

La forme d'un signal de résonance va dépendre du nombre de protons portés par les atomes voisins, et donner un signal comportant un ou plusieurs pics.

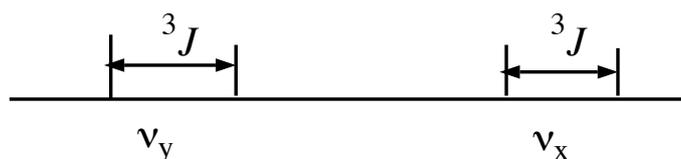
Si on enregistre le spectre d'un composé ayant 2 protons H_x et H_y ($\sigma_x \neq \sigma_y$) non équivalents du type :



le spectre obtenu n'est pas sous la forme de 2 signaux (singulets):



mais H_y et H_x sont couplés entre eux et donnent chacun 2 signaux dédoublés (on dit alors 2 doublets) :



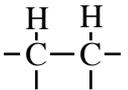
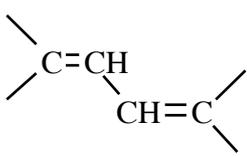
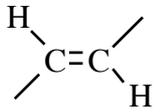
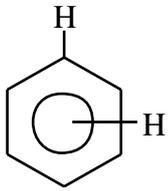
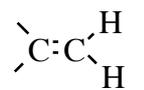
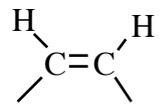
Le couplage 3J se fait à travers les électrons de liaison et se mesure en Hz. Cette valeur 3J se retrouve dans chacun des signaux de H_x et H_y. Le 3 en exposant de J signifie que le couplage franchit 3 liaisons.

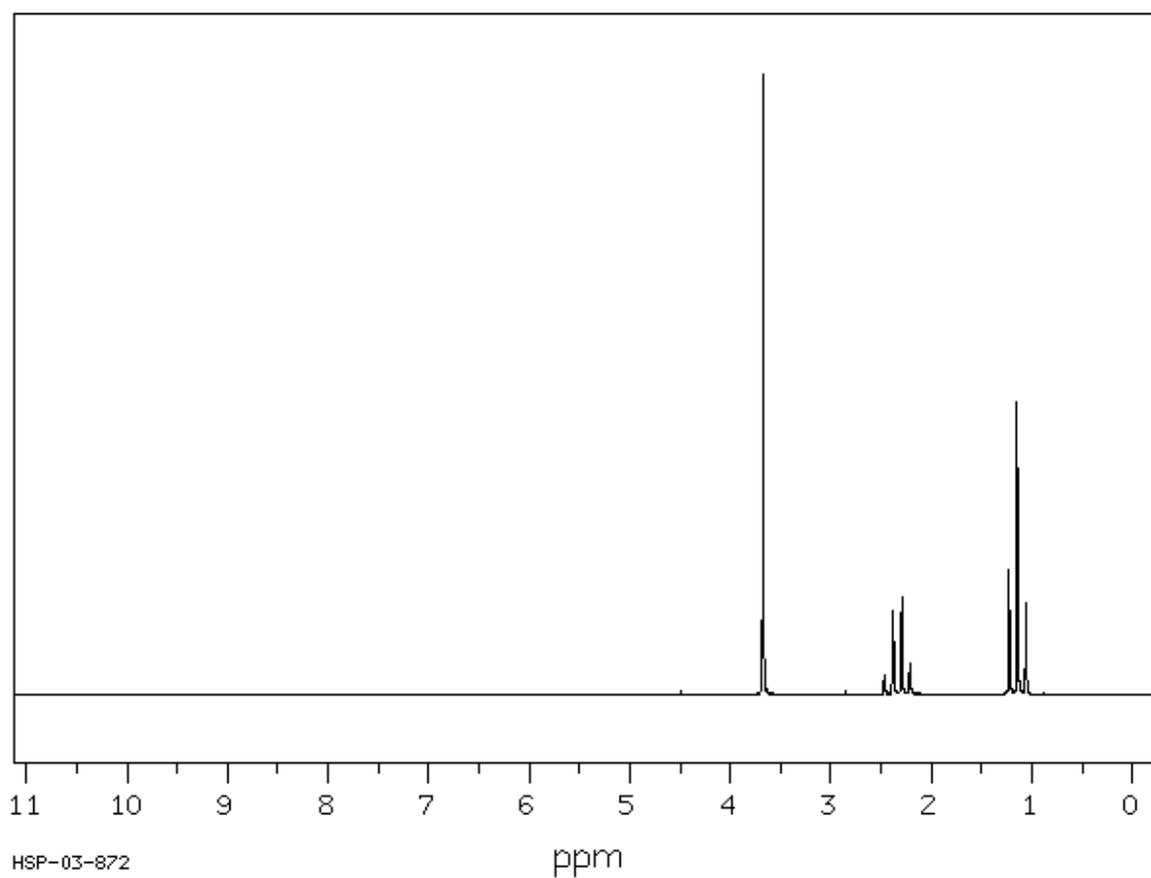
Les couplages les plus couramment rencontrés se font à travers 2 ou 3 liaisons (2J , 3J) tandis que 4J est peu souvent observable $< 3\text{Hz}$.

Finalement, si un proton H_y a n "voisins" identiques entre eux, il donnera un signal de multiplicité n+1:

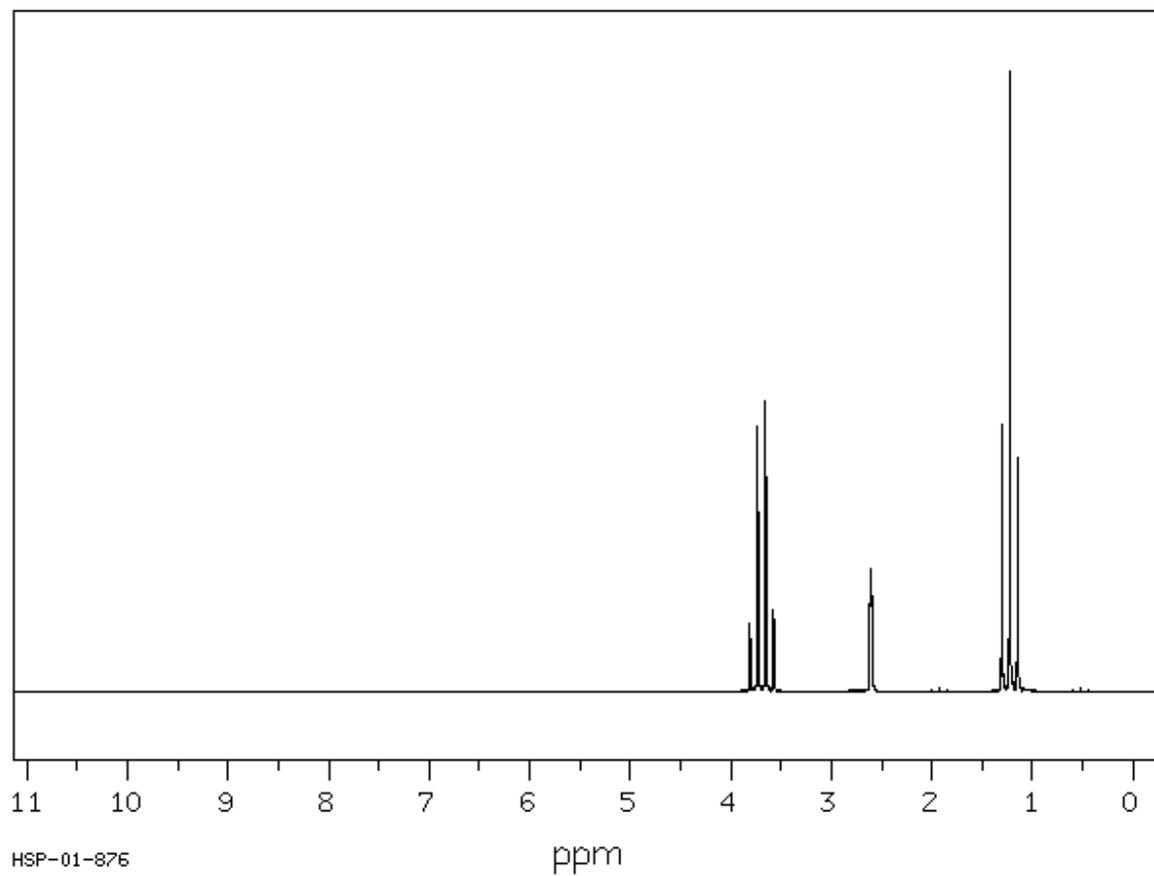
n= 0 signal singulet; n= 1 signal en doublet; n= 2 signal en triplet; n= 3 signal en quadruplet ...etc...

Constantes de couplage (J en Hz)

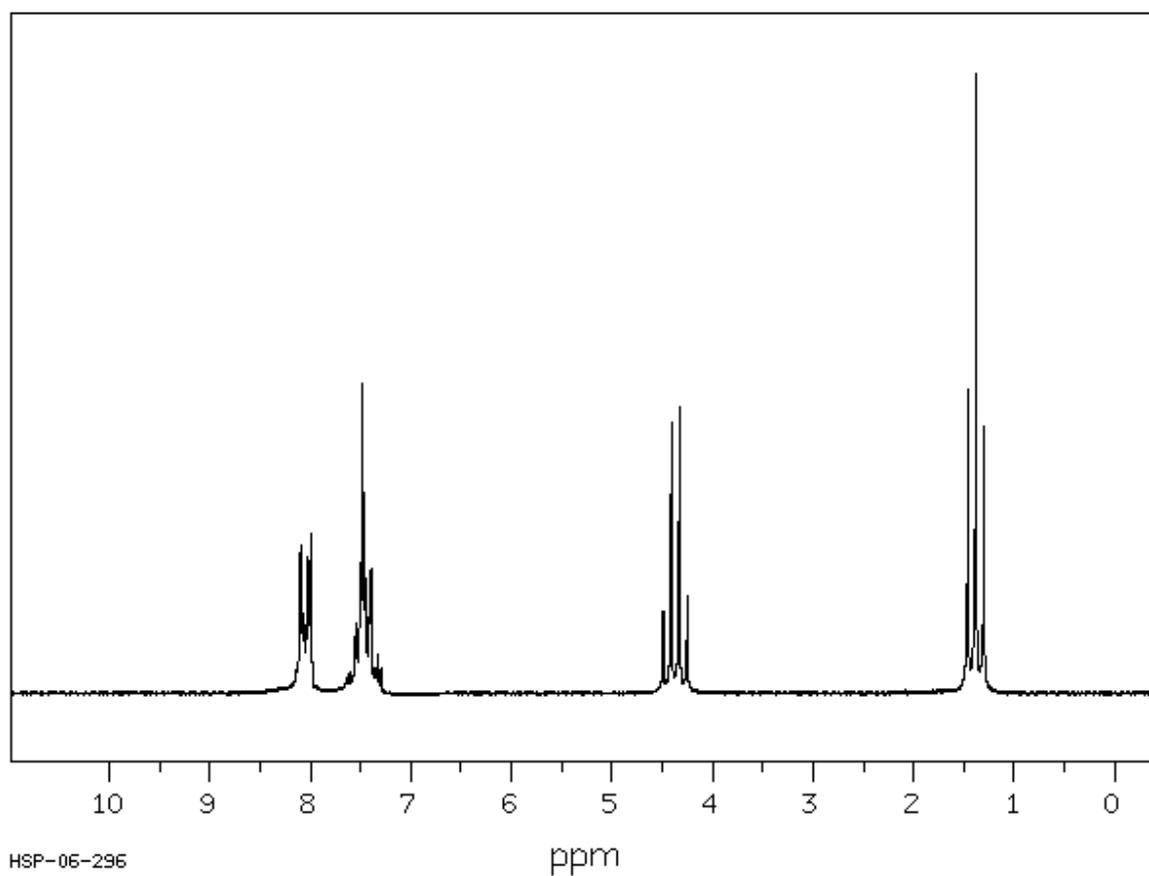
| Système | J en Hz | Système | J en Hz |
|---|-------------------------------------|--|--|
|  | $^3J = 5 \text{ à } 6 \text{ Hz}$ |  | $^3J = 10 \text{ à } 13 \text{ Hz}$ |
|  | $^3J = 12 \text{ à } 18 \text{ Hz}$ |  | $^3J_{\text{ortho}} = 6 \text{ à } 9 \text{ Hz}$ $^4J_{\text{meta}} = 1 \text{ à } 3 \text{ Hz}$ $^5J_{\text{para}} = 0 \text{ à } 1 \text{ Hz}$ |
|  | $^2J = 0 \text{ à } 3 \text{ Hz}$ | | |
|  | $^3J = 7 \text{ à } 11 \text{ Hz}$ | | |

d) Exemples de spectres:- Propionate de méthyle: 90 MHz, CDCl_3 

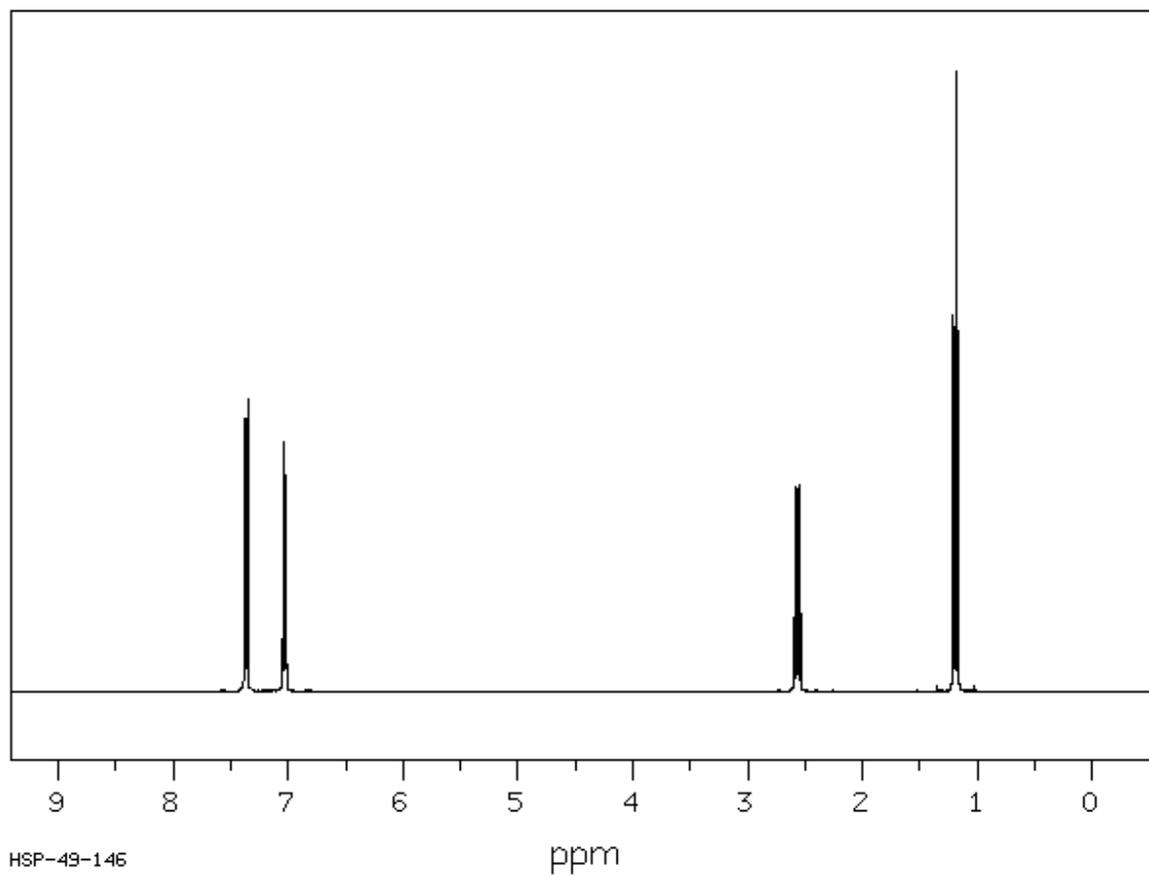
- Ethanol: appareil 90 MHz, CDCl_3



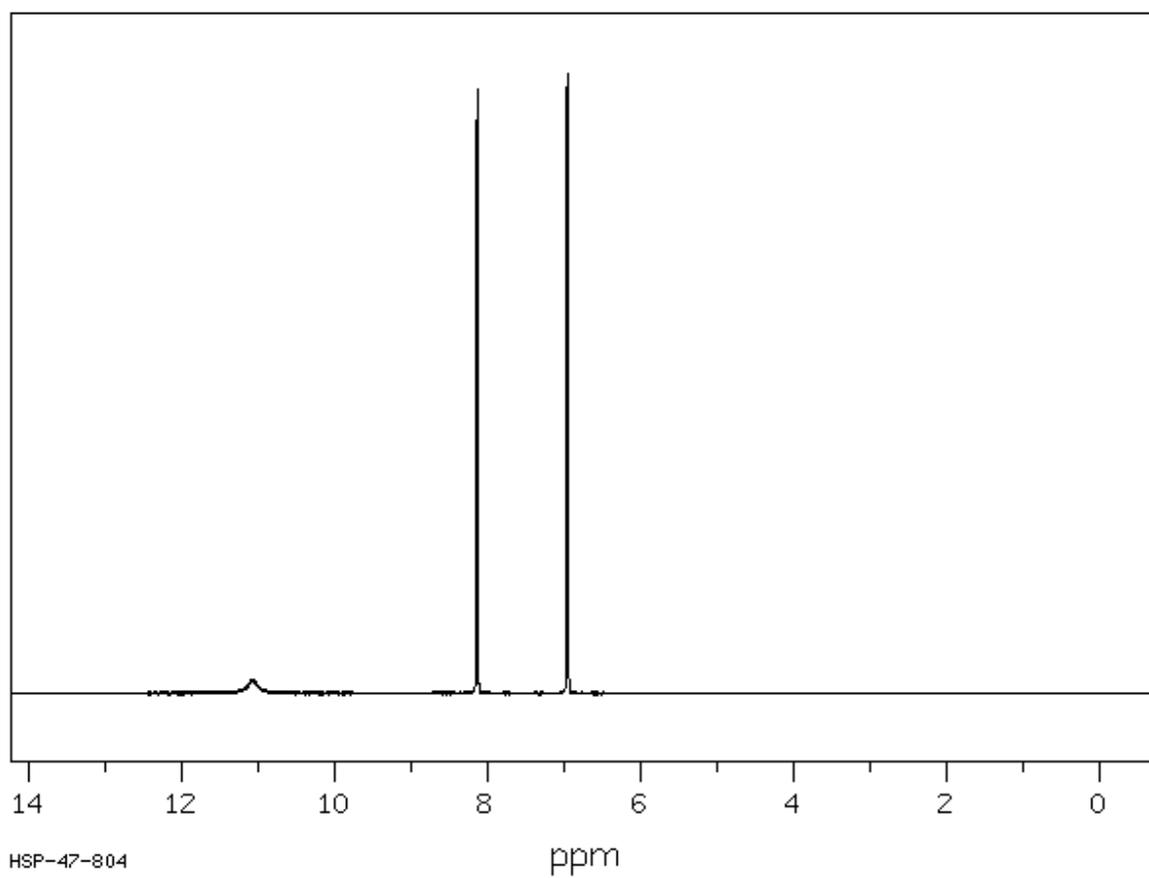
- Benzoate d'éthyle: 90 MHz, CDCl_3



- 4-Bromo-éthylbenzène: appareil 400 MHz, CDCl_3



- 4-Nitrophénol: appareil 400 MHz, $\text{DMSO } D_6$



3) IRM : coupe axiale d'une souris (au niveau de l'abdomen) obtenue sur un 300 MHz Wide Bore (7Teslas)

4) La spectroscopie de masse:

a) **principe:** La spectrométrie de masse consiste à ioniser un échantillon à analyser par un bombardement électronique de 70 kV et sous vide poussé (10^{-7} Torr). Dans ces conditions, les molécules se brisent plus ou moins et les différents ions positifs formés sont ensuite accélérés par un potentiel avant d'être déviés par un champ magnétique

La séparation des ions s'effectue alors selon leur masse. La relation suivante donne la masse m des ions en fonction du rayon de la trajectoire et du champ magnétique:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

B champ magnétique

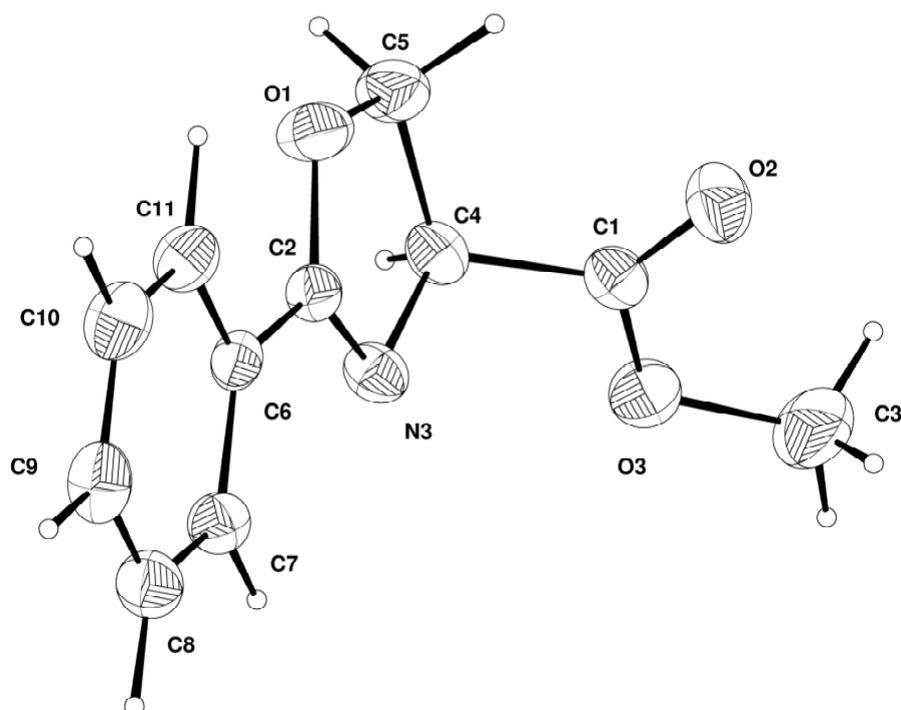
r rayon de la trajectoire

V potentiel d'accélération

z = charge de l'ion (+1)

b) Exemples de spectres:

5) **Structure par diffraction de rayons X: oxazoline dérivée de la L-sérine**



§ VI, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E pages 223 à 235

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C pages 406 à 434

Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U pages 131 à 146

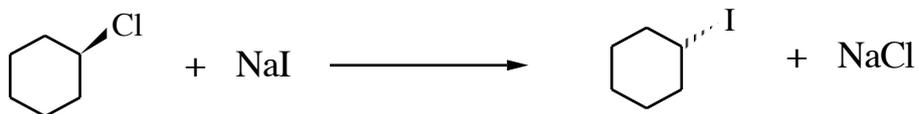
VII) GRANDES FAMILLES DE REACTIONS:

1) Réactions de substitution:

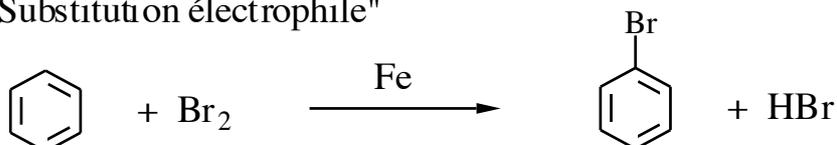
"Substitution radicalaire"



"Substitution nucléophile"

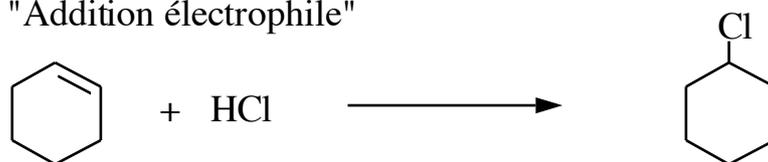


"Substitution électrophile"

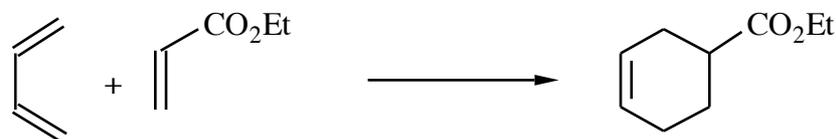


2) Réactions d'addition:

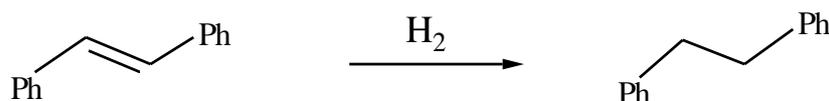
"Addition électrophile"



"Addition 4 + 2 (Diels Alder)"

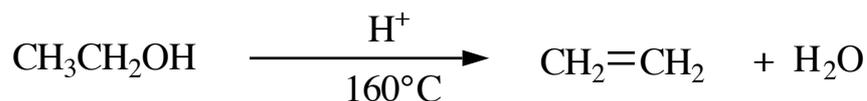


"Hydrogénation"



3) Réactions d'élimination:

"Déshydratation"



"Déhydrohalogénéation"



VIII) LES HYDROCARBURES SATURES:

1) Nomenclature et caractéristiques physiques:

| nC | Hydrocarbures | Eb (°C) | F (°C) | d à 20°C (g ml ⁻¹) |
|-----|---------------|---------|---------|--------------------------------|
| 1 | Méthane | - 161,7 | - 182,5 | 0,5547 (à 0 °C) |
| 2 | Ethane | - 88,6 | - 183,3 | 0,509 (à - 60 °C) |
| 3 | Propane | - 42,1 | - 187,7 | 0,5005 |
| 4 | Butane | - 0,5 | - 138,3 | 0,5787 |
| 5 | Pentane | 36,1 | -129,8 | 0,5572 |
| 6 | Hexane | 68,7 | - 95,3 | 0,6603 |
| 7 | Heptane | 98,4 | - 90,6 | 0,6837 |
| 8 | Octane | 125,7 | - 56,8 | 0,7026 |
| 9 | Nonane | 150,8 | - 53,5 | 0,7177 |
| 10 | Décane | 174,0 | - 29,7 | 0,7299 |
| 11 | Undécane | 195,8 | - 25,6 | 0,7402 |
| 12 | Dodécane | 216,3 | - 9,6 | 0,7487 |
| 13 | Tridécane | 235,4 | - 5,5 | 0,7564 |
| 14 | Tétradécane | 253,7 | 5,9 | 0,7628 |
| 15 | Pentadécane | 270,6 | 10 | 0,7685 |
| 20 | Eicosane | 343 | 36,8 | 0,7886 |
| 100 | Hectane | | | |

| nC | Cycloalcanes | Eb (°C) | F (°C) | d à 20°C (g ml ⁻¹) |
|----|--------------|---------|---------|--------------------------------|
| 3 | Cyclopropane | - 32,7 | - 127,6 | - |
| 4 | Cyclobutane | 12,5 | - 50 | 0,704 |
| 5 | Cyclopentane | 49,3 | - 93,9 | 0,751 |
| 6 | Cyclohexane | 80,7 | 6,6 | 0,779 |
| 7 | Cycloheptane | 118,5 | - 12 | 0,811 |
| 8 | Cyclooctane | 150 | 14,3 | 0,834 |

2) **Isoméris des alcanes:** Nombre d'isomères possible pour la formule C_nH_{2n+2}

| nC | Isomères |
|----|----------|
| 1 | 1 |
| 2 | 1 |
| 3 | 1 |
| 4 | 2 |
| 5 | 3 |
| 6 | 5 |
| 7 | 9 |
| 8 | 18 |
| 9 | 35 |
| 10 | 75 |
| 15 | 4.347 |
| 20 | 366.319 |

3) Calcul du nombre d'insaturation:

Le nombre d'insaturation correspond au nombre de doubles liaisons ou de cycles présents dans un composé de formule brute $C_xH_yO_zN_uCl_t$, par rapport à l'alcane correspondant C_xH_{2x+2} . (NB: une triple liaison correspond à deux insaturations)

Le nombre n_i d'un composé de formule brute $C_xH_yO_zN_uCl_t$, dit "**nombre d'insaturation**", est donnée par la relation suivante:

$$n_i = \frac{2x + 2 - y - t + u}{2} \quad \text{pour } C_xH_yO_zN_uCl_t$$

Le principe de cette relation repose sur les points suivants:

a) un atome oxygène peut s'insérer dans une liaison C-H, sans changer le nombre de H par rapport aux C, donc z ne rentre pas en compte dans le calcul d'insaturation.

b) en s'insérant dans une liaison C-H, un atome d'azote introduit une liaison supplémentaire donc éventuellement un H, ce qui explique que u soit compté positivement.

c) en substituant une liaison C-H par un atome d'halogène (Cl, Br, I) cela supprime un H dans la formule, ce qui explique que t soit compté négativement.

d) la formation d'une double liaison ou d'un cycle se traduit par une diminution de 2H par rapport à l'alcane aliphatique correspondant, ce qui explique de l'on divise par deux pour obtenir le nombre d'insaturation.

ex: benzène C_6H_6

$$n_i = [(2 \times 6) + 2 - 6] / 2 = 4 \text{ insaturations (3 C=C + 1 cycle)}$$

cyclohexanone $C_6H_{10}O$

$$n_i = [(2 \times 6) + 2 - 10] / 2 = 2 \text{ insaturations (1 C=O + 1 cycle)}$$

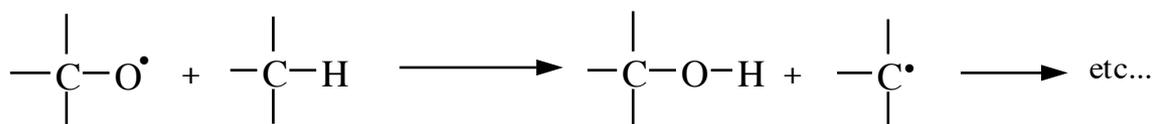
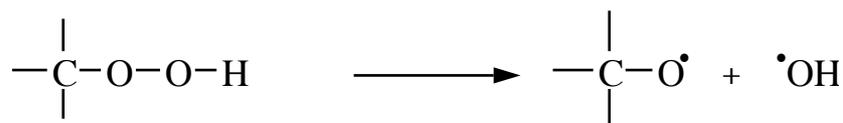
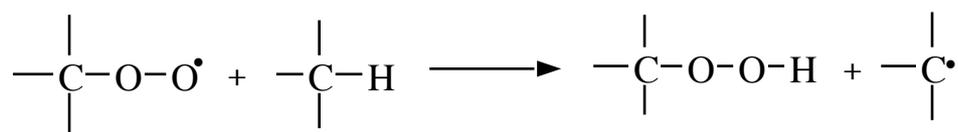
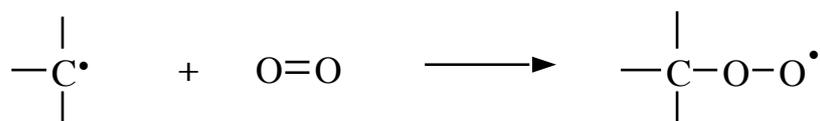
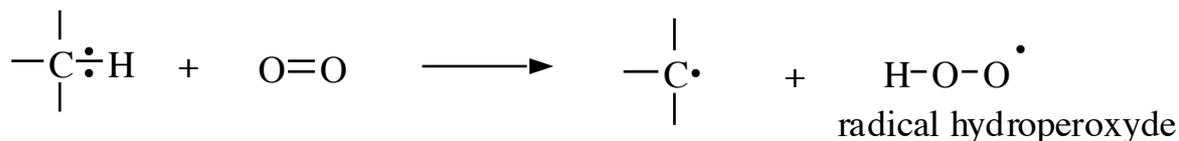
4) Réactivité des alcanes:

a) Combustion:

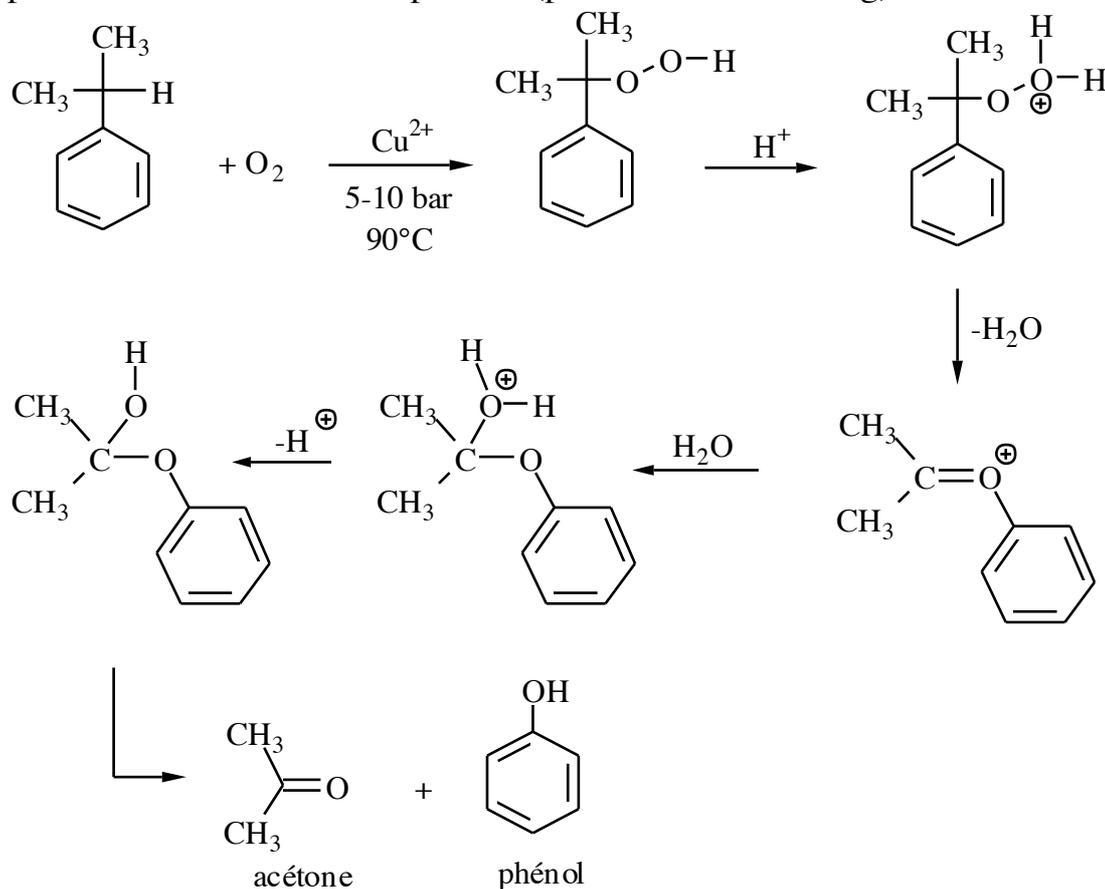
La combustion est une oxydation complète en CO_2 et H_2O , qui se produit selon un mécanisme radicalaire:



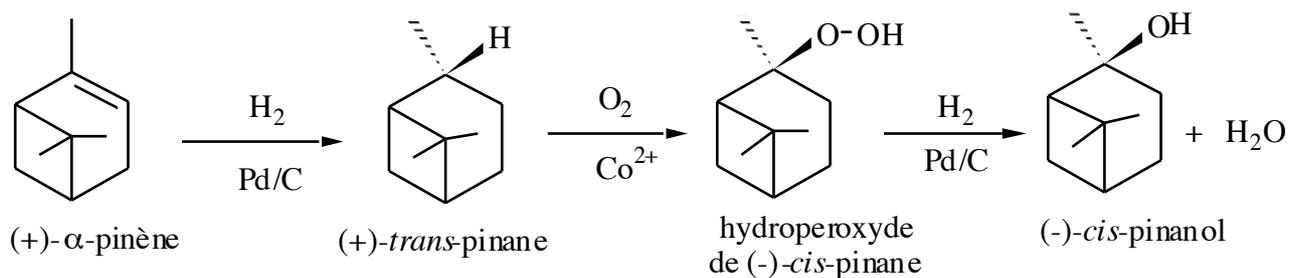
Mécanisme de combustion: radicalaire



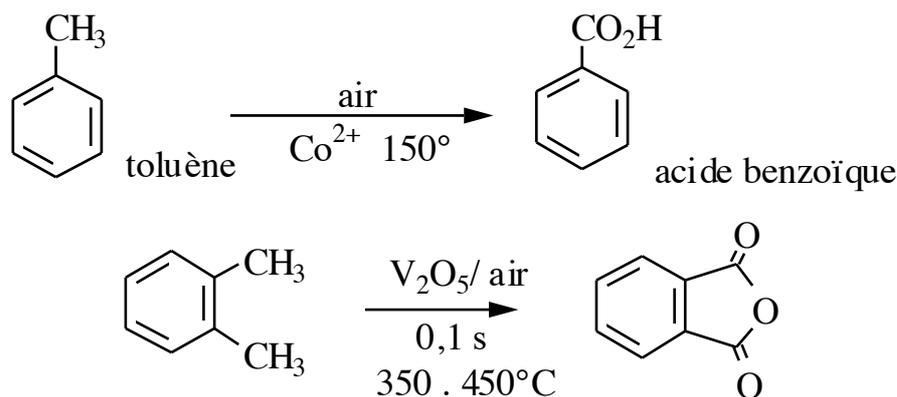
b) Oxydations sélectives: Formation d'hydroperoxyde de cumyle et application pour la production d'acétone et de phénol: (procédé Hook et Lang)



- Préparation de pinanol à partir de pinène:

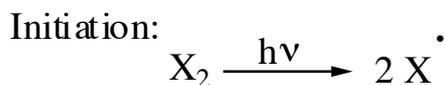


- Oxydation de la chaîne latérale d'un composé aromatique

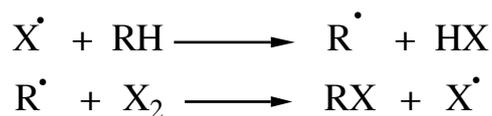


c) Halogénéation:

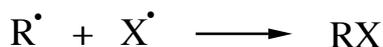
L'halogénéation des alcanes procède par un mécanisme radicalaire:



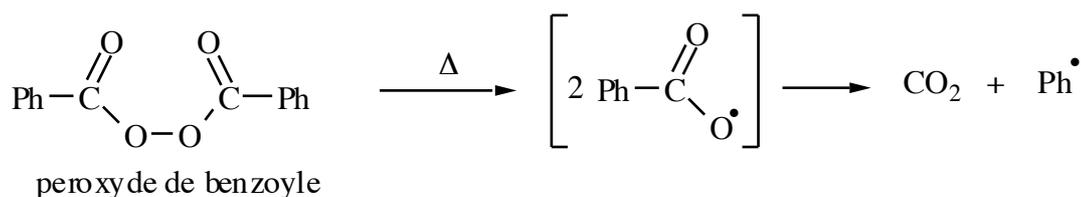
Propagation:

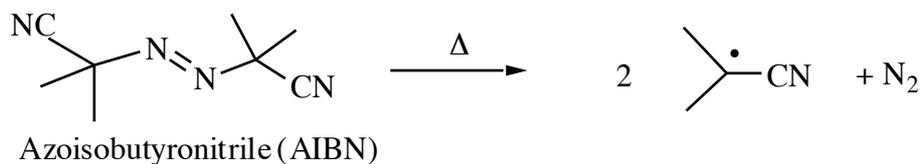


Terminaison:



La formation des radicaux X[•] est provoquée par chauffage ou photochimiquement, ou encore en utilisant un amorceur radicalaire, comme le peroxyde de benzoyle ou l' AIBN



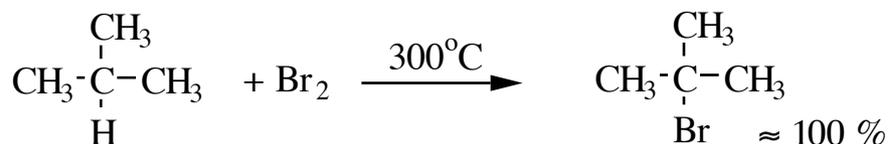
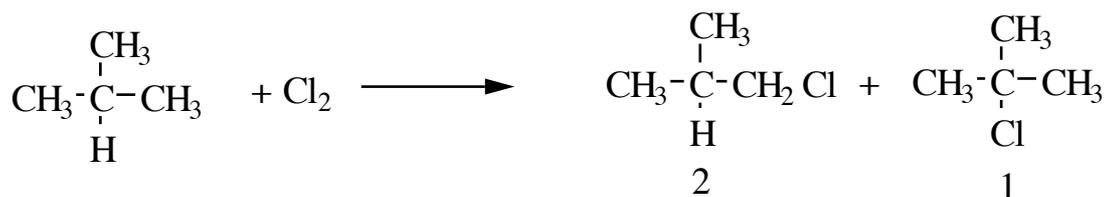
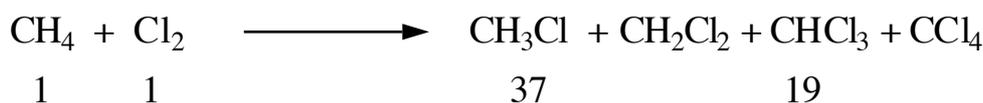


Dans ce cas, le radical A^\cdot , qui est formé par décomposition de l'amorceur A_2 , réagit avec X_2 et RH , pour donner X^\cdot et R^\cdot qui propage la réaction d'halogénéation:



Réactivités relatives des atomes d'halogène avec une liaison C-H

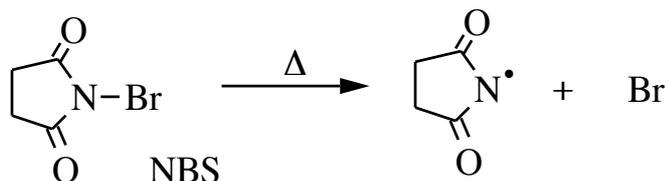
| | RCH_2-H | R_2CH-H | R_3C-H |
|-------------------------|-----------|-----------|----------|
| F^\cdot (25° C, gaz) | 1 | 1,2 | 1,4 |
| Cl^\cdot (25° C, gaz) | 1 | 4 | 5 |
| Br^\cdot (98 °C, gaz) | 1 | 250 | 6300 |



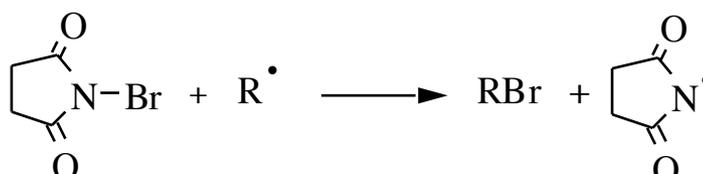
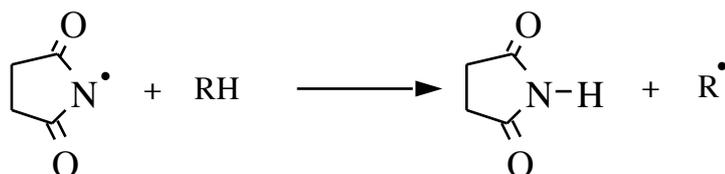
Dans le cas du chlore, les réactions sont moins sélectives que pour le brome, et la proportion des produits va dépendre du ratio substrat/ Cl_2 .

Les réactions de bromation ou de chloration peuvent se faire également en utilisant le N-bromo succinimide (**NBS**) ou l'équivalent chloré (**NCS**) qui sont cristallisés, et faciles à utiliser. Ces réactifs sont souvent employés pour l'halogénéation de composés allyliques ou benzyliques, par chauffage ou en association avec un amorceur radicalaire. Mécanisme:

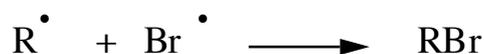
Initiation:



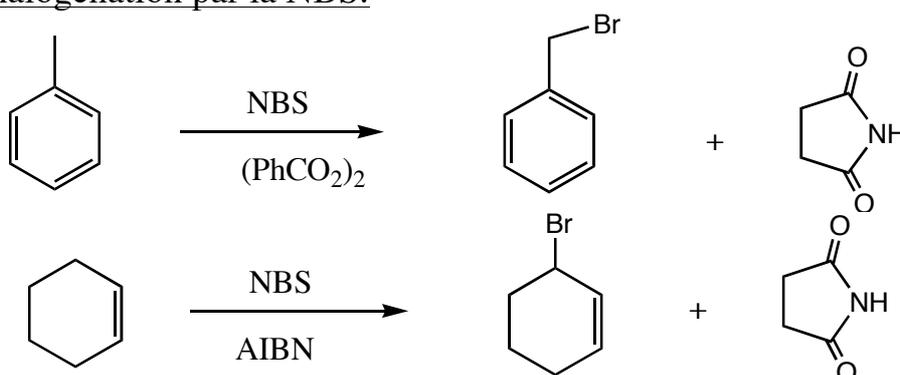
Propagation:



Terminaison:



Exemples d'halogénéation par la NBS:



§ VIII, pour en savoir plus:

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

pages 41 à 50

Chimie organique (cours) -

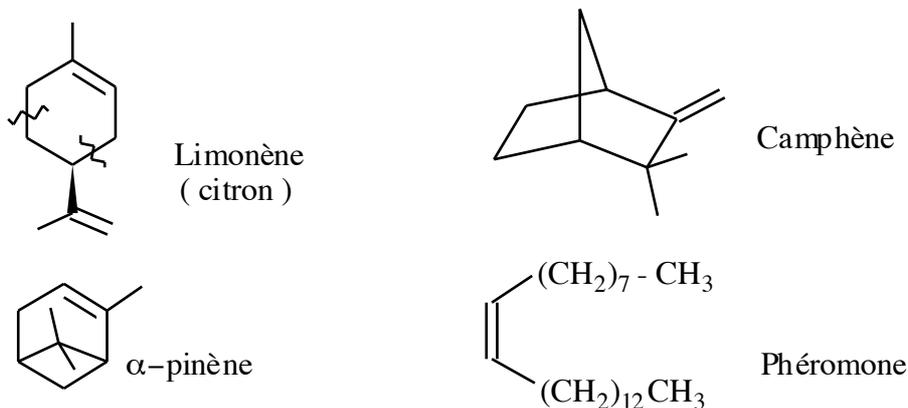
P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U

pages 171 à 183

XI) LES HYDROCARBURES INSATURES:

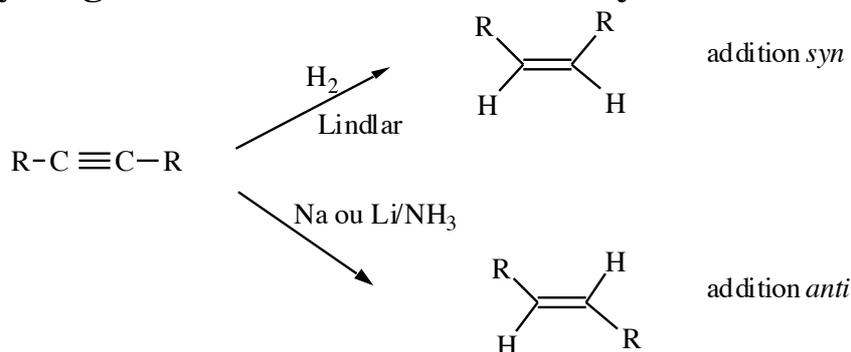
A) LES ALCENES:

1) Produits naturels:

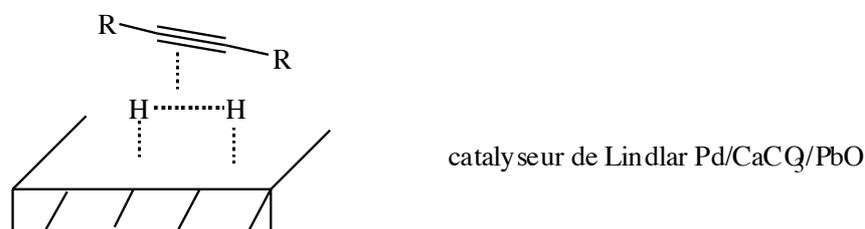


2) Méthodes de préparation des Alcènes:

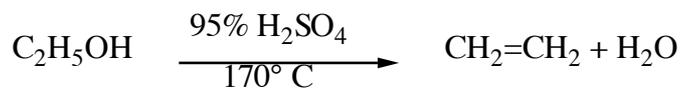
a) par hydrogénation ou réduction des alcynes:



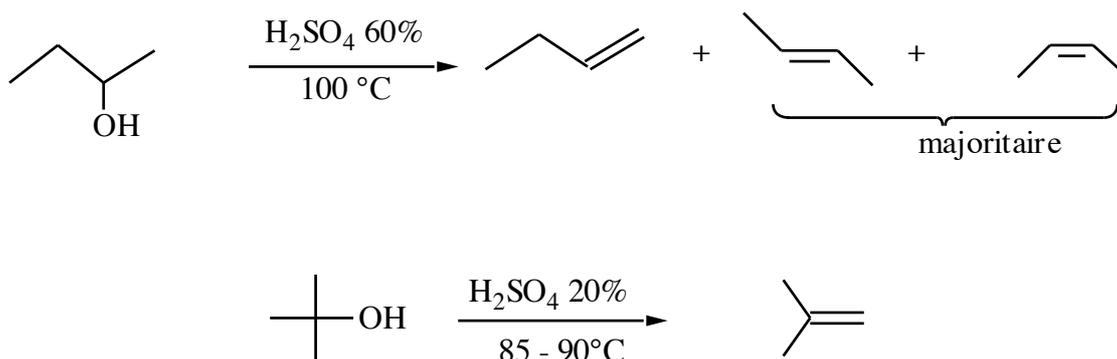
Mécanismes d'hydrogénation *syn*:



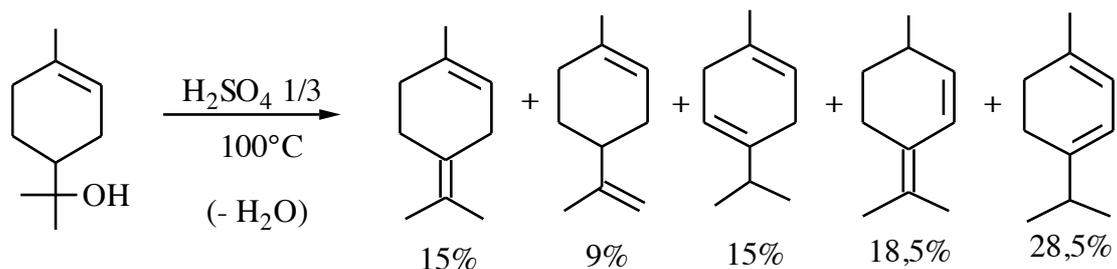
b) par déshydratation des alcools:



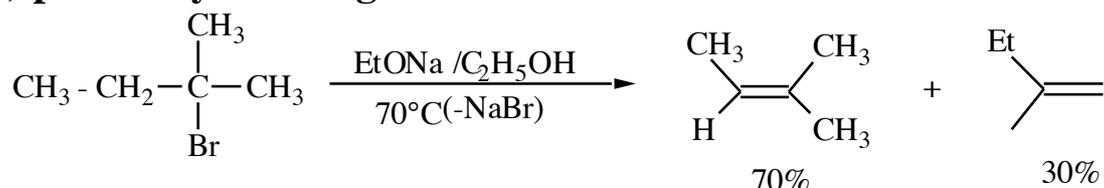
La déshydratation est une élimination ionique qui conduit souvent à l'oléfine la plus substituée par un **mécanisme E1** faisant intervenir un carbocation. On dit que l'élimination obéit à la **règle de Saytzeff**



La déshydratation des alcools en milieu acide n'est pas une réaction sélective et peut conduire à la formation d'oléfines isomères:

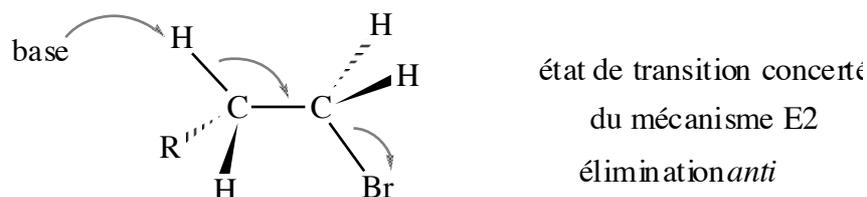


c) par déshydrohalogénéation:

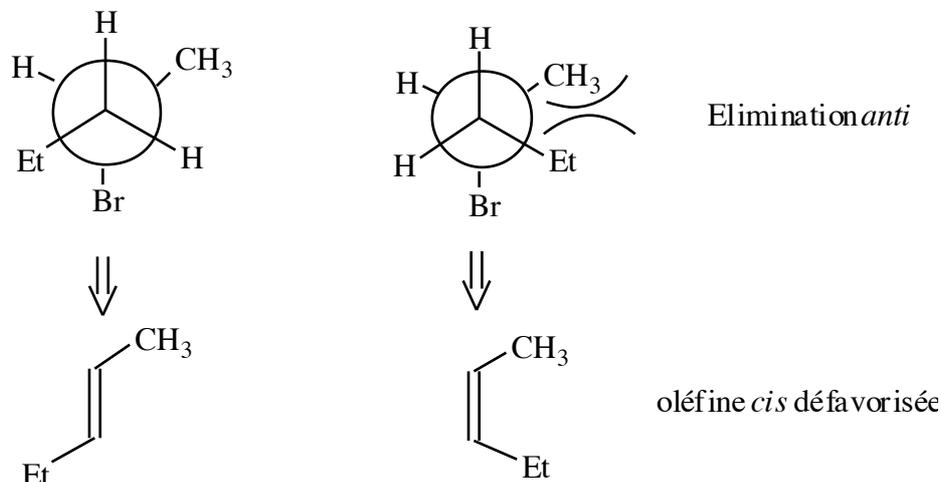
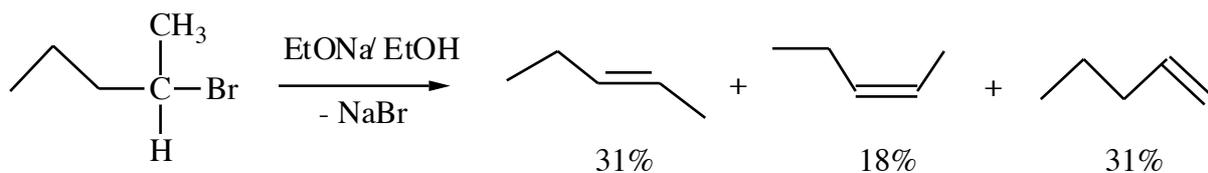


La déshydrohalogénéation des halogénures qui se produit en présence d'une base forte, est une réaction d'élimination. Celle-ci est généralement sous contrôle thermodynamique et conduit à l'oléfine la plus substituée. On dit qu'elle obéit à la **règle de Saytzeff**

***Mécanisme et stéréochimie de l'élimination E2:** $v = k[RX][base]$

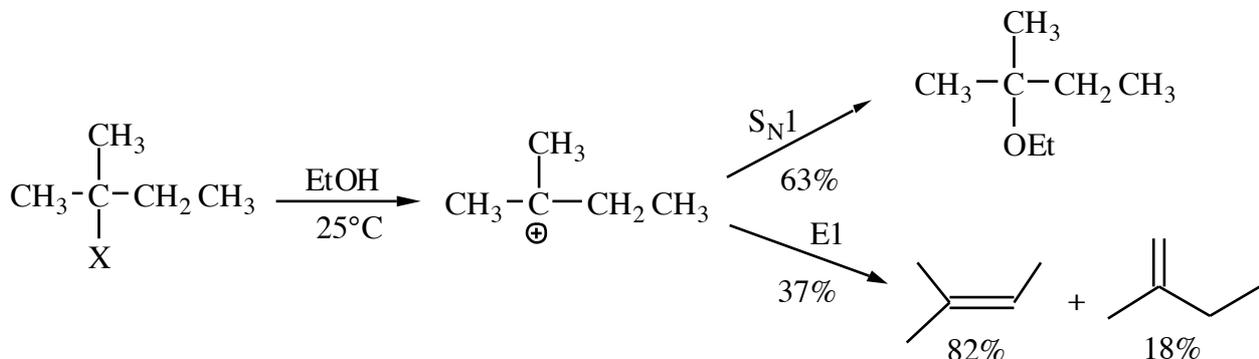


L'élimination **E2** se produit avec les halogénures primaires RCH_2X ou secondaires $RR'CHX$



***Mécanisme de l'élimination E1:** $v = k[RX]$

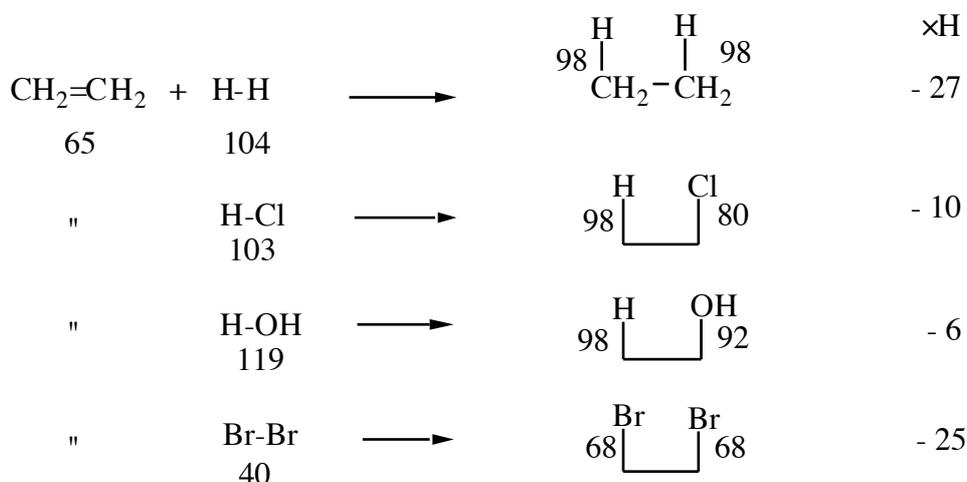
Ce mécanisme s'observe lorsque l'halogénure peut former un carbocation stabilisé (ex: halogénure tertiaire $RR'RCX$) et aussi lorsque la base est faible. Dans ce cas la déshydrohalogénéation est en compétition avec la **substitution nucléophile S_N1** , et la solvolysé.



3) Chimie des alcènes:

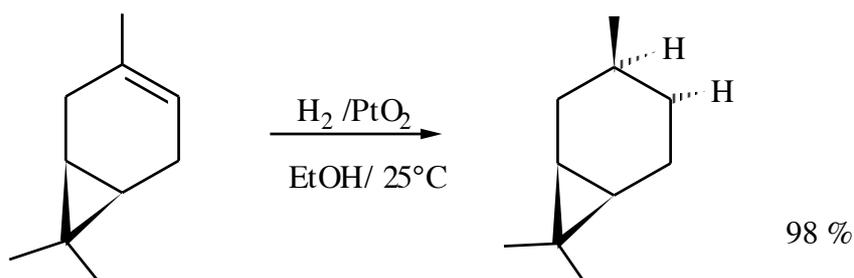
a) Aspects thermodynamiques:

En général, la réaction d'une double liaison va entraîner la rupture d'une liaison π (≈ 60 kcal) et d'une liaison σ (≈ 80 kcal), respectivement dans le substrat et le réactif, et conduire à la formation 2 liaisons σ ($\approx 2 \times 80$ kcal) dans le produit.

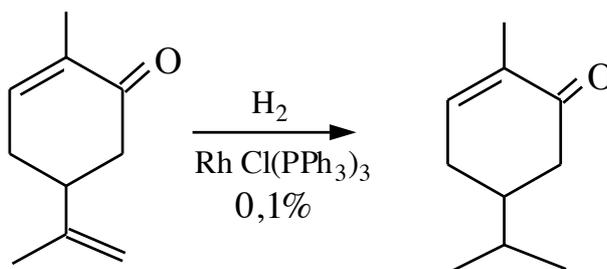


b) Hydrogénation par catalyse hétérogène ou homogène:

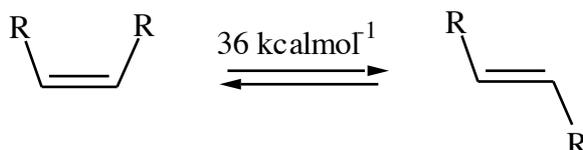
Les doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ se réduisent beaucoup plus facilement que les $\text{C}=\text{O}$. La stéréochimie d'hydrogénation est sensible à l'encombrement stérique



- Catalyseur homogène de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$:



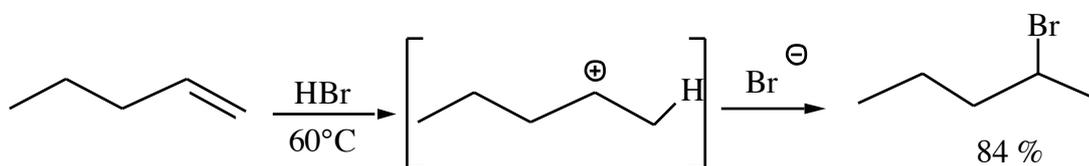
c) **Isomérisation**: L'isomérisation *cis/trans* peut être réalisée par chauffage, par catalyse acide ou par un métal de transition, ou encore par voie photochimique.



d) **Les additions électrophiles**:

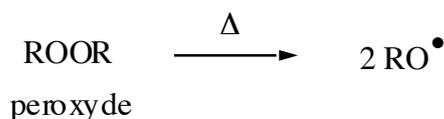
- **Addition d'hydracide HX**:

L'addition d'hydracide sur un alcène se produit *via* la formation d'un carbocation Intermédiaire. Cette addition respecte la **règle de Markovnikov**, suivante:
le proton se fixe sur le carbone le moins substitué et l'halogénure sur le carbone le plus substitué.

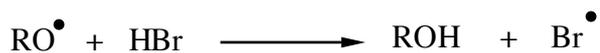


Dans le cas où l'addition d'hydracide est réalisée par **voie radicalaire**, la régiosélectivité est inverse et conduit au dérivé bromé sur le carbone le moins substitué. On dit alors que l'addition est **anti-Markovnikov** ou que l'on a un effet **Karash**. Ce type d'addition s'obtient par voie photochimique ou en utilisant un activateur radicalaire.

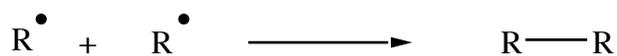
Initiation:



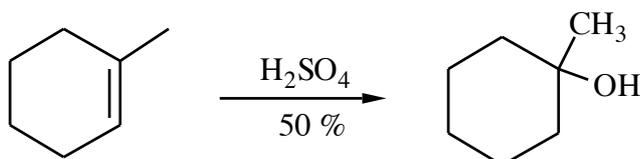
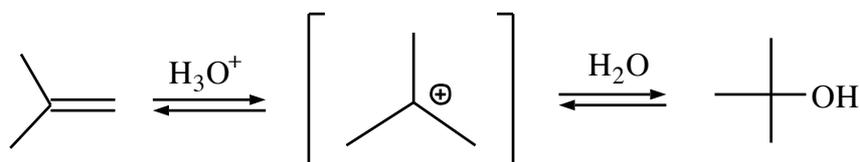
Propagation:



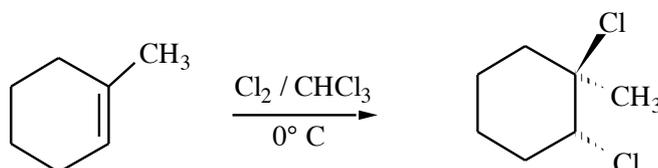
Terminaison:



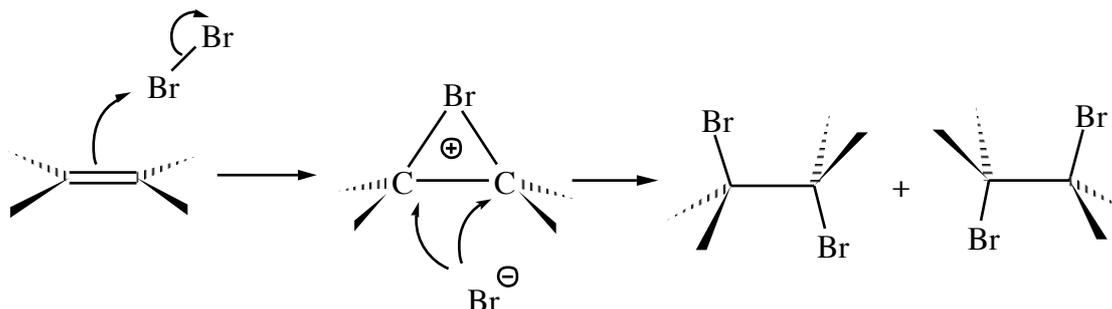
- Addition d'eau: hydratation:



- Addition d'halogène X₂:

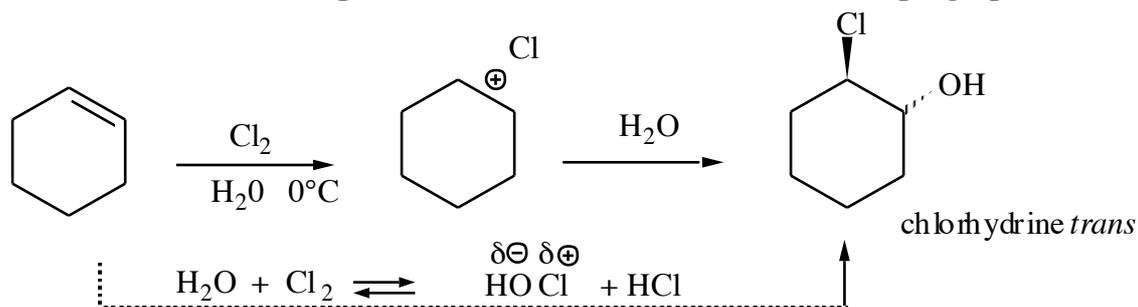


Mécanisme d'addition anti

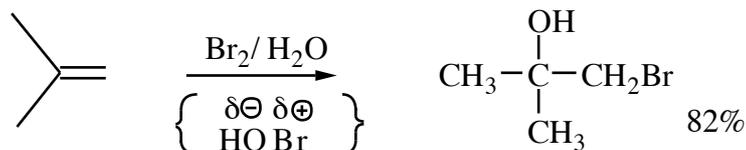


- Addition d'eau de chlore:

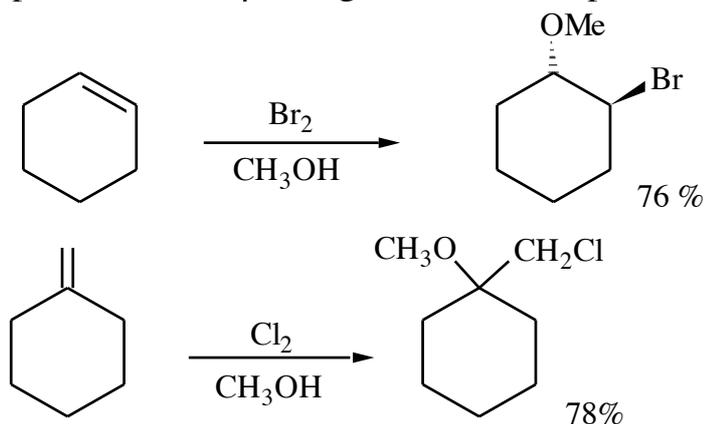
dans ce cas l'ion ponté intermédiaire (chloronium) est piégé par l'eau



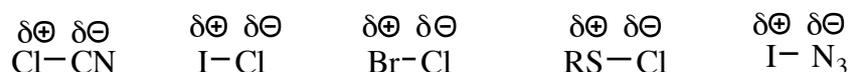
La régiosélectivité de cette addition respecte la **règle de Markovnikov** (Br ou Cl sur le carbone le moins substitué, OH sur le carbone le plus substitué).



Dans le cas où le solvant est un alcool, l'ion ponté intermédiaire s'ouvre par attaque *anti* pour donner le β -halogénoéther correspondant.



- Autres réactifs d'addition électrophile:

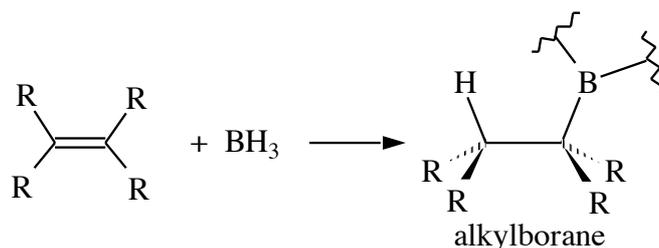


e) Hydroboration:

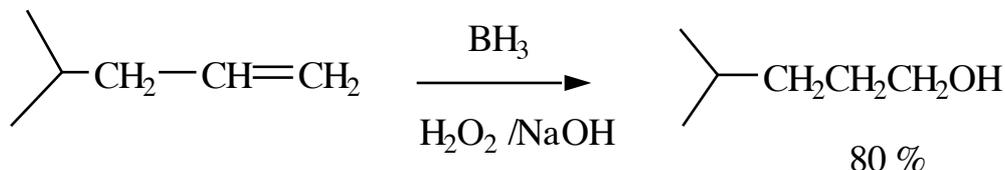
Principaux agents d'hydroboration :



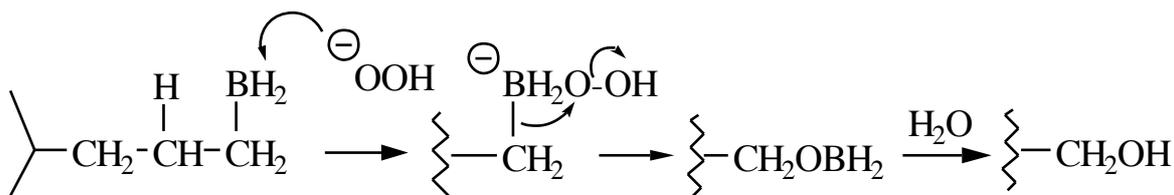
Mécanisme: Addition *syn* avec une régiosélectivité anti Markovnikov



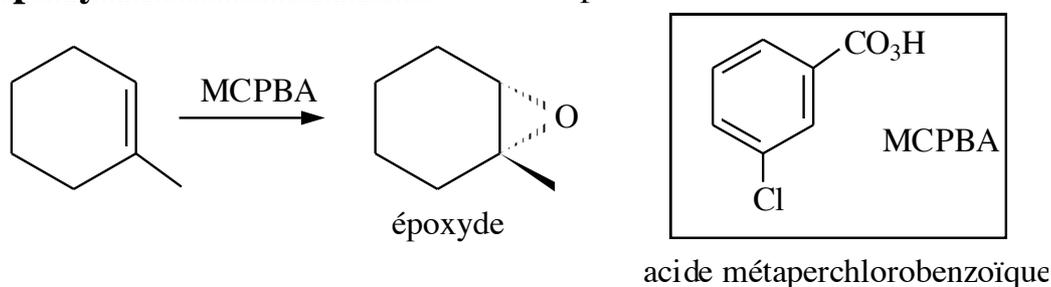
Application des alkylboranes: la décomposition des organoboranes par l'eau oxygénée en milieu basique conduit à l'alcool que l'on aurait par hydratation de la double liaison selon un mécanisme *anti* Markovnikov



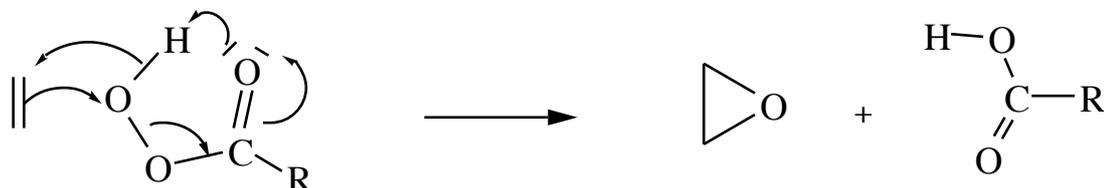
Mécanisme: $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OOH}^- + \text{H}_2\text{O}$



f) Epoxydation des alcènes: avec un peracide

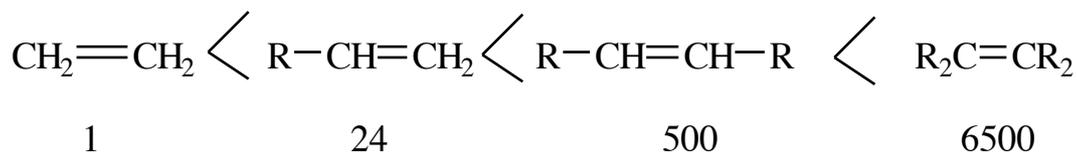


Mécanisme:

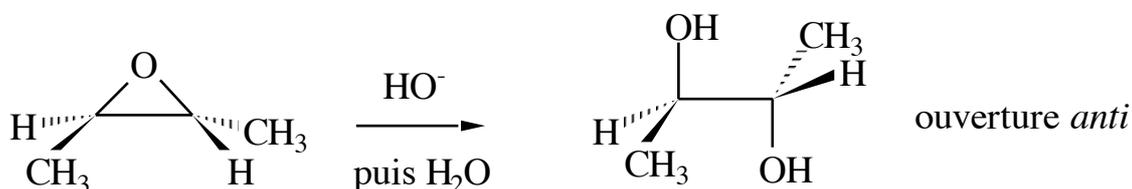


Autre agent d'époxydation : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

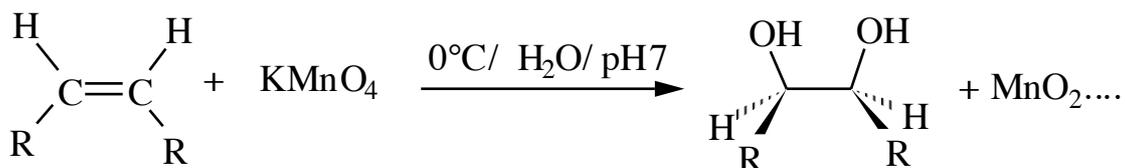
Vitesses d'époxydation relatives :



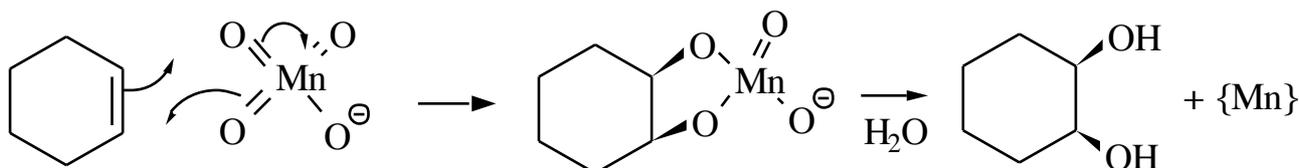
Application des époxydes pour la formation de diol *trans* par hydrolyse basique



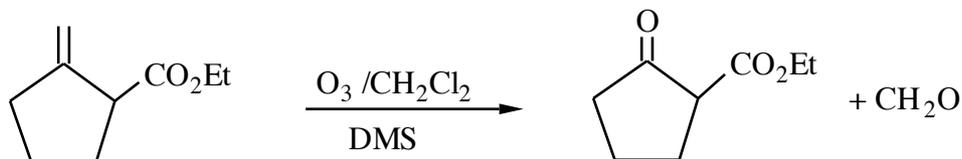
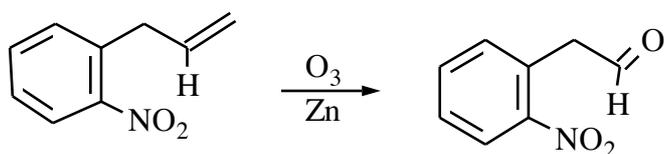
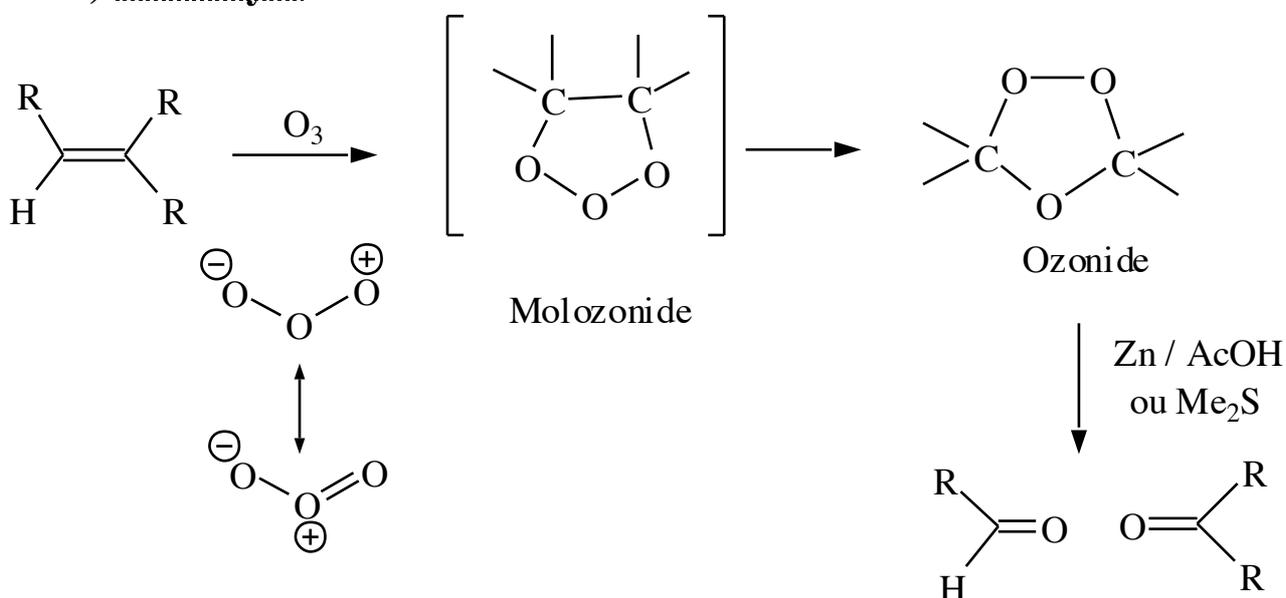
g) Dihydroxylation *syn*: par utilisation de KMnO_4 ou de OsO_4



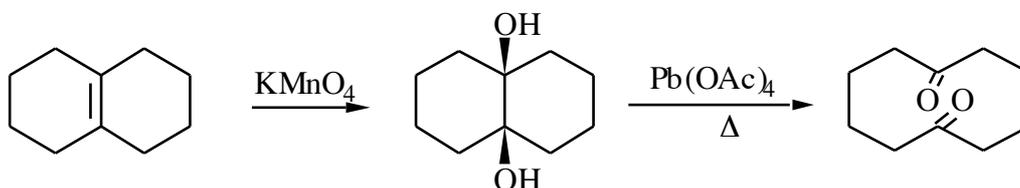
Mécanisme:



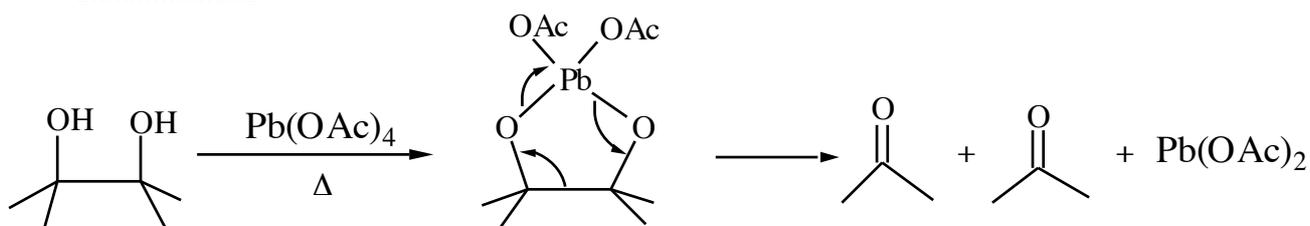
h) Ozonolyse:



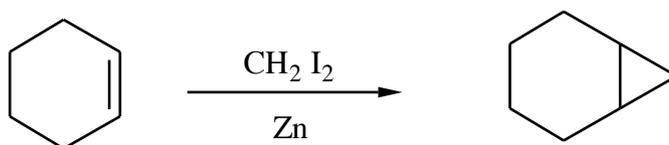
Méthode alternative: coupure de diol par le tétracétate de plomb $\text{Pb}(\text{OAc})_4$



Mécanisme:



i) Cyclopropanation: par réaction de “Simmons Smith“



B) LES DIENES:

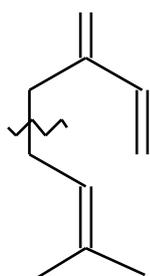
1) Produits naturels: Phéromones attractives d’insectes

| nom | espèce | sexe | structure de la phéromone |
|-------------------------|-----------------|---------|---------------------------|
| lépidoptère Bombykol | Bombix mori | femelle | |
| codlémone | Cydia pomonella | femelle | |
| eudémone | Lobesia botrana | femelle | |

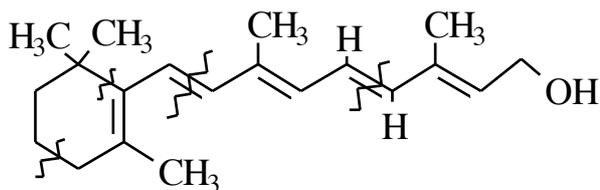
Terpènes: Les terpènes sont des substances naturelles que l'on trouve en général dans les végétaux, mais qui sont présents également dans le règne animal ou les organismes marins. Leur biosynthèse résulte de la combinaison d'un certain nombre de motifs isopréniques, et leur formule brute correspond à $C_{5n}H_{10n}$ avec $n=0, 1...$



On dit que l'on a un monoterpène $C_{10}H_{20}$, un sesquiterpène $C_{15}H_{30}$ ou un diterpène $C_{20}H_{40}$ selon qu'ils sont constitués de 2, 3 ou 4 motifs isopréniques respectivement. Dans ce cas, on dit qu'ils respectent la **règle isoprénique**. Bien entendu, beaucoup de composés terpéniques naturels portent des groupes fonctionnels (OH, C=O) qui résultent de leur métabolisme.



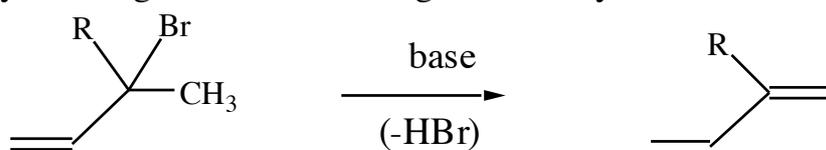
Myrcène



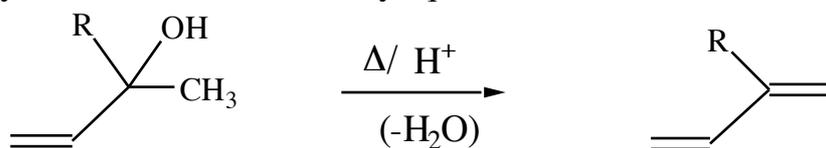
Rétinol(vitamine A)

2) Méthodes de préparation des diènes:

- Par déshydrohalogénéation d'un halogénure d'allyle:

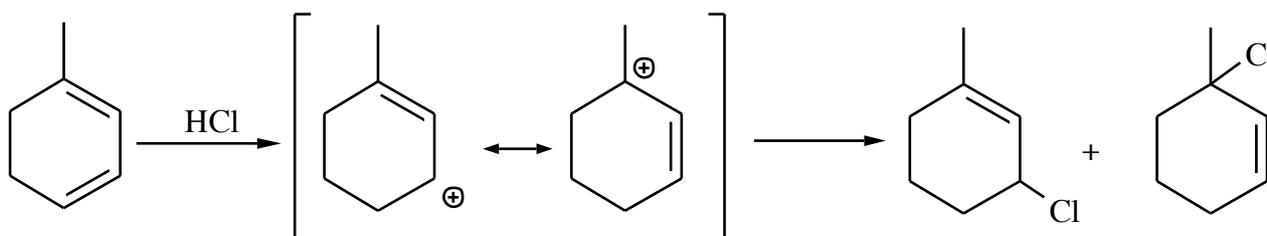


- Par déshydratation d'un alcool allylique:

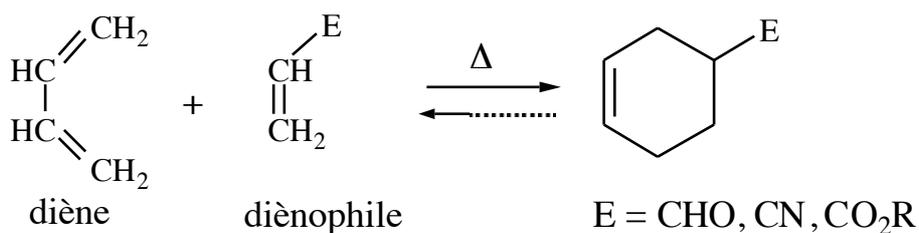


3) Réactivité:

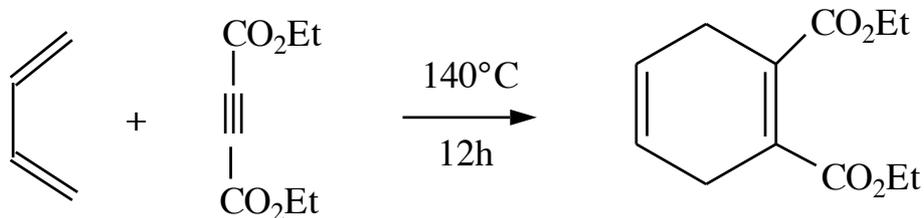
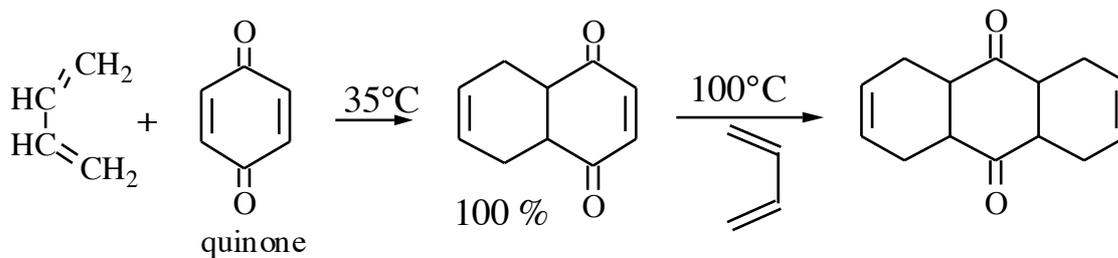
a) **Les diènes donnent lieu à des additions-1,2 ou 1,4:** exemple de l'addition d'HCl



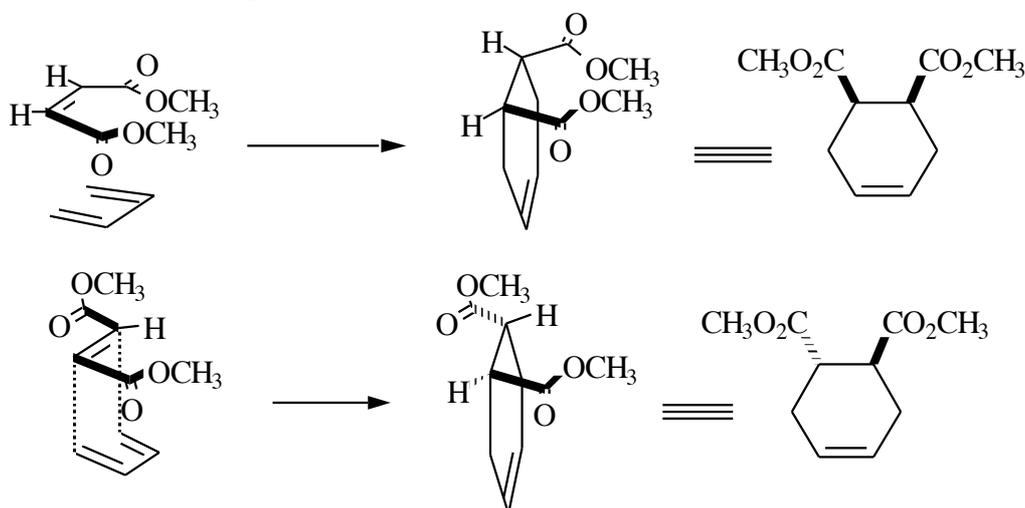
b) **Cycloaddition de Diels Alder:** cette réaction peut être réversible



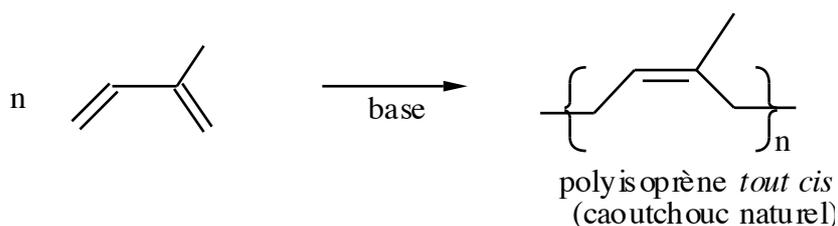
- Autres exemples:



- Le mécanisme de la cycloaddition est concerté et la stéréochimie se produit avec rétention de la configuration du diénophile

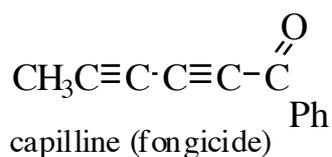


c) Polymérisation des diènes:

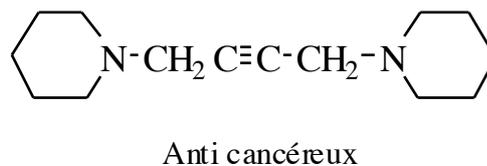
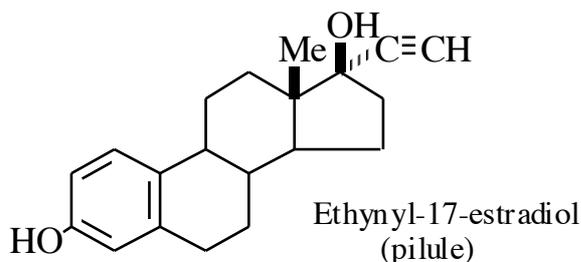


C) ALCYNES :

1) Produits naturels et composés d'intérêt biologique:

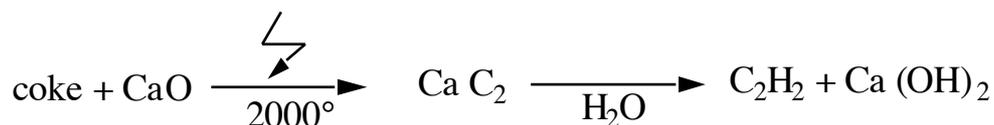


présent dans de nombreuses huiles essentielles

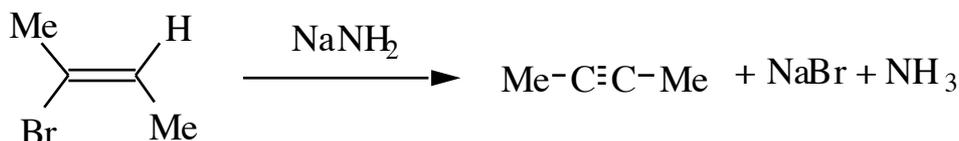


2) Méthodes de préparation des alcynes:

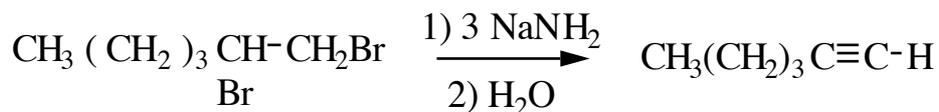
a) par hydrolyse de carbure de calcium:



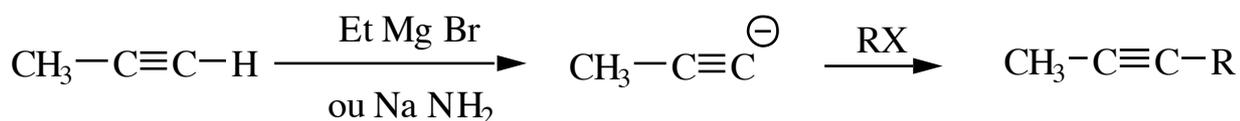
b) Par déshydrohalogénéation:



Par double déshydrohalogénéation:



c) Par alkylation de l'acétylène ou d'un alcyne vrai:



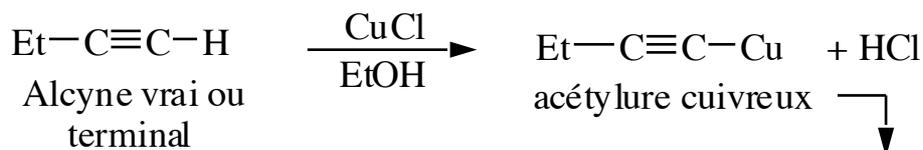
3) Réactivité:

a) Hydrogénation en alcène *cis*: (voir chapitre des alcènes)

en présence d'un catalyseur de Pd désactivé (Lindlar)

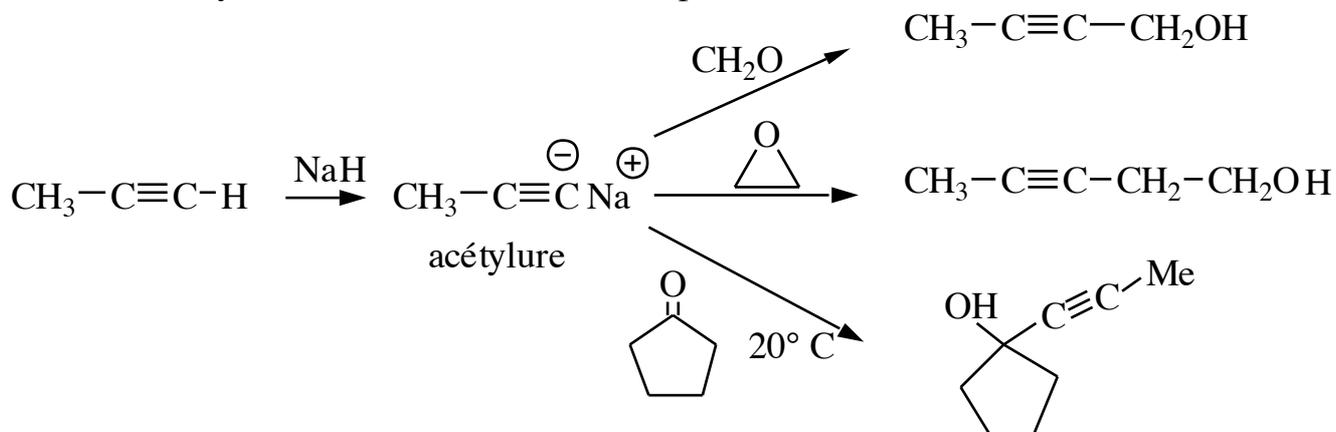
a) Réduction en alcène *trans* par le sodium dans l'ammoniac: (voir chapitre des alcènes)

c) Application des acétylures:

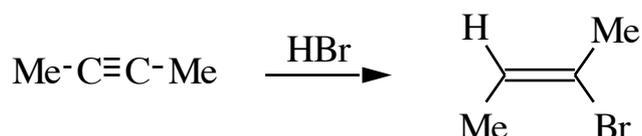




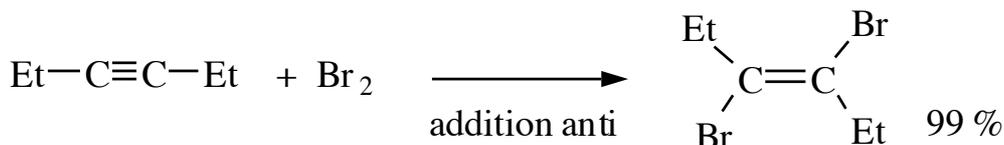
Les acétylures sont de très bons nucléophiles:



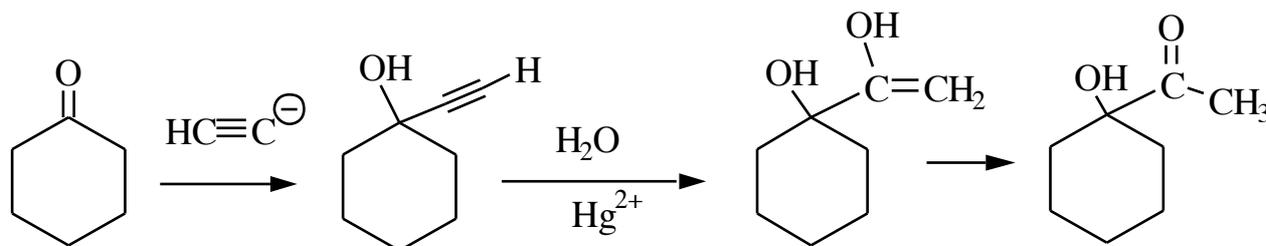
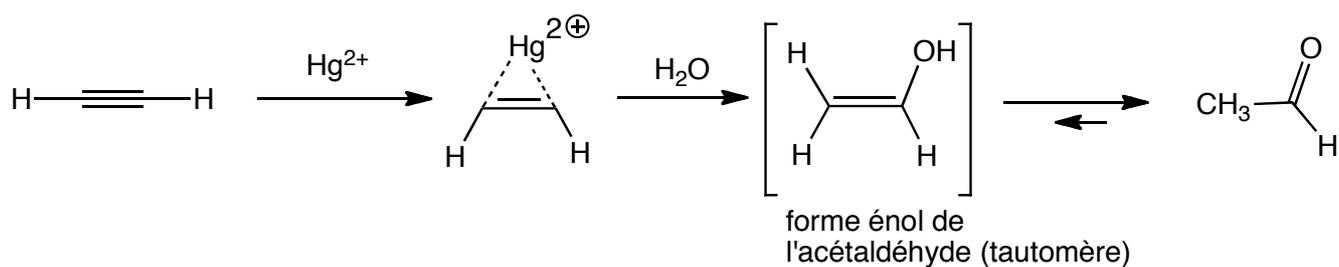
d) Addition d'hydracide: en *anti* et selon Markovnikov.



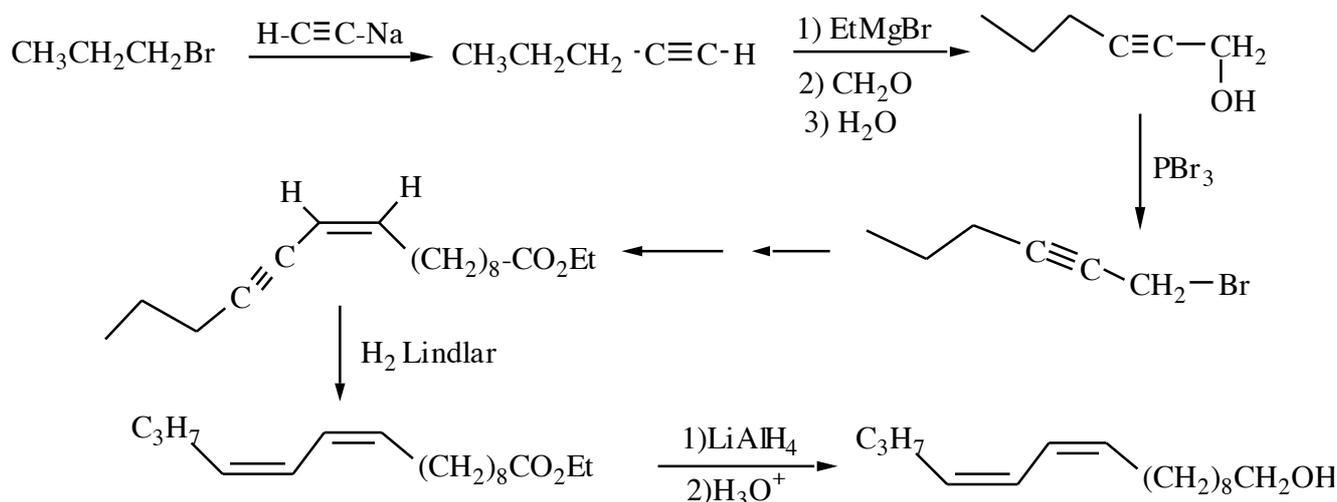
e) Addition d'halogène:



f) Hydrolyse en présence d'un sel mercurique (catalyseur):



g) Application: synthèse d'une phéromone (le Bombykol)



§ IX, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E

pages 119 à 137

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

pages 77 à 149

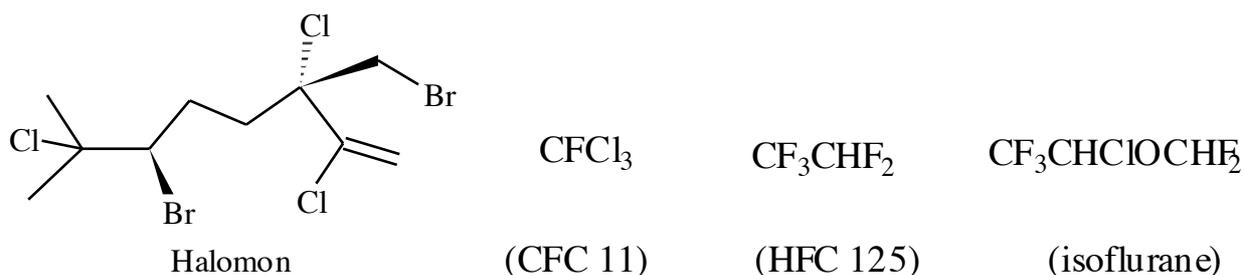
Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U

pages 184 à 218

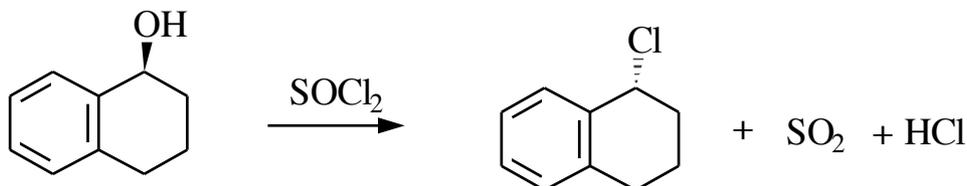
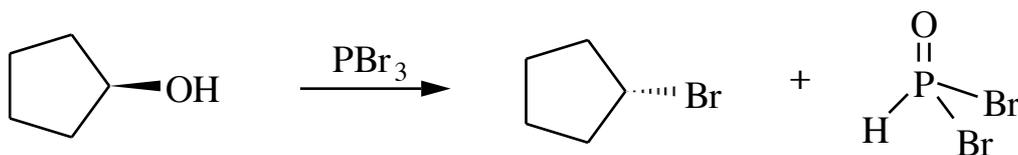
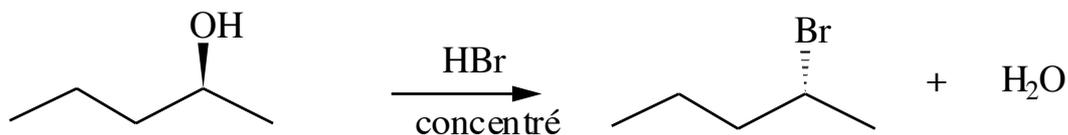
X) LES HALOGENURES:

1) Produits naturels et substances d'intérêt économique:



2) Méthodes de préparation:

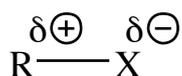
- Par halogénéation des alcanes: ex $\text{CH}_4/\text{Cl}_2/h\nu$ (voir chap. alcanes)
- Par addition de HX sur les alcènes ou alcyne (voir chap. alcènes, alcyne)
- Par réaction des alcools avec HX, PX_3 , ou SOCl_2



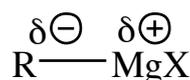
- Par substitution électrophile des aromatiques ou décomposition des sels de diazonium en présence de CuX (voir chapitre sur les aromatiques)

3) Réactivité:

a) Généralités: X= Cl, Br, I

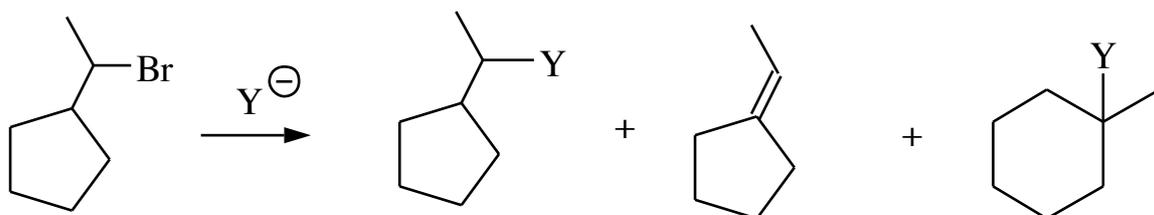


réactif électrophile



réactif nucléophile

Problème: lors d'une substitution nucléophile, il peut y avoir compétition avec élimination ou un réarrangement du squelette carboné.



produits de substitution...d'élimination...de réarrangement

b) Réactions de substitution nucléophile:

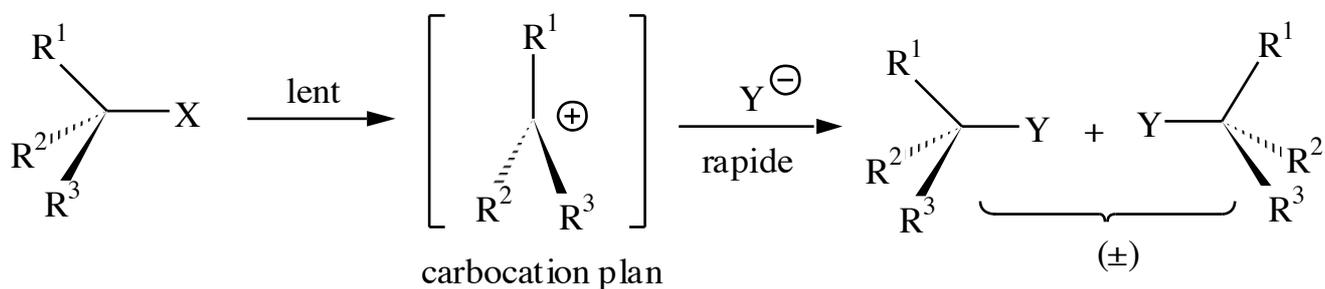
* Mécanisme S_N1: vitesse d'ordre 1: $v = k [\text{RX}]$

Favorisé par:

- la formation d'un carbocation stabilisé (tertiaire, benzylique, allylique)
- un très bon groupe partant (nucléofuge): $\text{TsO}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{H}_2\text{O}^+ > \text{Cl}^-$
- un solvant polaire protique: EtOH, H₂O

Conséquences:

- Racémisation
- il n'y a pas de S_N1 avec les substrats vinyliques ou aromatiques

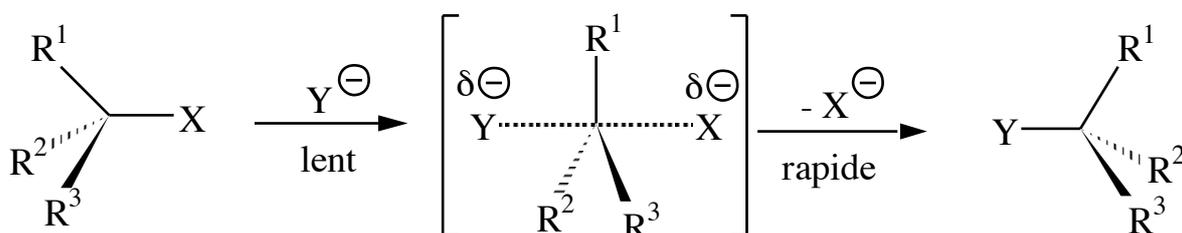


* **Mécanisme S_N2 :** vitesse d'ordre 2 $v = k [RX] [Y^-]$

Celui-ci est favorisée par:

- les substrats ne conduisant pas à des carbocations stabilisés
- un très bon nucléophile: $PhS^- > I^- > Et_3N > EtO^- > Br^- > Cl^- > CH_3OH$
- les solvants polaires non protiques: acétone, DMF, acétonitrile

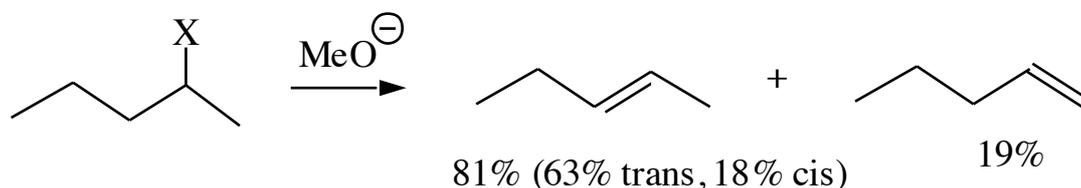
La stéréochimie du S_N2 se produit avec inversion de configuration



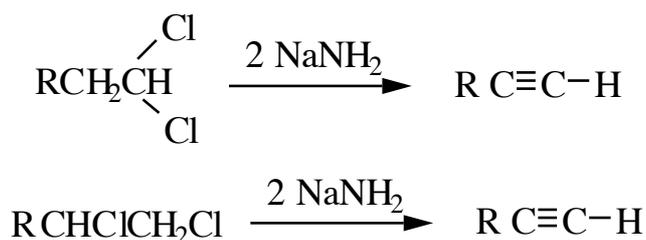
c) Réaction d'élimination:

* Élimination en β : formation d'alcènes (voir chapitres sur les alcènes)

En général l'élimination β conduit à l'alcène le plus substitué (règle de Saytzeff)



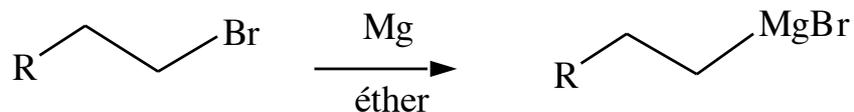
* Double élimination:



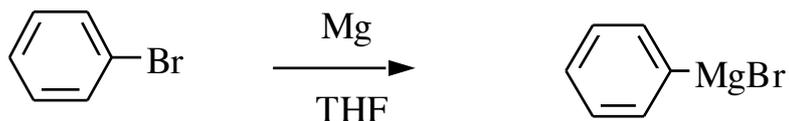
4) Préparation et applications des organométalliques:

a) Réactifs de Grignard: (V. Grignard 1871-1935, prix Nobel 1912)

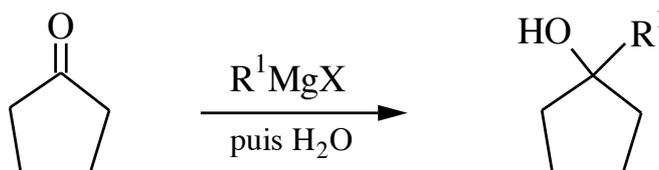
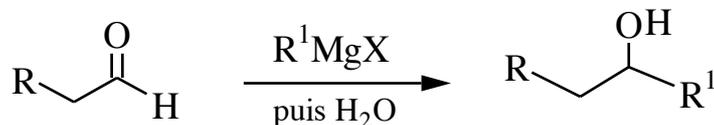
* Préparation à partir des halogénures aliphatiques: $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$



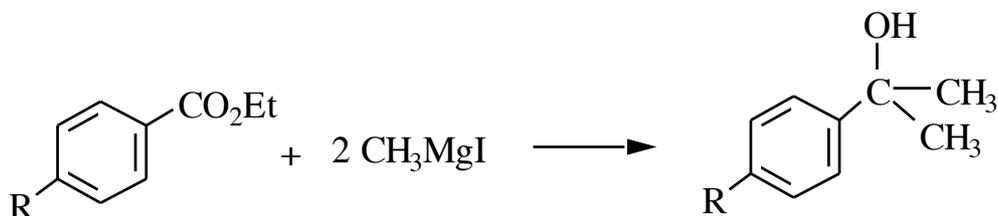
* Préparation à partir des halogénures aromatiques: $\text{ArI} > \text{ArBr} \gg \text{ArCl}$



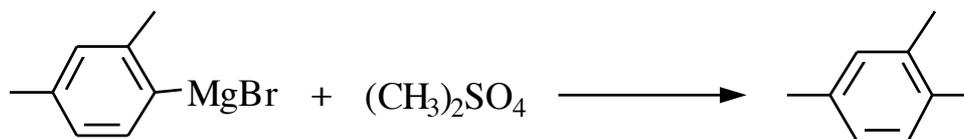
* Réaction avec les aldéhydes ou cétones:



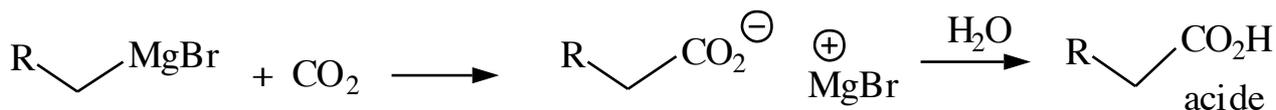
* Réaction avec les esters: formation d'alcools tertiaires



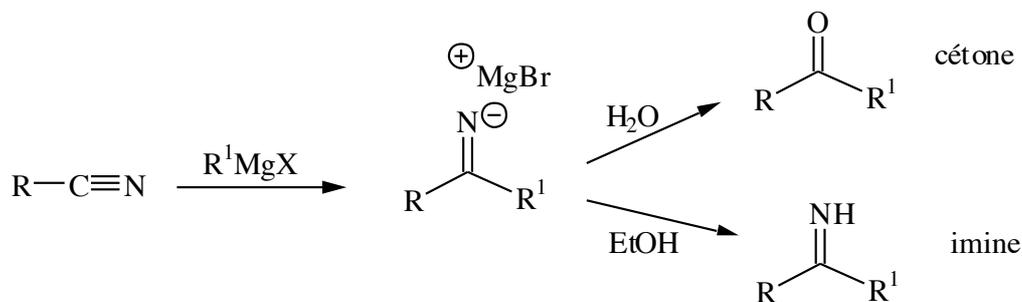
* Méthylation des magnésiens:



* Carbonatation des magnésiens:

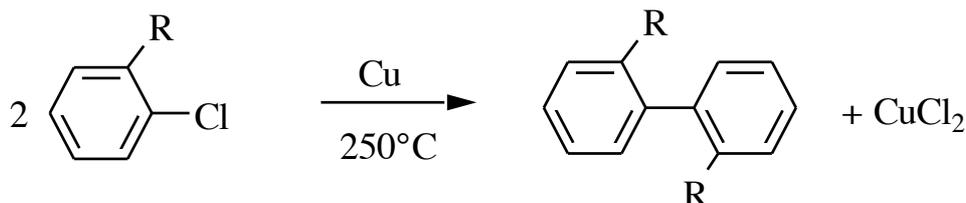


* Réaction avec les nitriles:



b) Réaction directe des halogénures avec les métaux:

* Couplage d'Ullmann:



* Réaction de Wurtz : (1817 - 1884)



§ X, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E

pages 173 à 180

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

pages 217 à 250

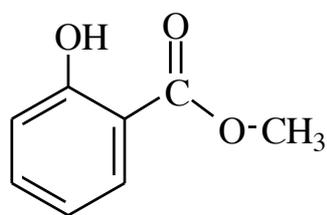
Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U

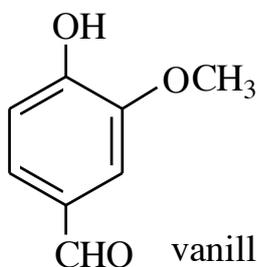
pages 247 à 266

XI) LES HYDROCARBURES AROMATIQUES :

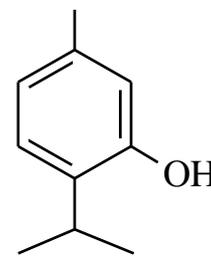
1) Produits naturels et quelques propriétés:



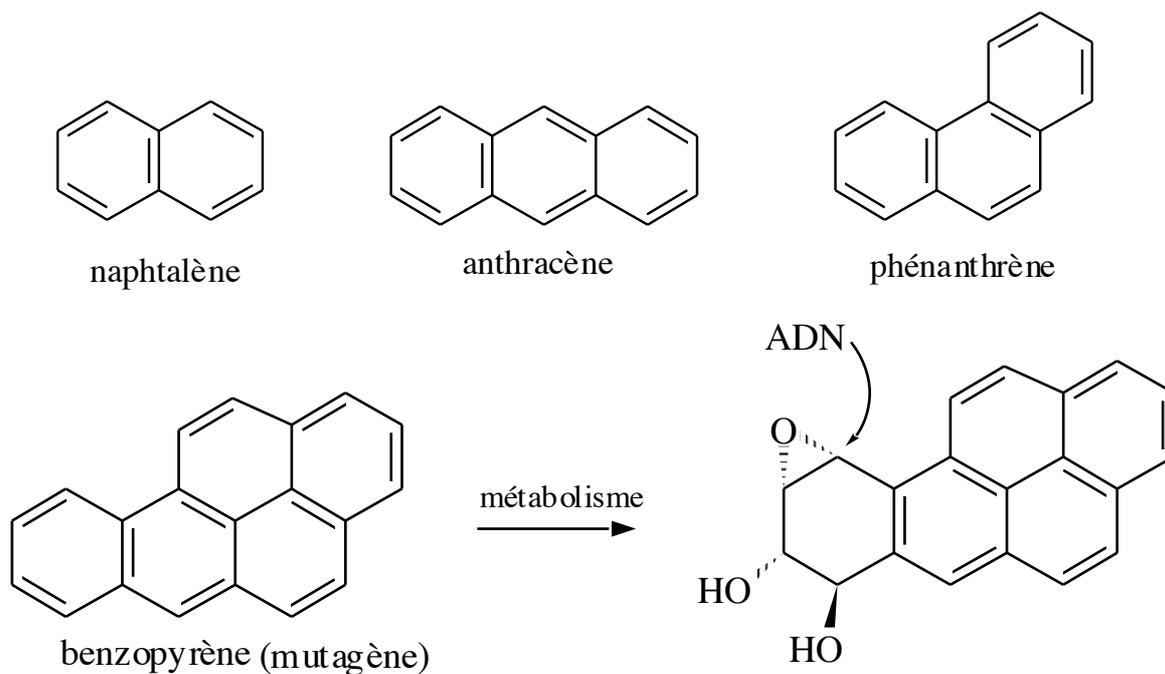
salicylate de méthyle



vanilline

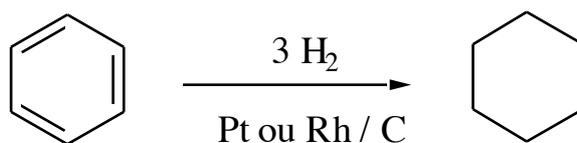


thymol

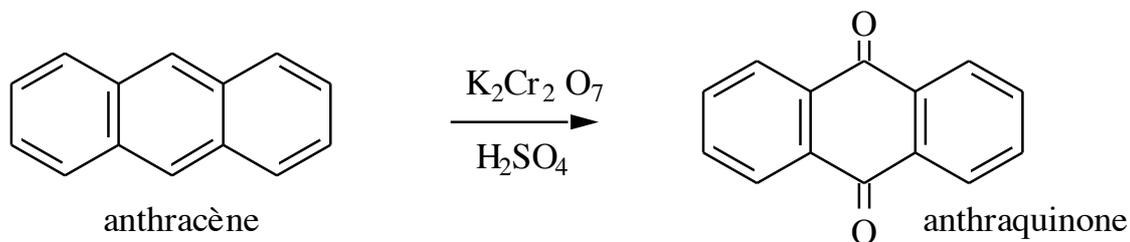


2) Propriétés chimiques et réactivité:

a) Hydrogénation:

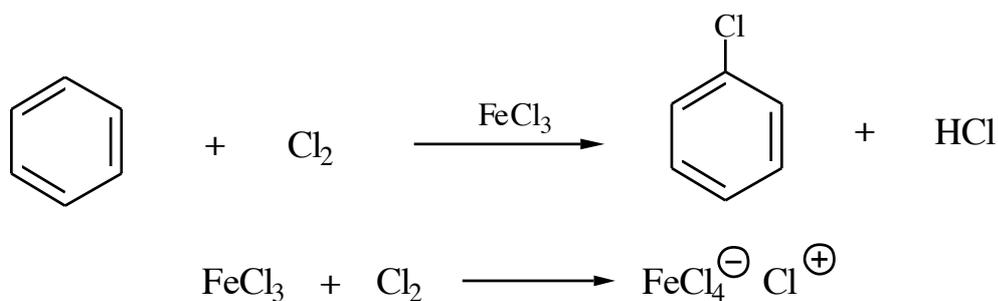


b) Oxydation: Oxydation ménagée de l'anthracène

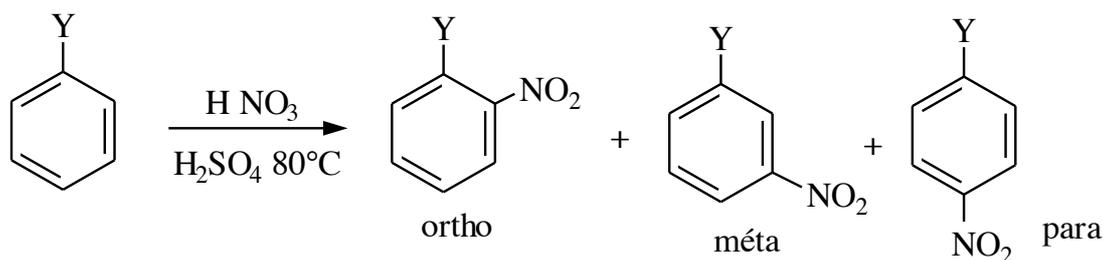


c) Substitution électrophile $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$:

* **Halogénéation:** Br_2 , Cl_2 , en présence d'acide de Lewis FeCl_3 , AlCl_3 , FeBr_3



* **Nitration:**

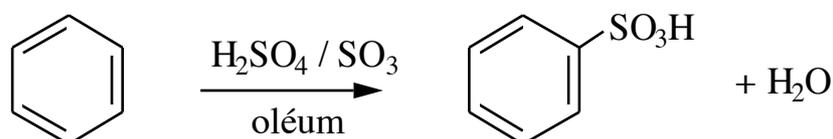


| Y | ortho | méta | para |
|-------------------|-------|------|------|
| OH | 50 | | 50 |
| CH ₃ | 58 | | 38 |
| Cl | 30 | | 70 |
| NO ₂ | | 93,3 | |
| CO ₂ H | | 80 | |
| CHO | | 72 | |

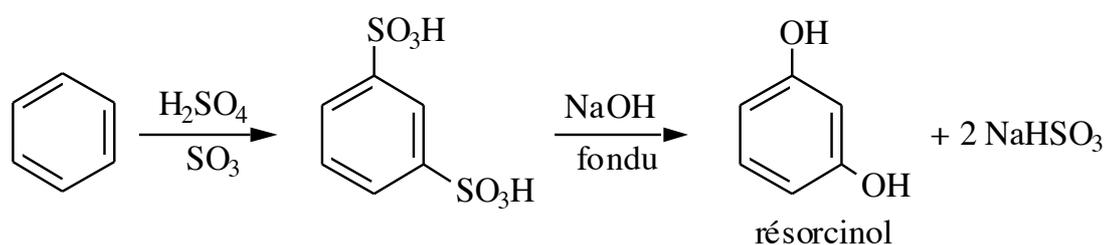
Influence des substituants sur l'orientation et la réactivité

| orientation ortho+ para | orientation en méta |
|---|--|
| forte activation -I, +E avec +E > -I NH ₂ , NHR, NR ₂ , OH | désactivation -I, -E NO ₂ , CN, CO ₂ H, CHO |
| moyenne activation OCH ₃ , NHCOCH ₃ | désactivation -I NR ₃ ⁺ |
| faible activation +I CH ₃ , Ph | |
| désactivation -I, +E avec -I > +E F, Cl, Br, I | |

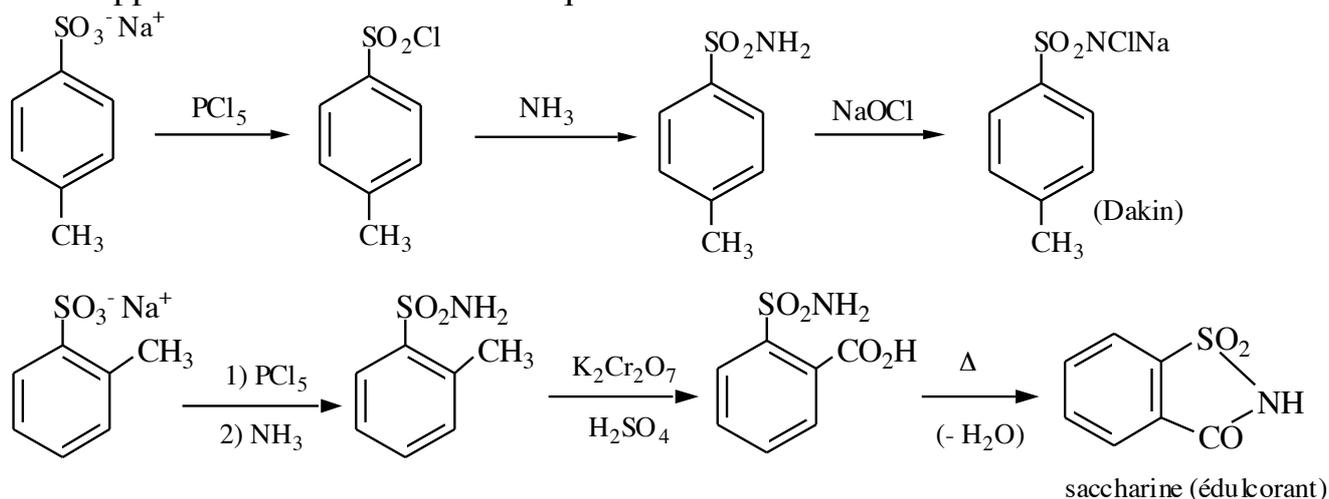
* Sulfonation:



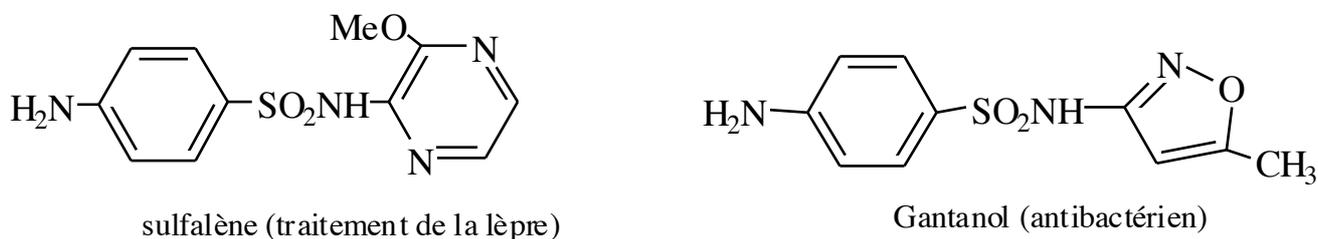
- Procédé Hoechst :



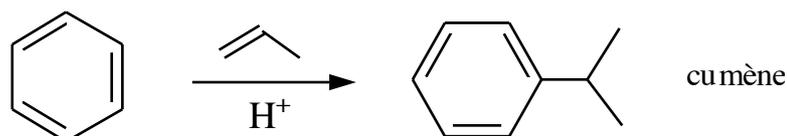
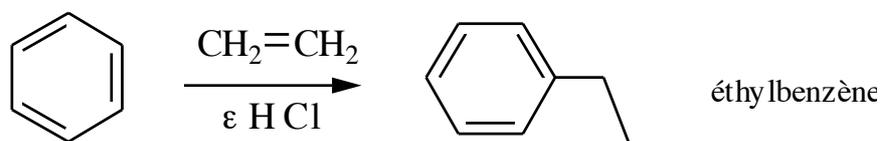
- Applications des acides sulfoniques:



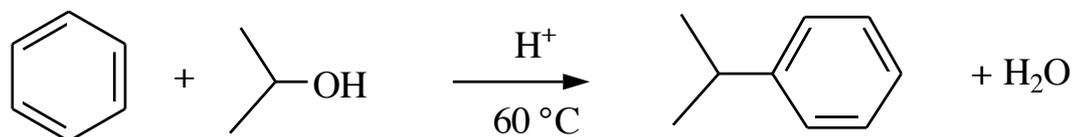
- Exemples de sulfamides :



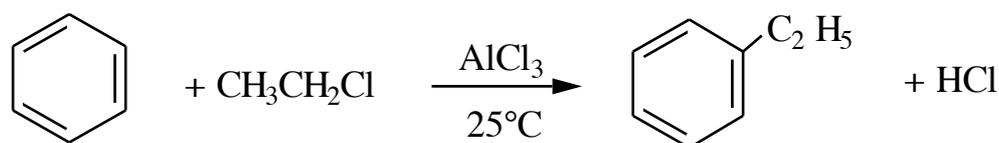
• **Alkylation:** Alkylation par un alcène:



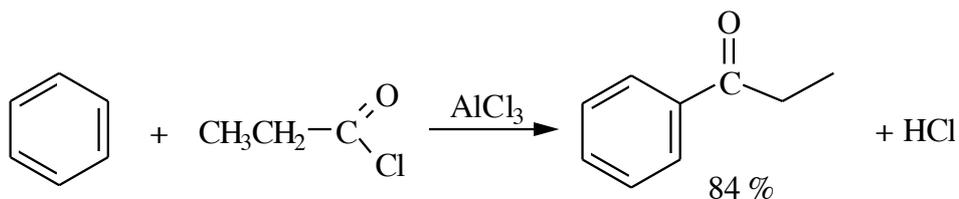
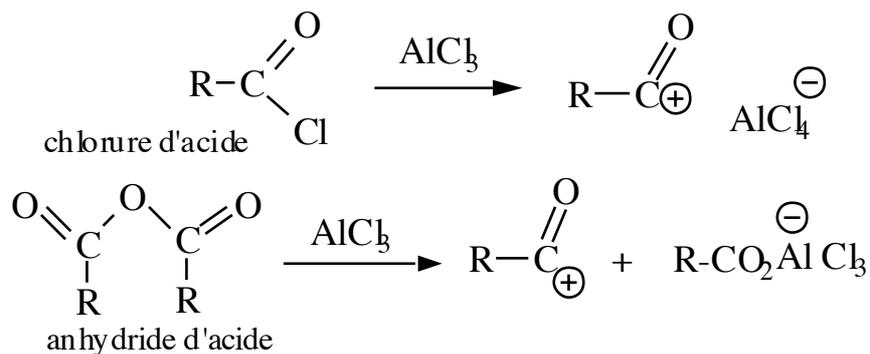
- Alkylation par un alcool :



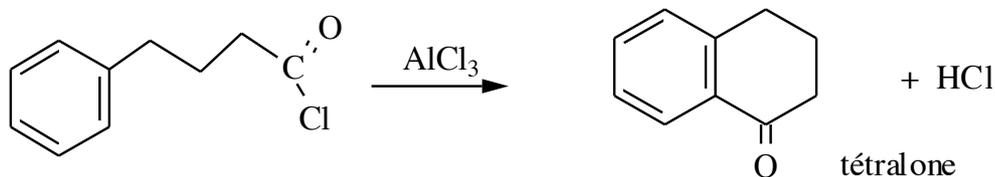
- Alkylation par halogénure : $\text{RF} > \text{RCl} > \text{RBr} > \text{RI}$



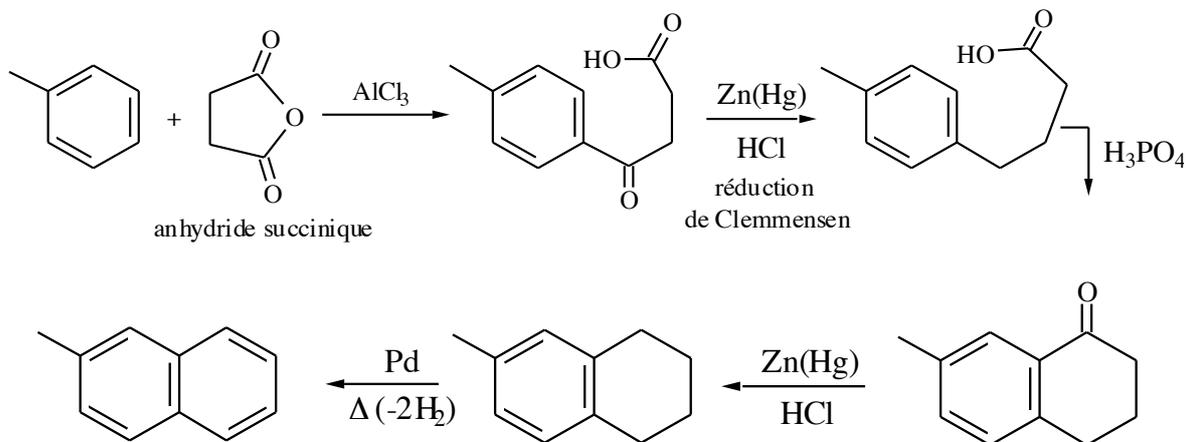
* Acylation:



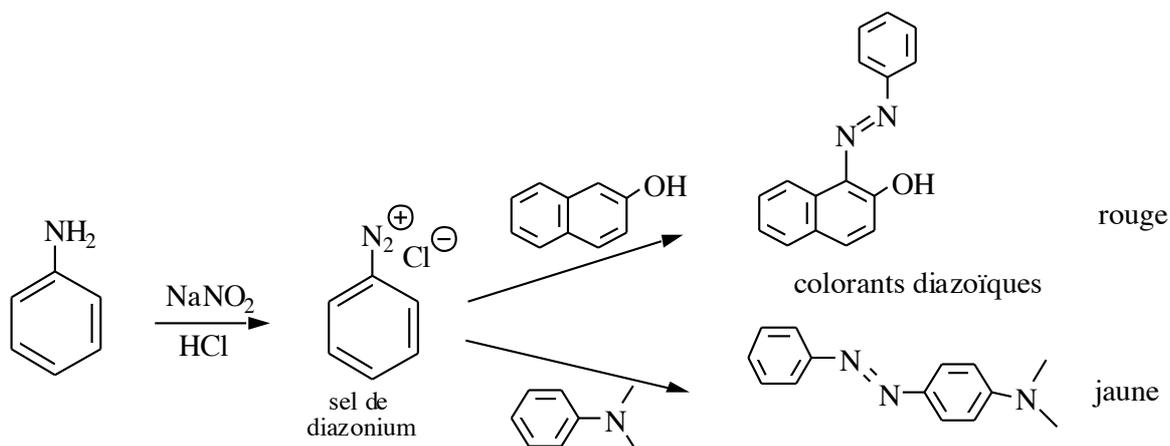
- Acylation intramoléculaire :



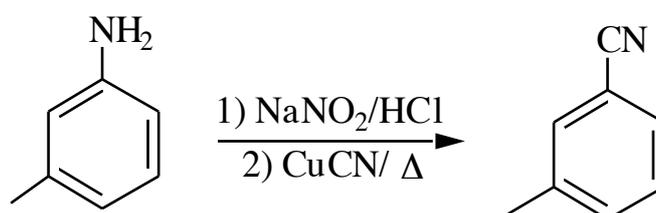
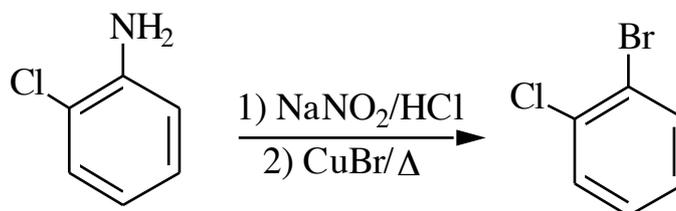
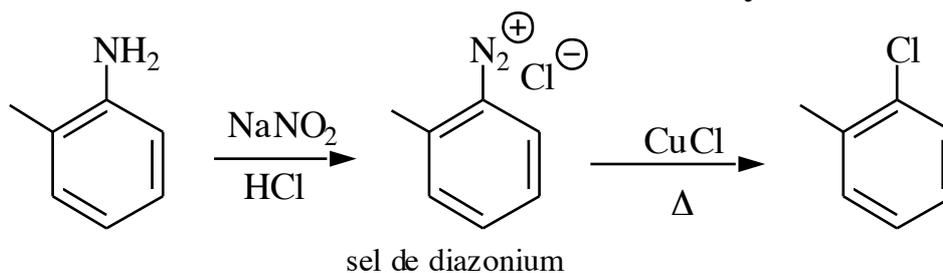
Application en synthèse:



* Couplage diazoïque:



d) Désamination nitreuse: Réaction de Sandmeyer.



§ XI, pour en savoir plus:

Les bases de la chimie organique (cours et exercices dirigés)

G. Decodts- Flammarion cote: 547/1070 E

pages 199 à 214

Chimie organique: les grands principes (cours et exercices dirigés)

J. McMurry – Dunod cote 541/1124C

pages 150 à 182

Chimie organique (cours) -

P. Arnaud – Dunod cotes 547/1005U

pages 219 à 246