

Chimie organique 1

Notes de cours

Christian Drouin

mrprofdechimie.com

Twitter : @christiandrouin

Facebook : mrprofdechimie

Collège de Maisonneuve
Montréal, Canada

Plan contrôle 1

Contenu traité	Vidéos	McMurry	XR6 par sections
Chapitre 1 : Structure et liaison (total : 65 min.)			
1.1 Structure atomique 1.2 Configuration électronique (T.P.)	1-1 (15 min.)	p.1 à 5	^{1.} 30, 31
1.3 Dév. de la th. Liaison chimique 1.4 Nature des liaisons chimiques 1.5 Formation des liaisons covalentes 1.9 Liaisons covalentes polaires	1-2 (16 min.)	p. 6 à 10 p. 16-18	^{1.} 5-8, 34-36, 16, 17, 19, 45, 46,
1.6 Hybridation sp ³ méthane 1.7 Hybridation sp ³ éthane 1.8 Liaisons doubles et triples	1-3 (19 min.)	p. 10 à 16	^{1.} 11-13, 37, 40, 48-50, 60,62
1.10 Acides bases Brönsted-Lowry 1.11 Acides bases de Lewis	1-4 (15 min.)	p. 19 à 25	^{1.} 20-22, 23bdef, 52, 53abd, 54-58

Chapitre 2 : Nature des composés organiques (total : 82 min.)

2.1 Groupes fonctionnels	2-2 (7 min.)	p. 36 à 42	31, 75 ,76 sauf pronamide
2.6 Dessiner les structures chimiques	2-1 (9 min.)	p55	15-16
2.2 Alcanes et groupes alkyles, Isomères 2.4 Propriétés des alcanes ; combustion	2-3 (6 min.) 2-4 (8 min.)	p. 42 à 47 p. 50-53	4,5,8, 35,36, 41,42,45
2.3 Nomenclature (à étudier dans le CN)	-	CN p.1 à 9	10,18,19,43, 50 : dessiner structures et renommer-les
2.5 Conformations de l'éthane	2-5 (22 min.)	p. 53 à 55	12-14,52,53
2.7 Cycloalcanes 2.9 Conformations des cycloalcanes 2.10 Liaisons σ et π de C ₆ H ₁₂	2-6 (9 min.) 2-7 (5 min.) 2-8 (5 min.)	p. 57, 59 à 62	
2.8 Isomérisation cis-trans 2.11 Équilibre conformationnel	2-9 (11 min.)	p. 58, 62 à 64	20-23, 54, 56ac à 61

Chapitre 3 : Mécanismes et réactions (total : 36 min.)

révision			24
3.1 Nomenclature des alcènes (dans contrôle 2)	3-1 (15 min.)	p. 80 à 86	
3.2 Structure électronique des alcènes 3.3 Isomérisation cis-trans des alcènes 3.4 Nomenclature <i>E,Z</i>			4 sauf (f),6,7,8, 34,35, 41-43,48
3.5 Les grandes familles de rxns org.	3-2 (5 min.)	p. 86 à 88	10,27
3.6 Comment les réactions se font : mécanismes 3.7 Méca. des réactions hétérolytiques	3-3 (8 min.)	p. 88 à 92	12, 13 , 28abde
3.8 Mécanisme A _E : HCl 3.9 Diagramme énergétique et états de trans. 3.10 Aspects énergétiques et catalyse	3-4 (8 min.) - -	p. 92 à 99	14 ,16-18, 50,51,52,58,60

Plan Contrôle 2

Pr.ér.	Contenu traité	Vidéos	McMurry	XR6 par sections
Chapitre 4 : Réactivité des alcènes et alcynes (total : 36 min.)				
1	Nomenclature (alcènes/alcynes) (à étudier ds CN)		CN p.9-15	XR6 CN + 29, Retour chap 3 : 33,46
	4.3 Stabilité des carbocations	4-1 (14 min.)	p. 113	
	4.2 Régiochimie des réactions d'addition électrophile (Markovnikov) 4.1 Addition de HX sur alcènes		p.109	1,2,3
2	4.4 Addition H ₂ O	4-2 (15 min.)	p. 114	4,5,41,
	4.5 Addition X ₂		p. 117	6,7,34
3	13.6 Spectroscopie à infrarouge	Hors-série HS1 (12 min.)	p. 440 + CLabo Ann. p11-13	CLab0 Annexes p.3-13
4	4.6 Addition H ₂ 4.7 Oxydation + ozonolyse	4-3 (3 min.)	p. 119	8-10, 32,33,38,39, 40,43,57,59
5	4.12 Alcynes : Addition de H ₂ , HX, X ₂ , H ₂ O	4-4 (12 min.)	p. 131	17,18,19,36,37,42
6	Allongement de chaîne Synthèse et rétrosynthèse	4-5 (14 min.)		20,44,45,46,58-60,63

Exercices supplémentaires : voir CN page 3-6

Chapitre 5 : Composés aromatiques (total : 69 min.)

7	Résonance : CN, section 2, (pas dans le McMurry)	HS2 (15 min.) HS3 (12 min.)	Résonan. CN p 2-1	XR6 CN p2-6 et 2-13 4.47 , 4.49 , 4.50
8	5.1 Structure du benzène 5.2 Résonance du benzène	5-1 (15 min.)	p.148	51,52
	5.3 Nomenclature (à étudier dans CN)		CN p.15-20	29,30
9	5.4 Substitution électrophile 5.5 Autres S. É. 5.6 Friedel-Crafts 5.9 Oxydation (<i>Réduction par H₂: hors progr.</i>)		p.153 p.157 p.165	8,11,17,42
10	5.7 Subst. Élect. : Effets du substituant 5.8 Explications Activants-désactivants et Ortho-para-méta orienteurs	5-2 (27 min.)	p. 160	3,12,15,16, 32-39bc,40,41
11	5.11 synthèse		p. 168	20,21b,48, 49,53,56,59

Exercices supplémentaires : voir CN page 3-6 et sections résonance et nomenclature et Synthèses CD p. 53

Plan Contrôle 3

Pér.	Contenu traité	Vidéos	McMurry	XR6 par sections
Chapitre 6 : Stéréochimie (total : 62 min.)				
1	6.1 Carbone tétraédrique 6.2 La chiralité	6-1 (12 min.)	p. 182 p. 184	2,3,4,5,27,28,30, 63
	6.3 Activité optique 6.4 Pouvoir rotatoire spécifique	6-2 (5 min.)	p. 188 p. 189	33
2	6.6 Configuration R et S	6-4 (9 min.)	p. 191	8,9,36,37,39,40,41,46, 47,48,49 en Fischer 54
	6.7 Énantiomères et Diastéréoisomères	6-3 (16 min.)	p. 195	12,13,42
	6.8 Composés méso		p. 197	16, 17 ,53
	6.9 Molécules avec plus de 2 C*		p. 199	18,50
3	Addition électrophile et stéréochimie Projections de Fischer (section 14.2)	6-5 (8 min.) 6-6 (12 min.)	CN C-7 p.472	

Chapitre 7 : Halogénoalcanes (substitution nucléophiles et éliminations) (total : 64 min.)

4	7.1 Nomenclature : révision CN			
5	7.4 SN (fig 7.1, hors prog : Azoture)	7-1 (15 min.)	p. 221	31,32,35,39abce 8,9a, 11 ,13,14,30
	7.5 SN2	7-2 (11 min.)	p. 223	
6	7.6 SN1 et 7.8 E1	7-3 (9 min.) 7-4 (7 min.)	p. 228 p. 233	15,16
	7.7 E2	7-5 (10 min.)	p. 231	18,19
7	7.2 Préparation des halogénoalcanes 7.3 Grignard	7-6 (12 min.)	p. 217 p. 219	4,5,37 6,7, 39d,58
8	Révision Synthèse			34,35,40,47,48ab 36,38sauf(d),52,54,55

Exercices supplémentaires : voir CN page 3-7

Chapitre 8 : Alcools, phénols et éthers-oxydes (total : 43 min.)

	8.1 Nomenclature : CN	CN p.1-21 à 1-26		
9-10	8.2-8.3 Propriétés :acidité et T. Ébu. (alcools, phénols, éthers-oxydes)	8-1 (16 min.)	p. 250	44,45,46,47,48
	8.4 Synthèse des alcools	8-2 (12 min.)	p. 254	5,6,9,15
	8.5 Réactivité des alcools	8-3 (15 min.)	p. 257	7, 8 ,10,11,12,13,14,33ac,39, 40,41,42,43b,51
	8.7 Synthèse des éther-oxydes (en bas de la p. 264 seulement)		p. 264bas	
1-12	Révision et synthèse			34,35,37

Exercices supplémentaires : voir CN page 3-8

Plan Examen Final

Pér.	Contenu traité	Vidéos	McMurry	XR6 par sections
Chapitre 9 : Aldéhydes et cétones (total : 0 min.)				
1	9.1 Chimie du carbonyle (C=O)		p. 281-282	25
	9.2 Nomenclature (à étudier dans CN)		CN p. 27-31	
2	9.3 Synthèse des aldéhydes et cétones		p. 285	4,5
	9.4 Oxydation des aldéhydes 9.6 Réduction 9.5, 9.7 à 9.12		p. 286,289	6,7,32ab,33ab,49ab
R6 à faire : 1, 4-7, 25, 26, 29, 32ab, 33, 49ac				
Chapitre 10 : Acides carboxyliques et dérivés (total : 0 min.)				
3	10.1 Nomenclature à étudier dans CN		CN p. 32 à 35	1abcd, 2abc, 4d
	10.2 Structure et propriétés des acides		p.316,321	37
	10.3 Acidité des acides carboxyliques		p.322	5, 6 (voir table pKa), 7, 40, 41 , 42
	10.4 Synthèse		p.325	11cd, 54abce
	10.8 Estérification de Fischer 10.11 Réactivité des esters		p.331 p.339	12, 19-21
Chapitre 12 : Amines (total : 0 min.)				
4	12.1 Nomenclature à étudier dans CN		CN p. 36 à 40	4abd, 22ac, 23acd
	12.2 Structure et propriétés 12.3 Basicité des amines		p. 400-407	1, 5, 6, 28, 35, 37, 39
5	12.4 Réactions de types SN2 des halogénoalcanes <i>Test d'Hinsberg</i>		p. 408-409	29ab, 30, 31ab,
6 7	Révision			CN, section 4 Réponses données dans le cahier.

Table des pKa

Acidité des groupements fonctionnels

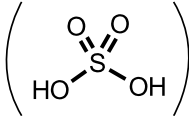
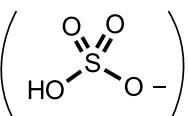
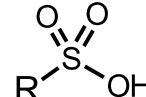
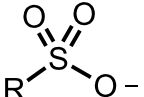
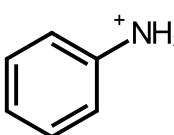
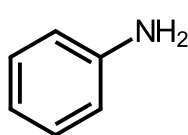
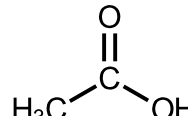
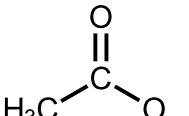
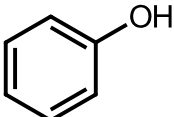
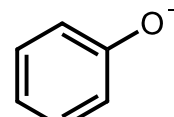
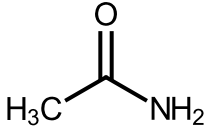
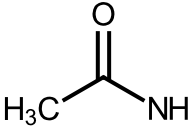
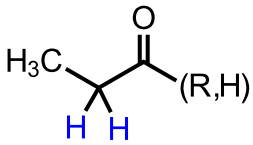
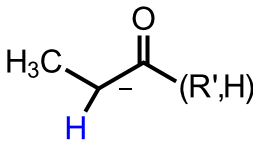
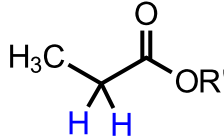
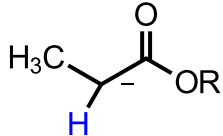
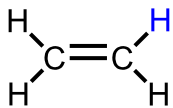
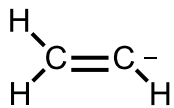
Gr. fonctionnels	Acide	pKa	Base conjuguée
Acide iodhydrique	HI	-10	I ⁻
Acide bromhydrique	HBr	-9	Br ⁻
Acide chlorhydrique	HCl	-7	Cl ⁻
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄ 	-3	HSO ₄ ⁻ 
Acides sulfoniques		-2.6	
Alcools protonés	R-OH	-2	RO ⁻
Ion oxonium	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O
Acide fluorhydrique	HF	3.17	F ⁻
Anilines protonés (ammonium d'aryles)		4	
Acides carboxyliques		4.75	
Ammonium	⁺ NH ₄	9.24	NH ₃
Acide cyanhydrique	HCN	9.3	CN ⁻
Phénols		10	
Amines protonés (ammonium d'alkyles)	H ₃ C— ⁺ NH ₃	10	H ₃ C—NH ₂

Table des pKa

Acidité des groupements fonctionnels

Groupements fonctionnels	Acide	pKa	Base conjuguée
Thiols	$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	10.5	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^-$
Eau	$\text{HO}-\text{H}$	15.74	HO^-
Alcools	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	16	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}^-$
Amides		17	
Cétones/Aldéhydes		20	
Esters		25	
Alcyne	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}^-$
Dihydrogène	$\text{H}-\text{H}$	35	H^-
Amines	NH_3	38	NH_2^-
Alcyne		44	
Alcanes	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	50	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2^-$

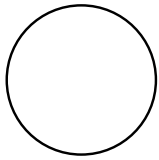
Chapitre 1

Concepts

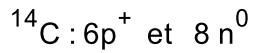
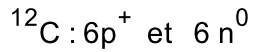
- Liaisons
- Charges
- Électronégativité
- Effet inductif
- Géométrie des atomes (paquets d'électrons)
- Hybridation des atomes
- Acides et Bases (Lewis, Bronsted-Lowry)
- pKa (prédiction du sens des rxns acido-basiques)

Chapitre 1 : Introduction et révision

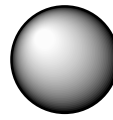
Atomes, molécules et ions



noyau (proton + neutron)



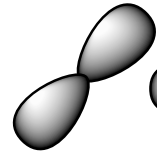
orbitales (é)



s



p



p



p

Connaitre les 3^{èmes} périodes par coeur + Halogènes + Alcalins

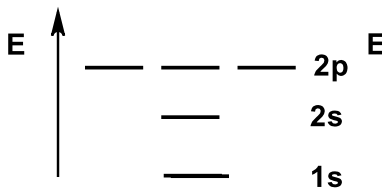
Configuration électronique

spdf ou par Cases quantiques

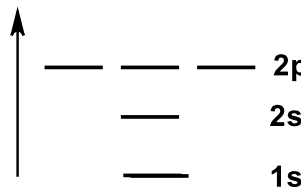
Comment remplir les orbitales ?

- 1) Ordre croissant d'énergie
- 2) 2é par orbitale maximum
- 3) dans une même orbitale, pas 2é de même spin

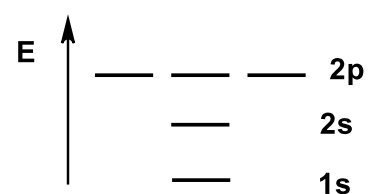
Hydrogène
H



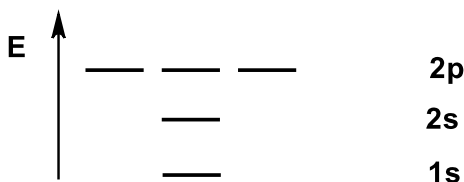
Bore
B



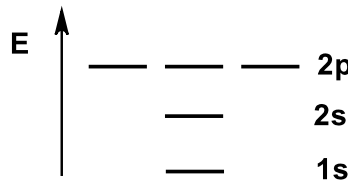
Bore excité
B*



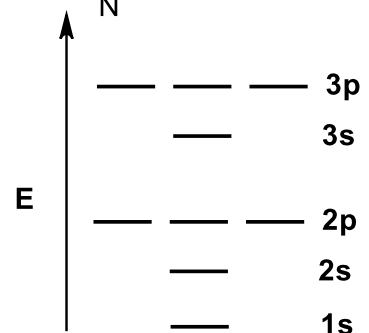
Carbone
C



Carbone excité
C*



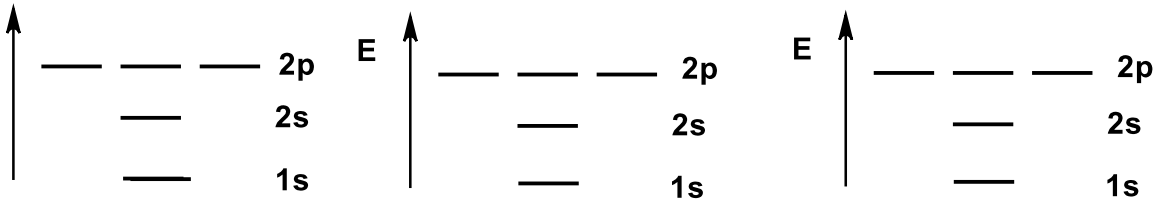
Azote
N



Oxygène
O

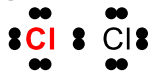
Fluor
F

Chlore
Cl



Liaisons :

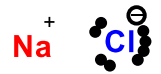
Covalente
non-polaire



Covalente
polaire



Ionique

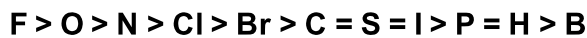


caractère ionique



Électronégativité

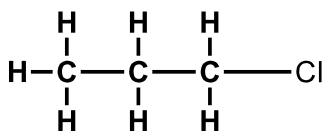
Tendance qu'ont les atomes à attirer les électrons vers eux lorsqu'ils sont partagés dans une liaison.



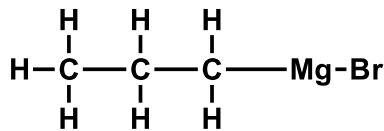
Lecture et écriture des formules des composés

	Structure de Lewis	Formule développée
CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \text{ : } \text{C} \text{ : } \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
NH ₃	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot\cdot \\ \text{H} \text{ : } \text{N} \text{ : } \text{H} \\ \cdot\cdot \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \end{array}$
COCl ₂	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \text{Cl} \text{ : } \text{C} \text{ : } \text{O} \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$
CH ₃ CH ₂ CH ₂ Br	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \cdot\cdot \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \quad \text{Br} \\ \text{H} \text{ : } \text{C} \text{ : } \text{C} \text{ : } \text{C} \text{ : } \text{H} \\ \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \quad \cdot\cdot \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

Effet inductif : Capacité d'un atome à polariser une ou plusieurs liaisons selon son électronégativité.

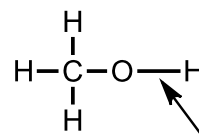
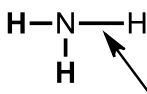
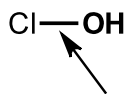
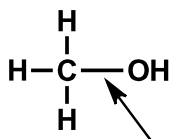


Le Cl attire les électrons vers lui :
il a un effet inductif électroattracteur



Le Mg repousse les électrons loin de lui
(car - électronégatif que le C ou le Br) :
il a un effet inductif répulsif

Utilisez la convention pour indiquer la polarisation des liaisons indiquées par les flèches.



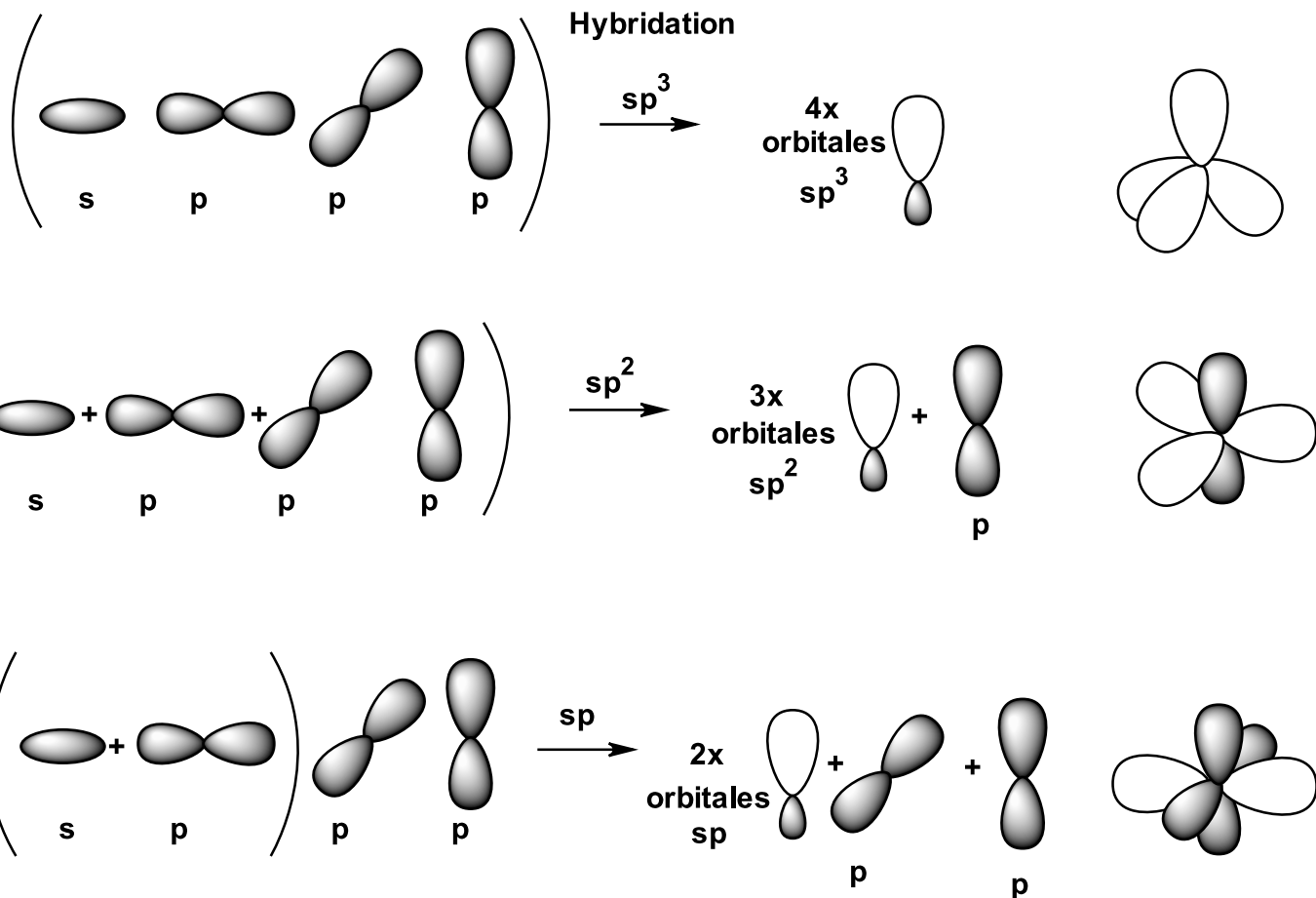
Chapitre 1 : Introduction et révision

Structure et Géométrie des molécules :

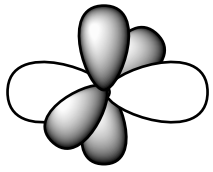
Théorie de la répulsion des paires d'électrons de valence (RPEV)

nb de paquets	0 doublet d'é libres	1 doublet d'é libres	2 doublet d'é libres	3 doublet d'é libres	Angles	Géométrie des paquets
2					180°	
3					120°	
4					109°	

Théorie de l'hybridation des orbitales atomiques

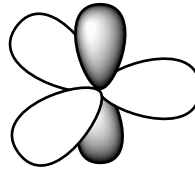


Résumé



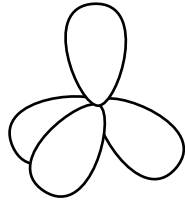
atome hybridé sp
(2 pqts = linéaire)

180°



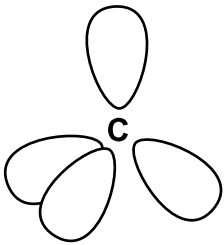
atome hybridé sp^2
(3 pqts = triangulaire)

120°

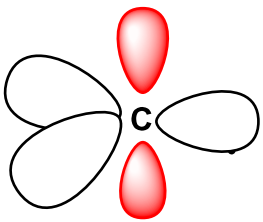
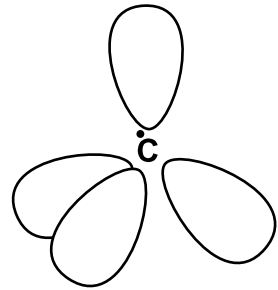
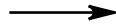
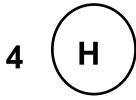


atome hybridé sp^3
(4 pqts = tétraédrique)

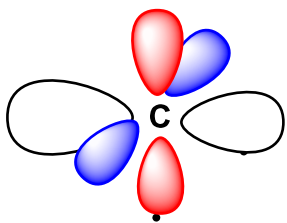
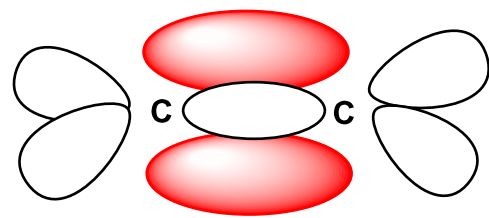
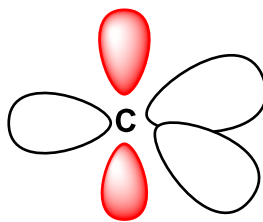
109°



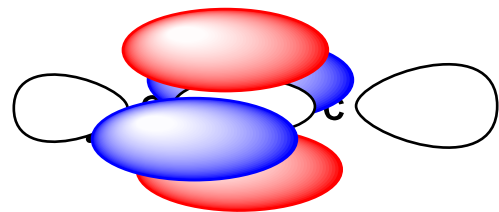
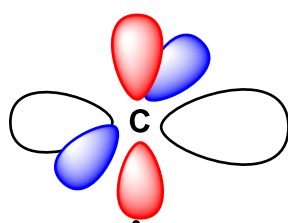
+



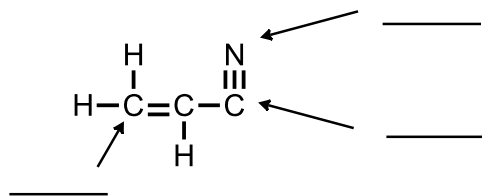
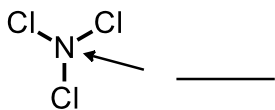
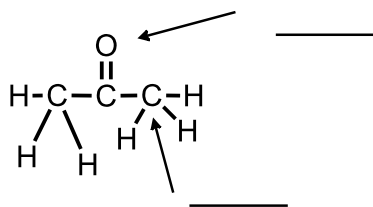
+



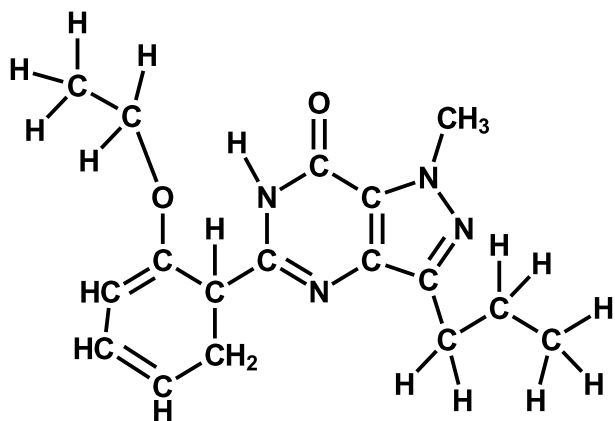
+



1.A Donnez l'hybridation des atomes pointés par des flèches, ainsi les angles que les liaisons devraient avoir autour de cet atome.



1.B Considérant la molécule suivante, donnez :



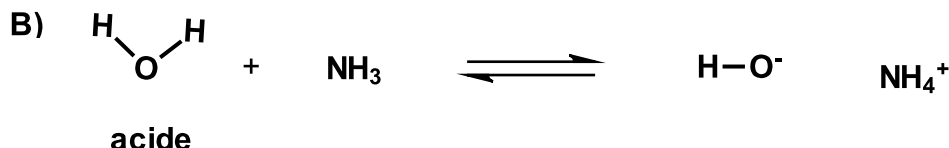
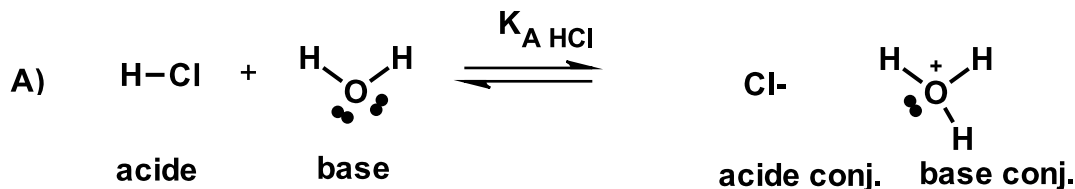
indice : quel est l'hybridation de chacun des atomes ?

Espèce : NCCHCHCH2COCl

lien vers l'avant : trait gras



Catégorie de Bronsted-Lowry

Acides de B-L : Donneurs de H^+ Bases de B-L : Acceptrices de H^+ 

L'acidité/basicité est un phénomène relatif : une molécule peut être une base ou un acide dépendamment avec quelle autre molécule elle est combinée.

Par contre, on peut les classer de façon générale selon leur réaction avec H_2O .

Constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[\text{Produits}]}{[\text{Réactifs}]} = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]}$$

 K_A très élevée, acide fort K_A très bas, acide faible

Catégorie de Lewis

Acide de Lewis :

Accepteur de doublets d'é libres

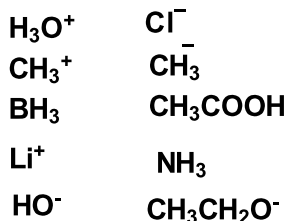
Base de Lewis :

Donneuse de doublets d'é libres

Tous les acides de Bronsted-Lowry peuvent aussi être vus comme des acides de Lewis (car H^+ a une orbitale vide), mais l'inverse n'est pas vrai : Les Lewis ne sont pas des Bronsted-Lowry.

1.D Classez les espèces chimiques suivantes selon qu'elles sont considérées généralement comme des acides ou des bases.

Vous pouvez utiliser le tableau 1.4 (McMurry) et notre tableau des pKa.

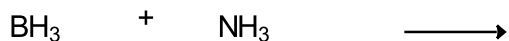
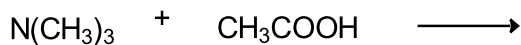


Bases :

Acides :

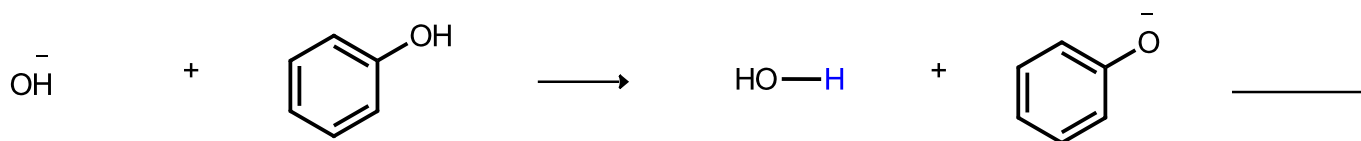
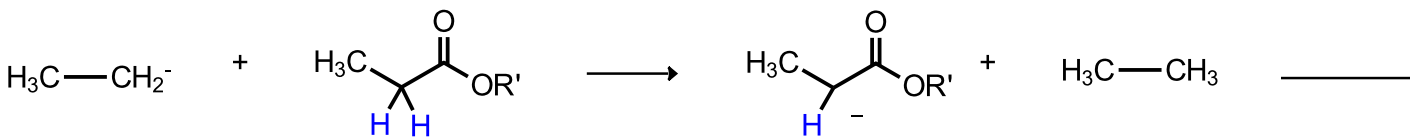
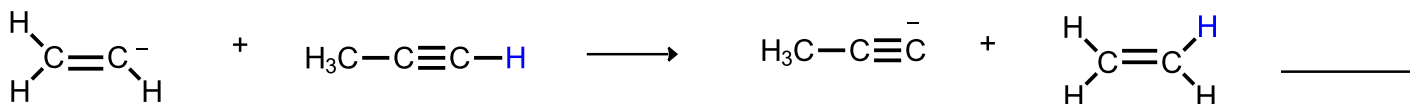
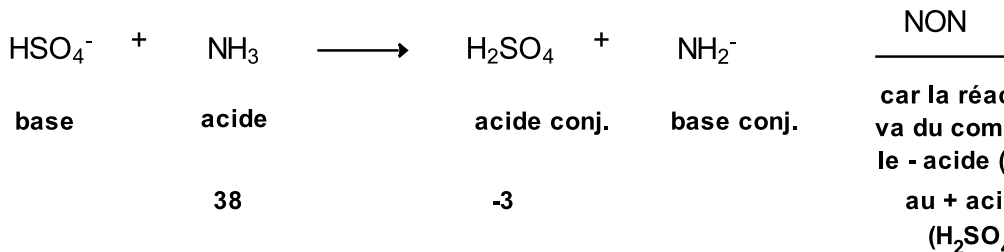
Exercices avec les acides et les bases

Donnez les produits ou les réactifs des réactions suivantes et identifiez le rôle joué par chaque espèce (acide, base, acide conj., base conj., complexe).



Dites si les réactions acides-bases suivantes auront lieu dans le sens indiqué ou non. Utilisez le tableau des pKa (annexes) pour déterminer et justifier vos réponses avec des valeurs numériques.

Exemple:



Chapitre 2

Concepts

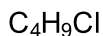
- Représentation des molécules
 - Formule brute (moléculaire)
 - Formule développée
 - Formule développée 3D
 - Formule condensée
 - Formule simplifiée (stylisée)
 - Formule semi-développée
- Groupements fonctionnels
- Alcanes
- Isomères
 - Constitution : squelette, fonction ou position
 - 3D : cis/trans
- Cycloalcanes
- Conformations des molécules
 - Projections de Newman
 - Projection cavalière
 - Développée 3D
- Diagrammes d'énergie des conformations

Chapitre 2 : Les groupes fonctionnels et les alcanes

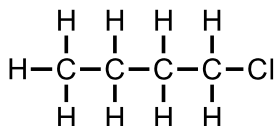
Représentation des composés

1-chlorobutane

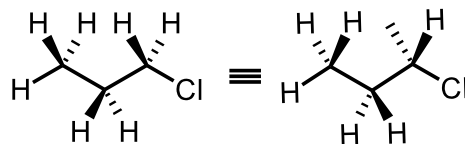
formule brute (moléculaire)



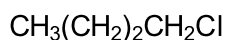
formule développée



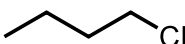
formule développée 3D



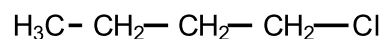
formule condensée



formule simplifiée (stylisée)



formule semi-développée



Les cycles sont dessinés en simplifié à 95% du temps.

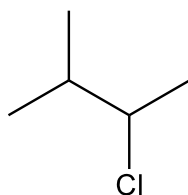
Donnez la forme simplifiée, semi-développée ou développée des molécules suivantes.

SIMPLIFIÉE

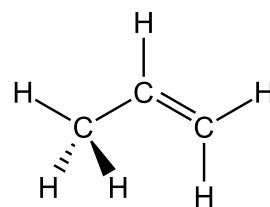
SEMI-DÉVELOPPÉE

DÉVELOPPÉE

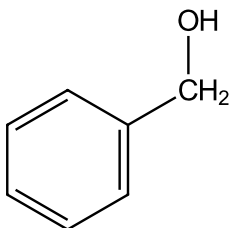
1)



2)



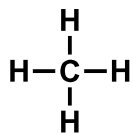
3)



Note : les cycles sont dessinés en simplifié, même si on demande du semi-développé.

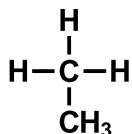
Les alcanes

"Degré de substitution"
des carbones



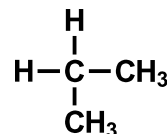
nullaire

0°



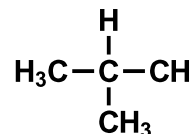
primaire

1°



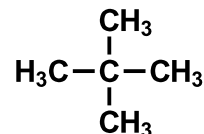
secondaire

2°



tertiaire

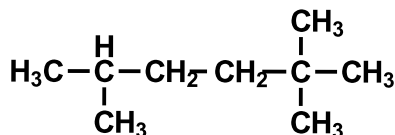
3°



quaternaire

4°

Dans ces molécules, combien y a-t-il de carbones :



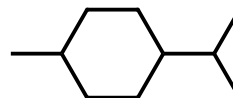
0° _____

1° _____

2° _____

3°

4° _____



0° _____

1° _____

2° _____

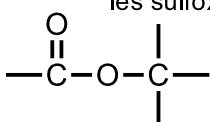
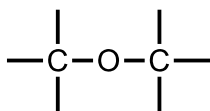
3° _____

4° _____

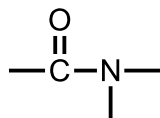
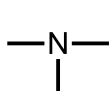
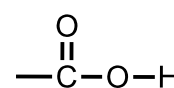
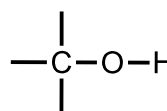
Groupements fonctionnels

Il faut apprendre par coeur les groupements fonctionnels
(voir pages McMurry 37 - 39),

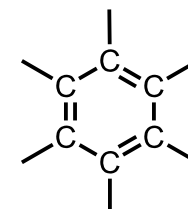
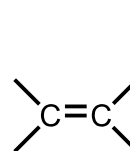
sauf les monophosphates, les diphosphates, les imines, les disulfures et
les sulfoxydes.



éthers vs esters

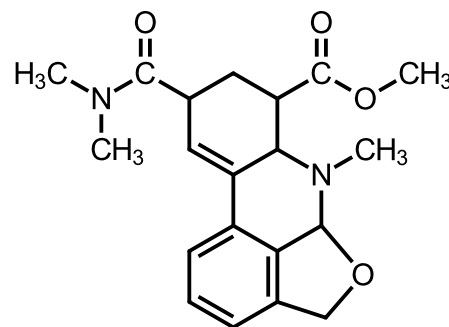


amines vs amides



alcènes vs arènes (aromatiques)

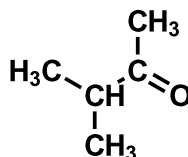
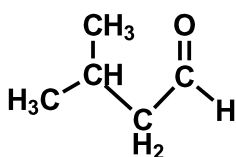
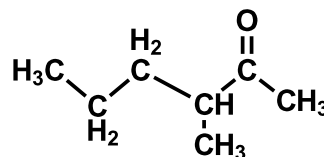
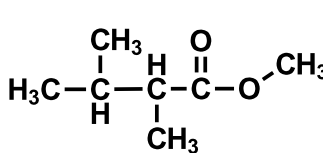
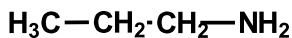
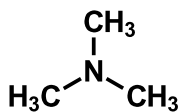
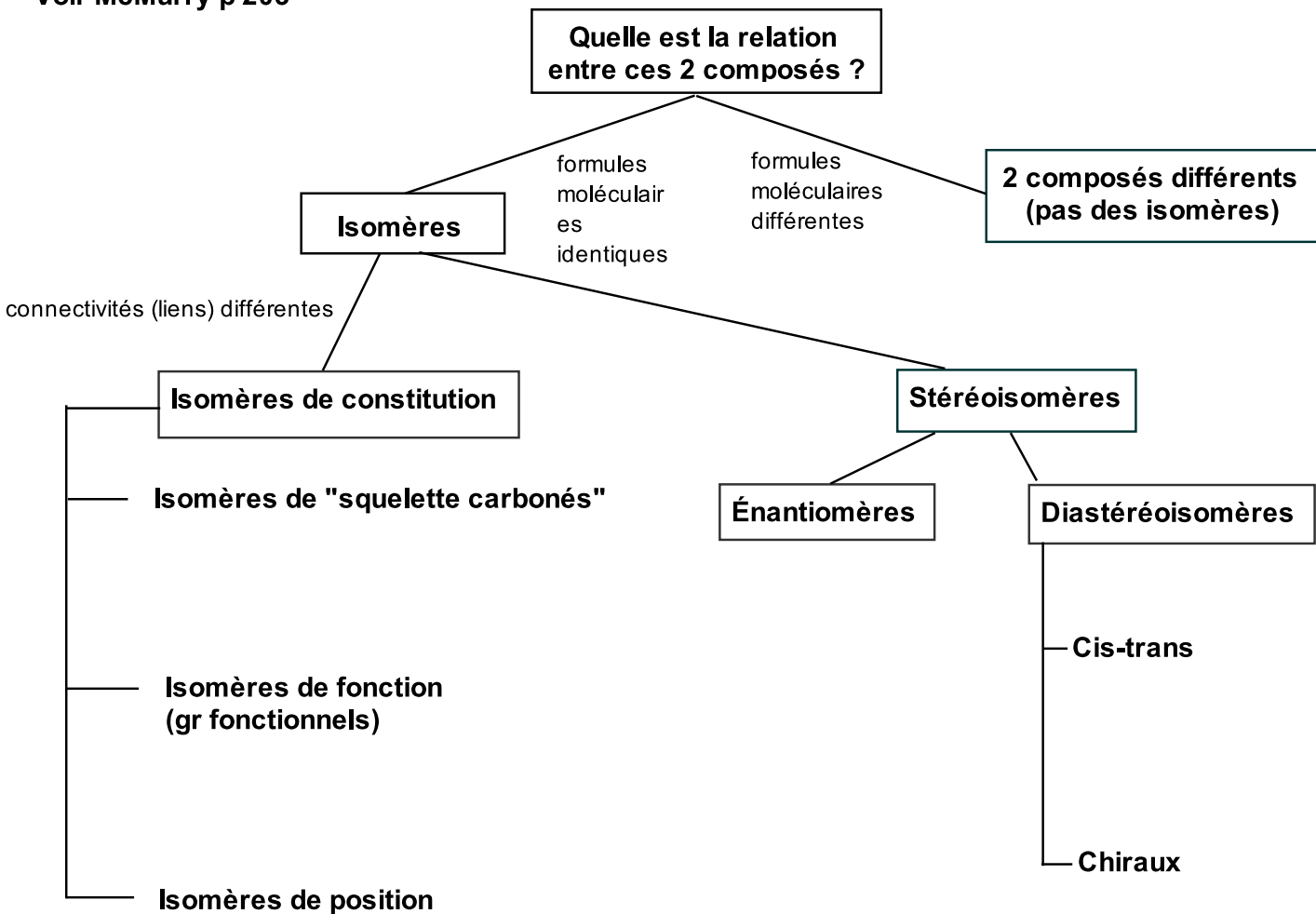
2.A. Encerclez et nommez les
groupements fonctionnels
présents dans cette molécule.



Isomères

Même formule brute (moléculaire), mais quelque chose de différent.

Voir McMurry p 203



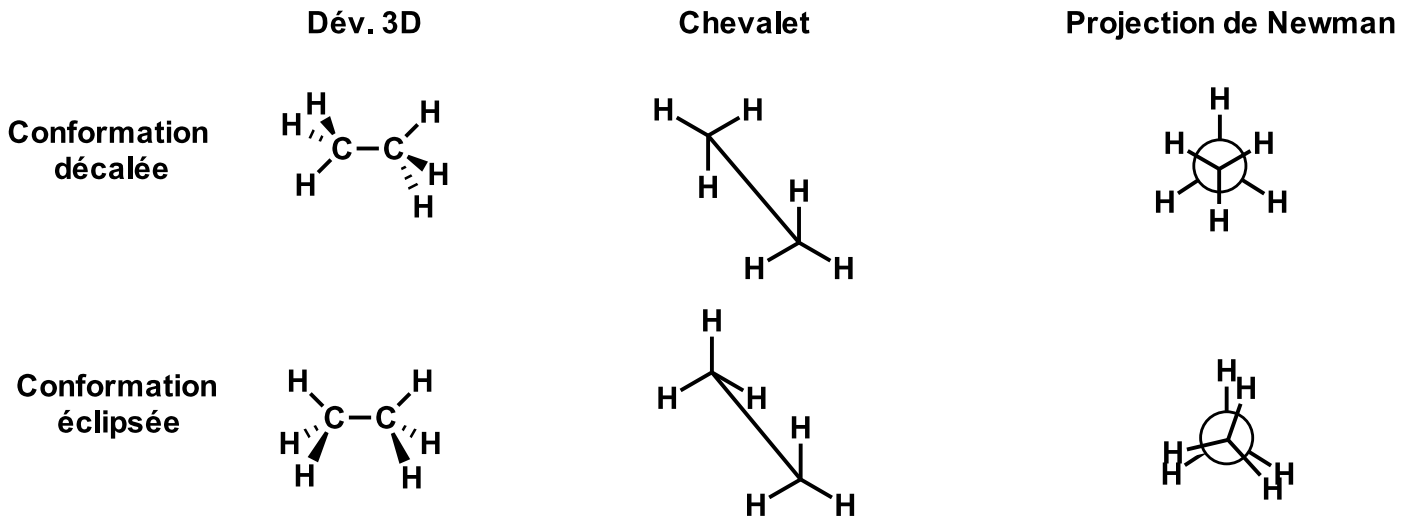
XR6 : Trouvez tous les isomères de constitution du C_6H_{14} .

Conformations des molécules

Définition :

Forme 3D exacte d'une molécule à un instant donné si la rotation d'un lien σ (simple) est bloquée.

Conformations de l'éthane



2.B Dessinez les projections de Newman des conformères suivants.

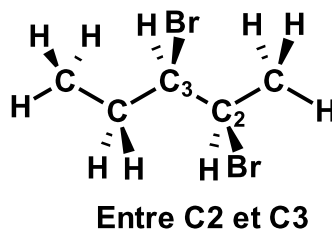
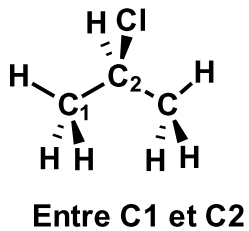


Diagramme de l'énergie des conformations de l'éthane

Angle dièdre

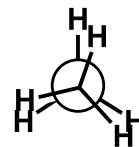
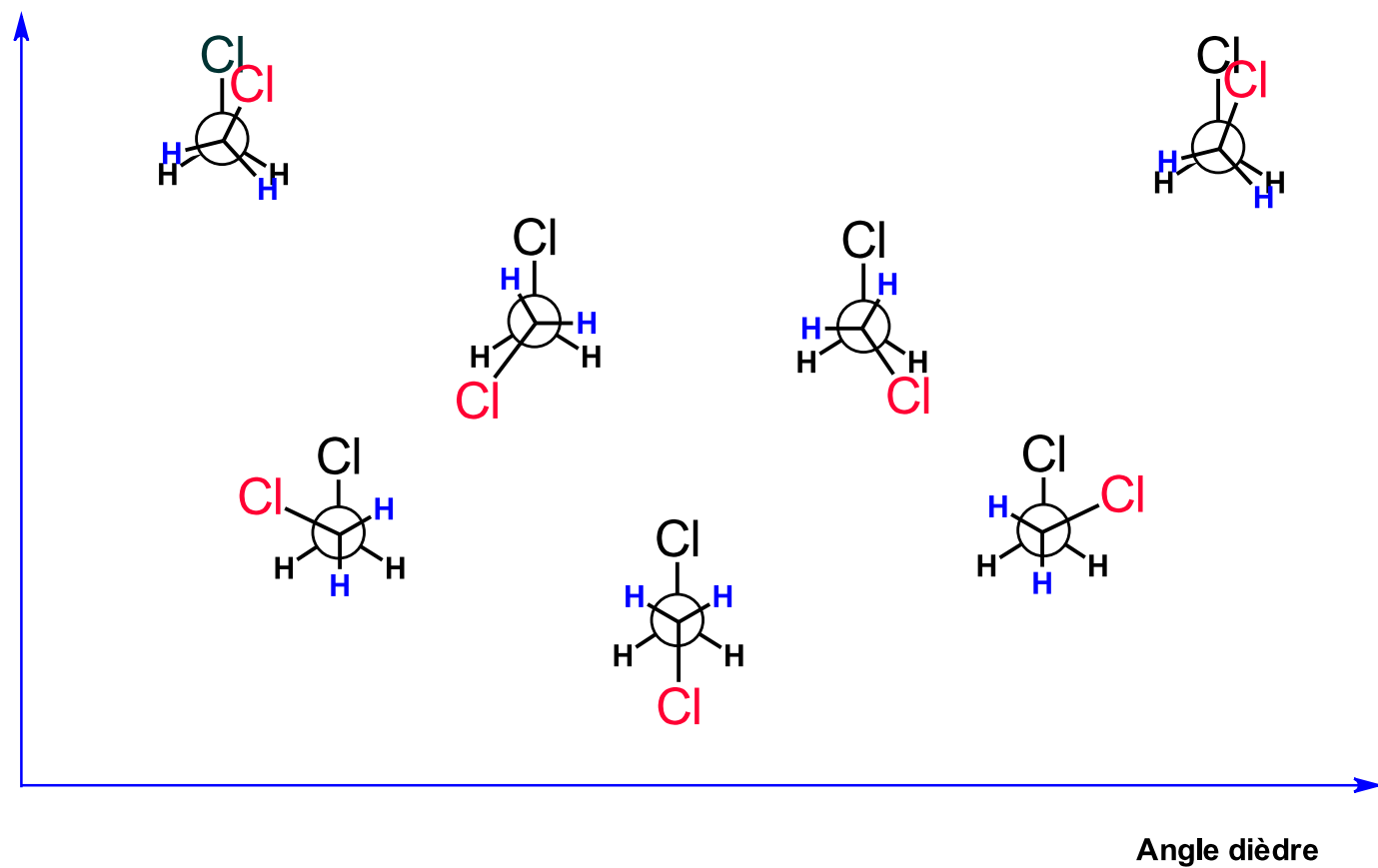


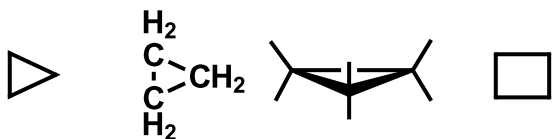
Diagramme de l'énergie des conformations du 1,2-dichloroéthane

(C'est le même que pour le n-butane!)

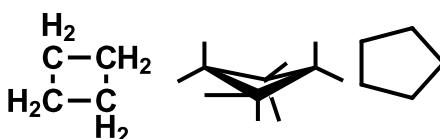


Les cycloalcanes

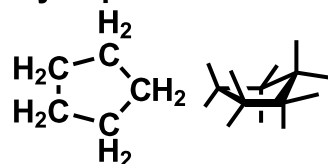
cyclopropane



cyclobutane



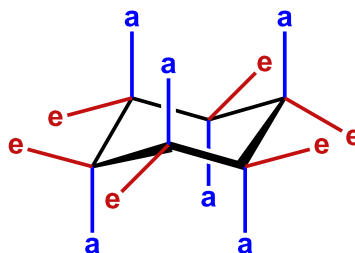
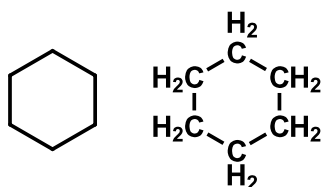
cyclopentane



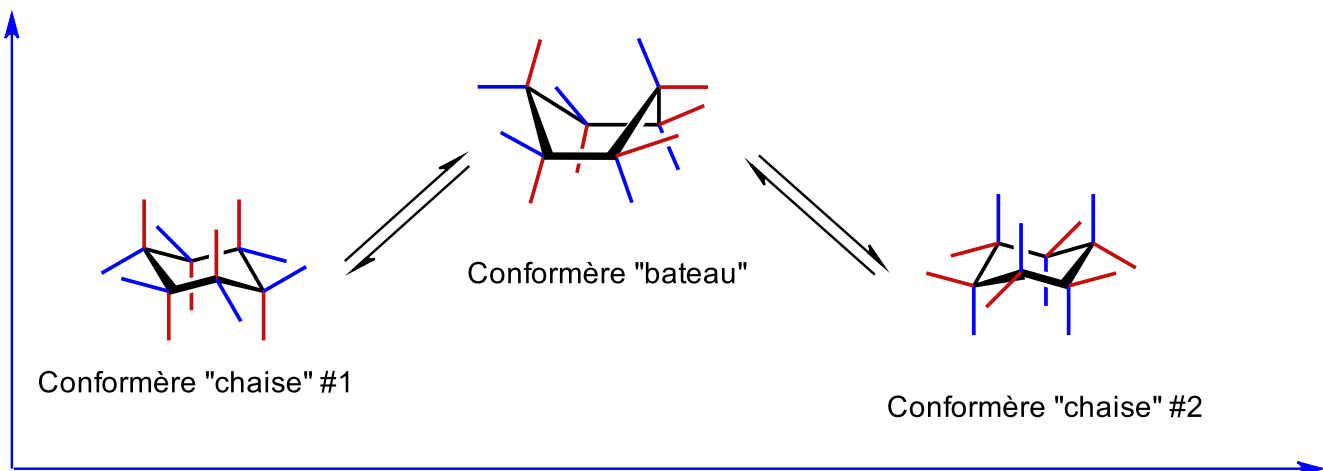
Cyclohexane

vue de haut

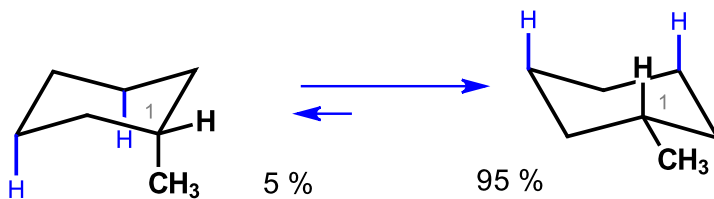
vue de côté



Équilibre conformationnel des cyclohexanes



- Le conformère "chaise" est plus stable que le conformère "bateau", même si les deux sont en équilibre.
- Il existe d'autres conformères entre chaise et bateau (ex. demi-chaise, non montrés).
- Si un cyclohexane possède des atomes/groupes plus volumineux que H, ce cyclohexane existera MAJORITAIREMENT sous le conformère qui place ces "gros" atomes/groupes en position ÉQUATORIALE.
- En d'autres mots, un substituant (remplaçant H) en AXIAL sur un conformère chaise rend ce dernier MOINS STABLE que l'autre conformère chaise.



7,6 kJ/mol + stable que l'autre, car absence d'interactions 1,3-diaxiales entre le CH₃ et les 2 autres H en axial sur la même face du cycle

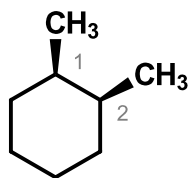
Pratiquons-nous à dessiner un cyclohexane en conformation chaise :

Stéréoisomérisie cis-trans dans les cyclohexanes (ou les cycles en général)

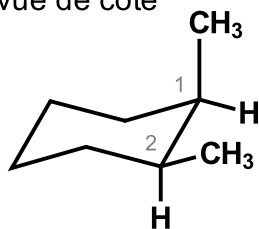
Rappel : Isomères : même formule brute, quelque chose de différent

cis-1,2-diméthylcyclohexane

vue de haut

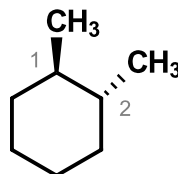


vue de côté

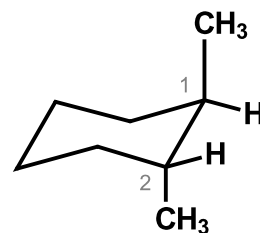


trans-1,2-diméthylcyclohexane

vue de haut



vue de côté

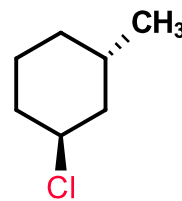
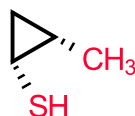
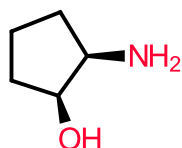


cis : relation entre deux gr. d'un cycle qui pointent tous les deux vers le haut ou vers le bas d'un cycle lorsqu'il est regardé de côté.

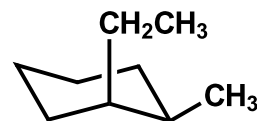
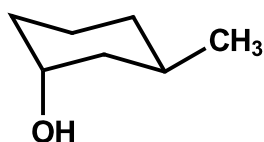
trans : relation entre deux gr. d'un cycle qui pointent dans des directions (haut ou bas) opposées lorsqu'il est regardé de côté.

2.C Dites si les cycloalcanes suivants sont cis ou trans.

vue de haut



vue de côté



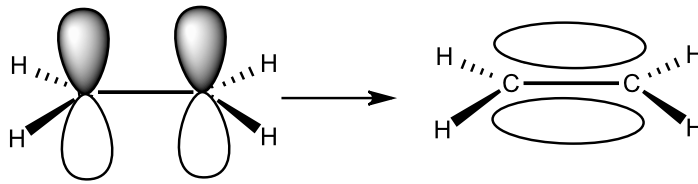
Chapitre 3

Concepts

- Degrés de substitution
- Stéréoisomérisie *E / Z*
- Familles de réactions
- Types de réactions
- Espèces réactives : Nucléophiles, Électrophiles
- Notion de mécanisme réactionnel
- Notion d'équation de réaction
- Nom de réaction
- Mécanisme d'addition électrophile

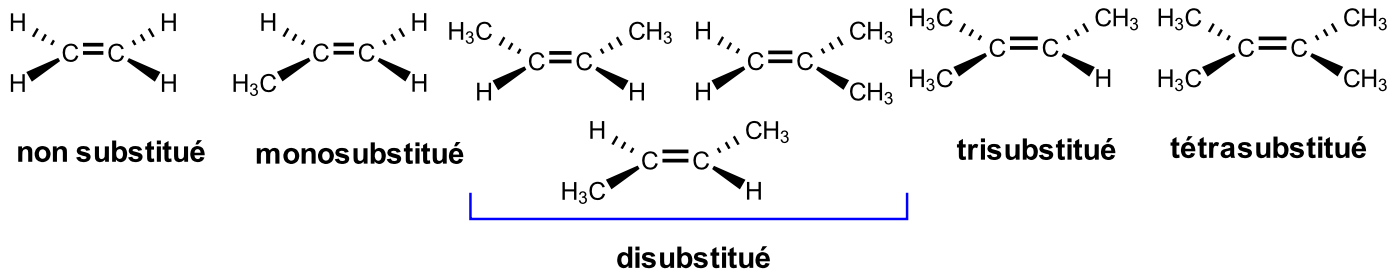
Chapitre 3 : La nature des réactions chimiques

3.2 Structure électronique des alcènes



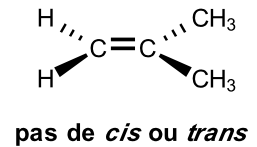
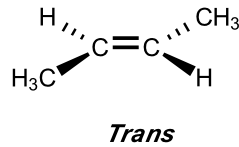
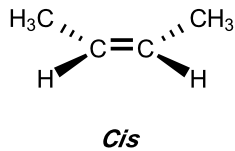
Les alcènes ne peuvent pas subir de rotation autour du lien pi.
Les alcènes peuvent donc exister sous différents isomères.

Degré de substitution des alcènes

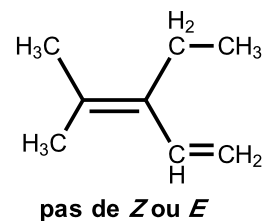
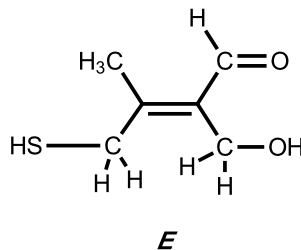
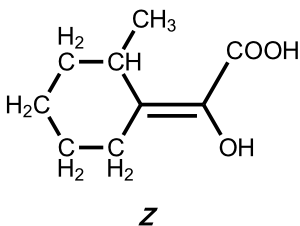
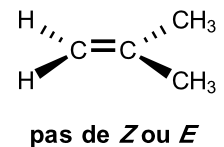
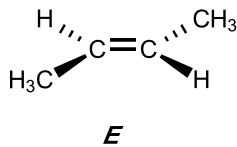
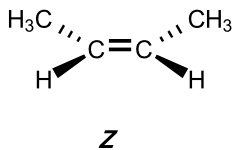


Seulement pour les alcènes disubstitués :

Système *cis* ou *trans*



Système *E* ou *Z*



3.3 Stéréoisomérisme Z-E et cis-trans des alcènes

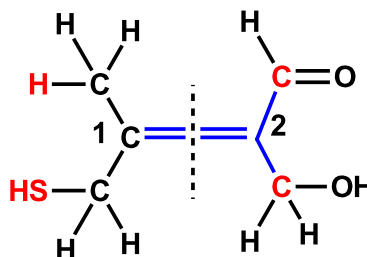
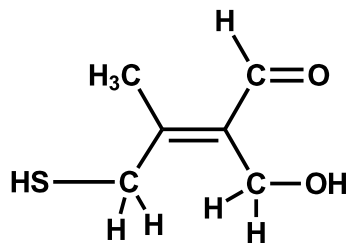
Z (Zusammen : ensemble) ou cis

E (Entgegen : opposé) ou trans

Technique :

1. Diviser verticalement :

Trouvez le groupe prioritaire (selon le numéro atomique le + élevé) sur chaque carbone de la double liaison



On cherche la 1 ère différence de # atomique entre les 2 branches du même carbone

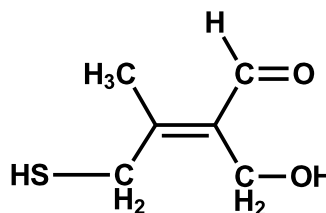
les liaisons multiples comptent comme plusieurs liaisons simples

2. Diviser horizontalement :

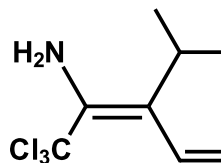
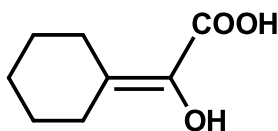
Comparez les deux carbones sp^2 de la double liaison :

Si gr. prioritaires - du même côté, alors Z

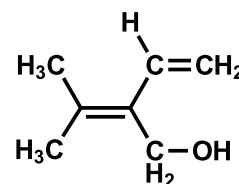
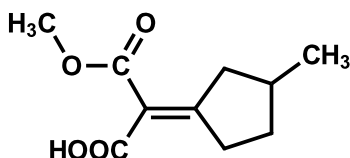
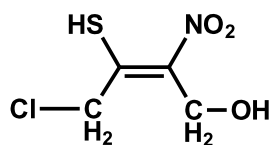
Si gr. prioritaires - côté opposé, alors E



Exemples

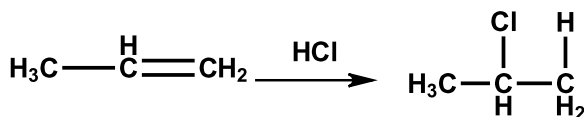


XR6 3.A Déterminer la configuration E ou Z des alcènes ci-dessous

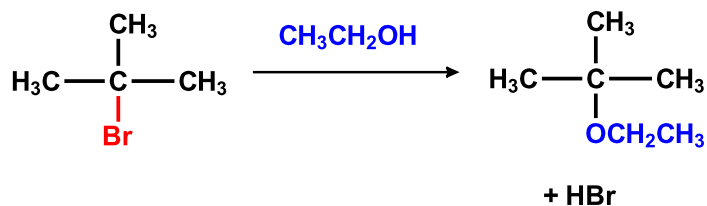


3.5 Quelques grandes familles de réactions en chimie organique

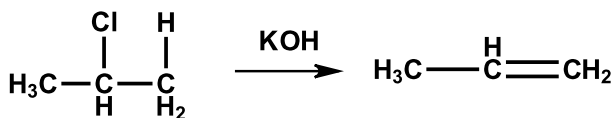
Addition



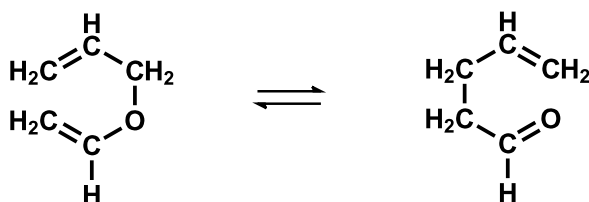
Substitution



Élimination

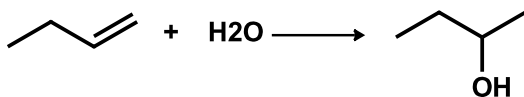


Transposition

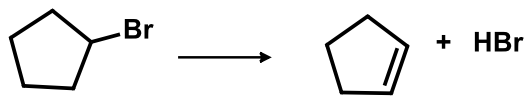


XR6 3.B Déterminer le type de réaction auquel les réactions suivantes

Addition

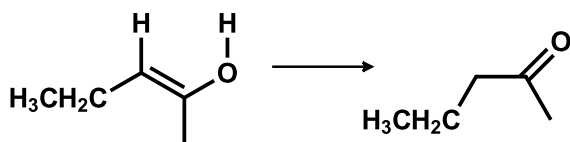


Substitution



Transposition

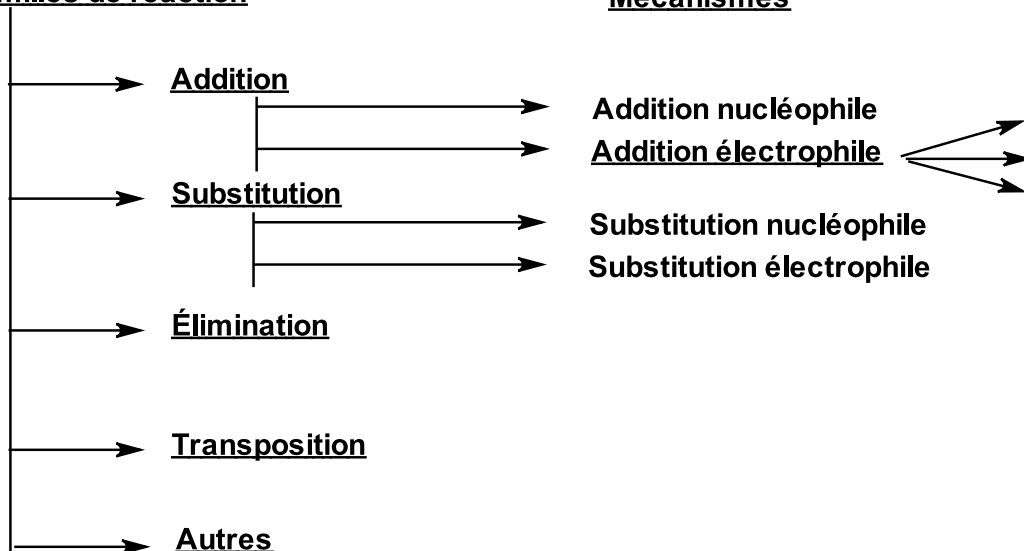
Élimination





Familles de réaction

Mécanismes



3.6 Les mécanismes

Réactions homolytiques (radicalaires):

Réactions hétérolytiques:

3.7 Mécanisme des réactions hétérolytiques

Définition : Mouvements des atomes et des électrons au cours d'une réaction

Nucléophiles

Riches en é
Aiment les + ou δ^+

FORTS

anions : I^- , RS^- , CH_3^-

MOYENS

doublets libres : NH_3 , H_2O

FAIBLES

liaisons π : $H_2C=CH_2$

$HC\equiv CH$

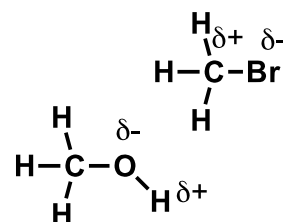
Électrophiles

Pauvres en é
Aiment les - ou δ^-

Cations : H^+ , CH_3^+

Neutres : BH_3 , $AlCl_3$

Charges partielles δ^+



3.8 Mécanisme d'addition électrophile, appliqué à la réaction d'hydrohalogénéation.

Cas de l'addition de HCl sur l'éthylène.

Contrôle 2

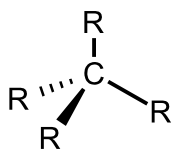
Chapitre 4

Concepts

- Mécanisme d'addition électrophile
- Stabilité des carbocations : hyperconjugaison
- Réactions des alcènes
- Réactions des alcynes
- Allongement de chaîne carbonée
- Synthèse
- Rétrosynthèse

Alcènes et alcynes

Structure et stabilité des carbocations



Molécule :

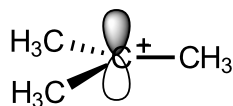
Neutre

Saturée en liaisons

Aucune orbitale vide ;

Est hybridé sp^3 ;

Est de géométrie tétraédrique .



Carbocation :

Chargé positivement

Insaturé en liaison

Possède une orbitale vide ;

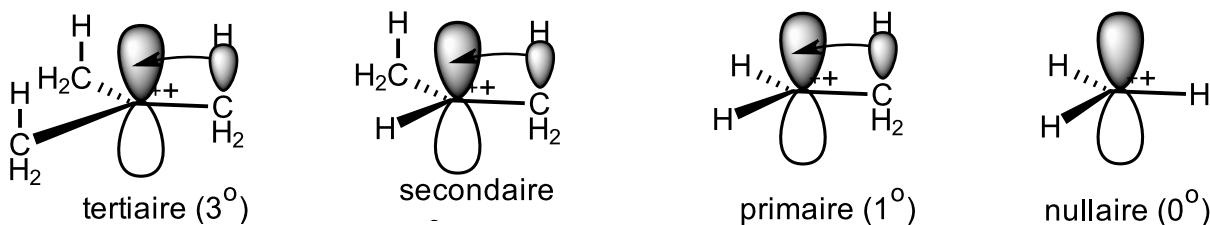
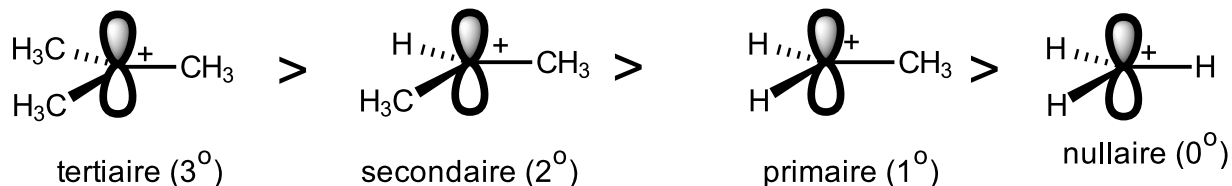
Est hybridé sp^2 ;

Est de géométrie planaire .

Les carbocations (C^+) sont des espèces en manque d'électrons.

Ce manque peut être (en partie) atténué par deux effets (qui s'additionnent) :

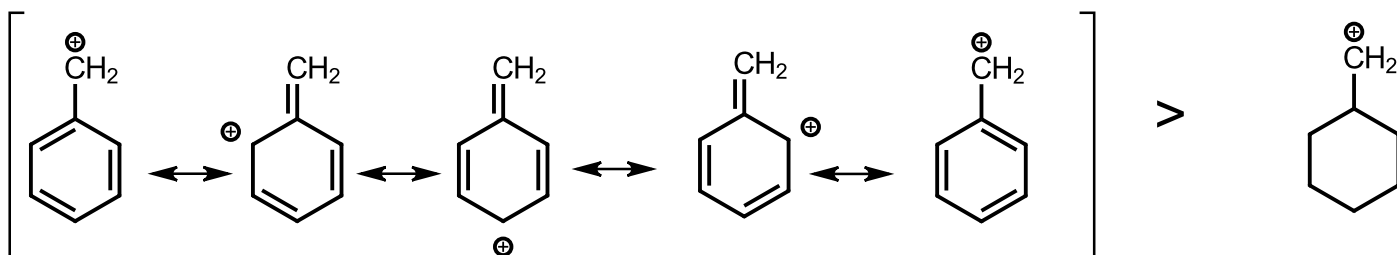
1- L'effet inductif répulsif (donateur) des alkyls liés au C^+



Un carbocation qui est lié à d'autres C (alkyles) peut être stabilisé par hyperconjugaison : des électrons liants vont amoindrir la charge sur le C^+ .

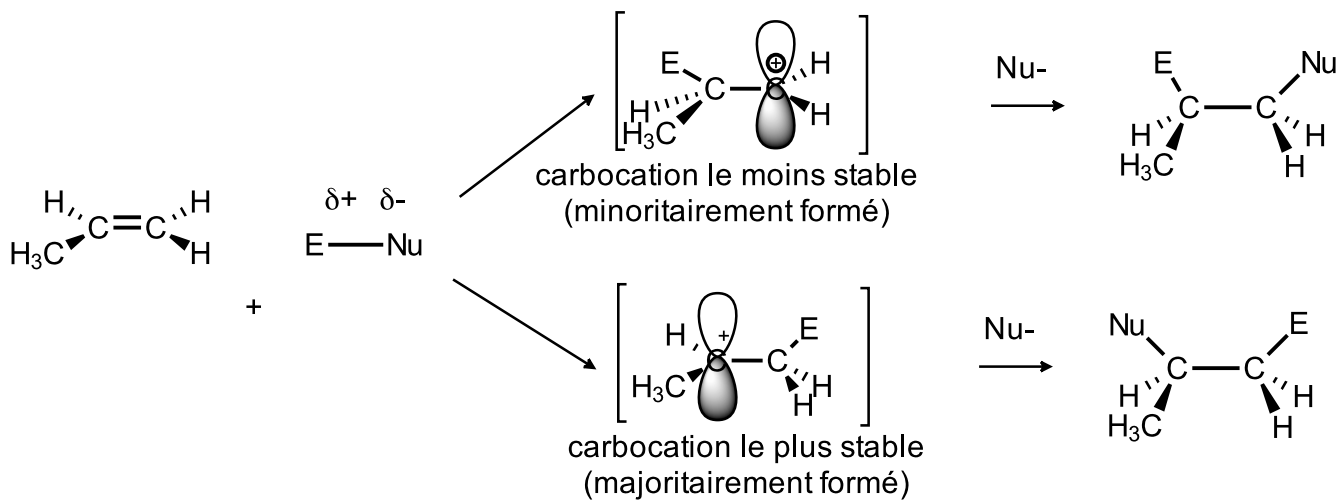
L'effet est proportionnel au degré de substitution des carbocations (nombre de carbones liés au C^+)

2- L'effet de résonance d'un groupe lié au C^+ (Nous étudierons cet effet au chapitre 5.)



Les 3 prochaines réactions passent par un mécanisme d'Addition Électrophile (AE+)

Mécanisme général

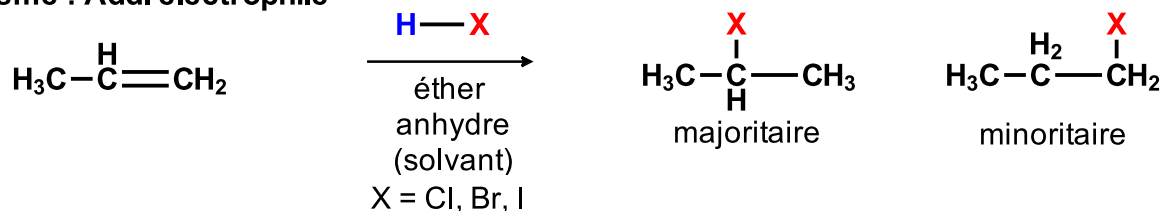


Règle de Markovnikov :

RÉACTIONS

Nom : Hydrohalogénéation

Mécanisme : Add. électrophile



Mécanisme à connaître : CN C-2

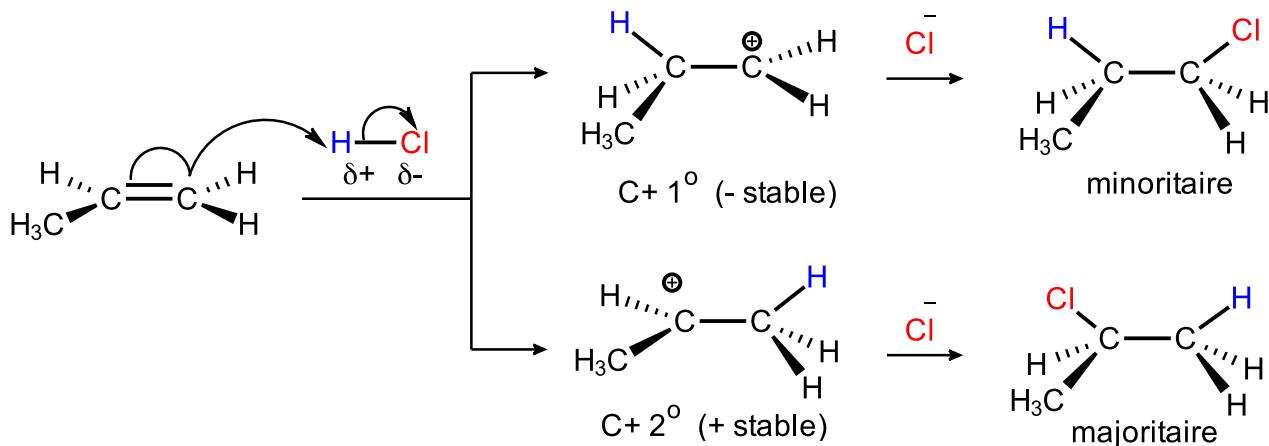
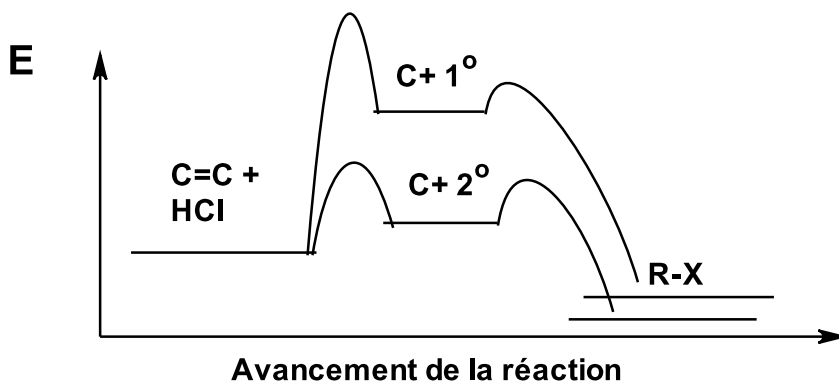
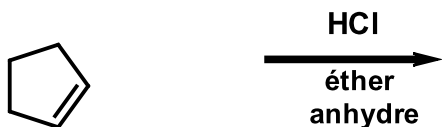
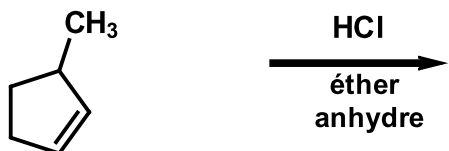
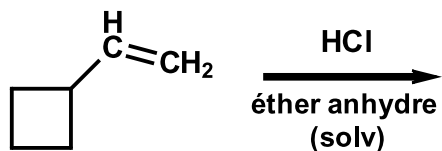


Diagramme énergétique représentant le mécanisme

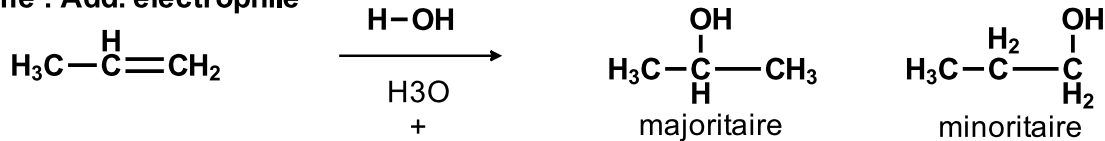


Exemples



Nom : Hydratation

Mécanisme : Add. électrophile



Mécanisme à connaître : CN C-3

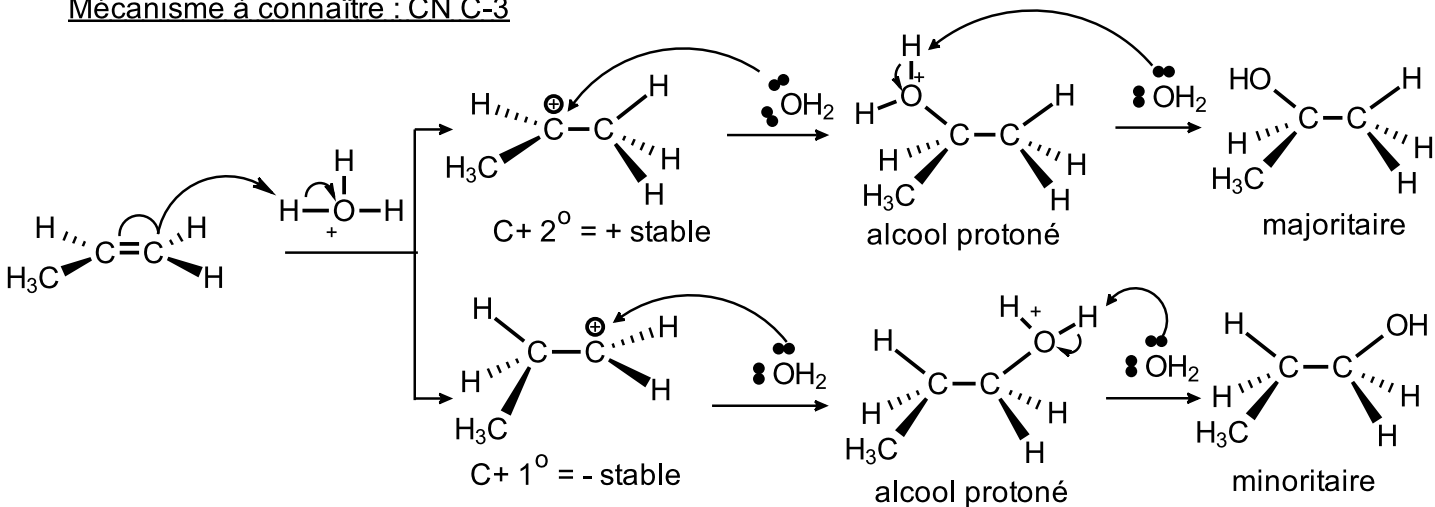
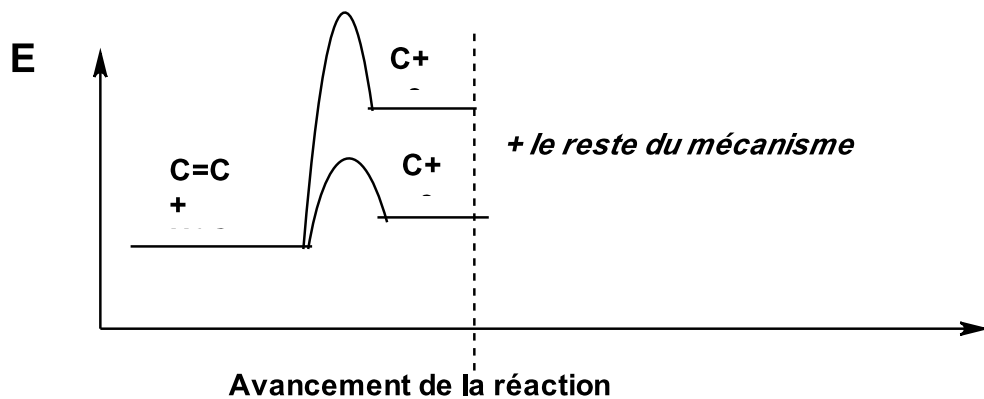
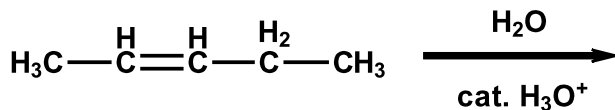
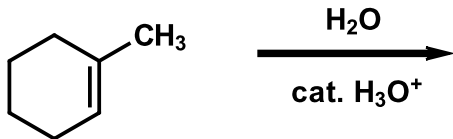


Diagramme énergétique représentant le mécanisme



Exemples

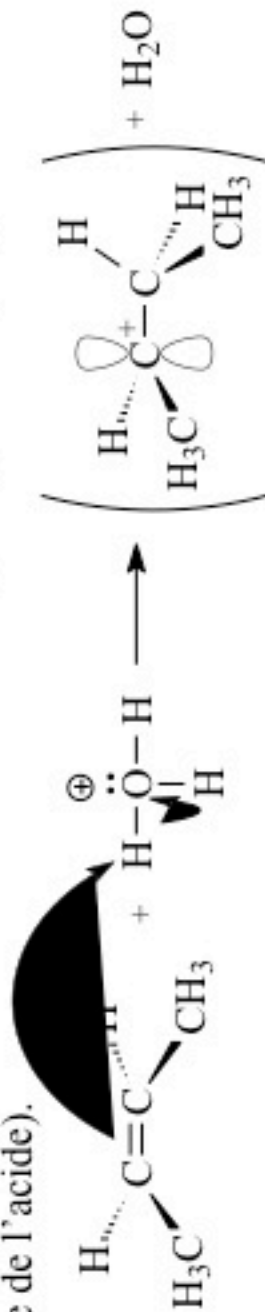


Chapitre 4

Réaction : hydratation d'un alcène

Mécanisme : addition électrophile (AÉ)

1^{ère} étape (lente) : formation du carbocation : Le nucléophile (liaison π) réagit avec l'électrophile (l'hydrogène de l'acide).



2^e étape : L'eau agit comme nucléophile et donne une paire d'électrons à l'électrophile (carbone chargé positivement) pour former une liaison carbone-oxygène. Il se forme un intermédiaire alcool protoné.

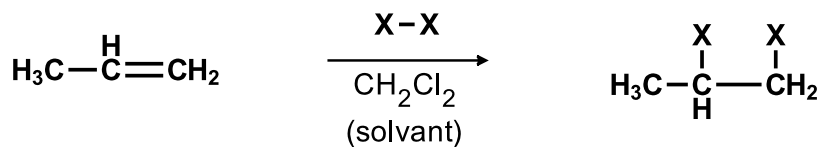


3^e étape : La base H_2O va chercher un proton H^+ sur l'oxygène de l'alcool protoné et le doublet retourne sur l'oxygène pour donner un alcool neutre. Le catalyseur est régénéré.



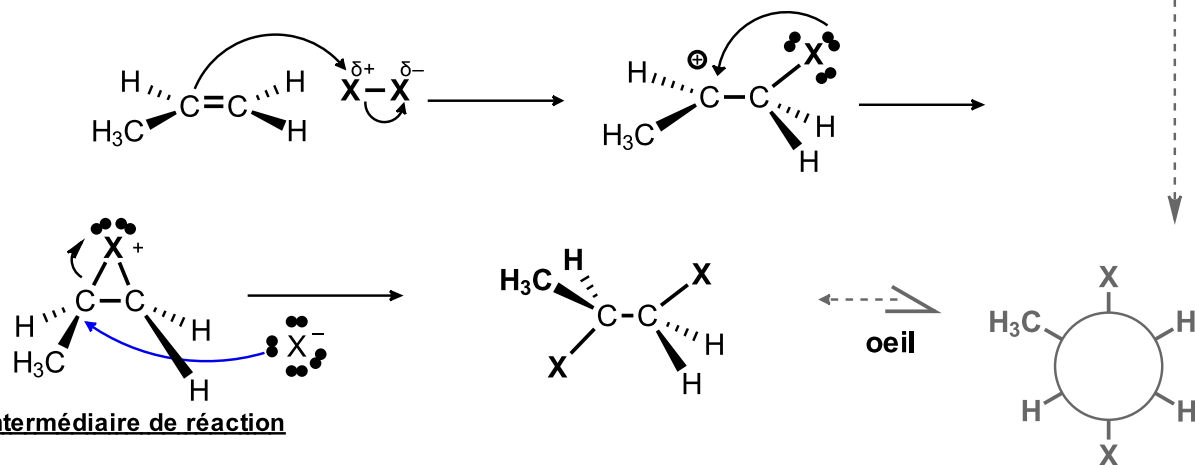
Nom : Halogénéation

Mécanisme : Add. électrophile



Si dessiné en 3D :
produit final en
conformation
initiale décalée
ANTI

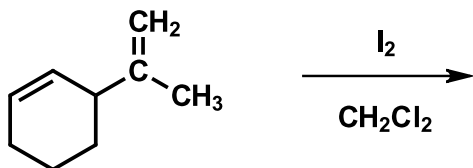
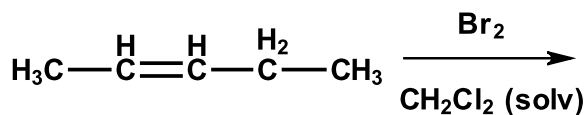
Mécanisme à connaître : CN C-4



(ion halonium)
X= Br, bromonium
X= Cl, chloronium
X= I, iodonium

La première conformation :
Décalée Anti

Exemples



Pour la dernière question seulement,
répondre en formule semi-développée.

Chapitre 4.

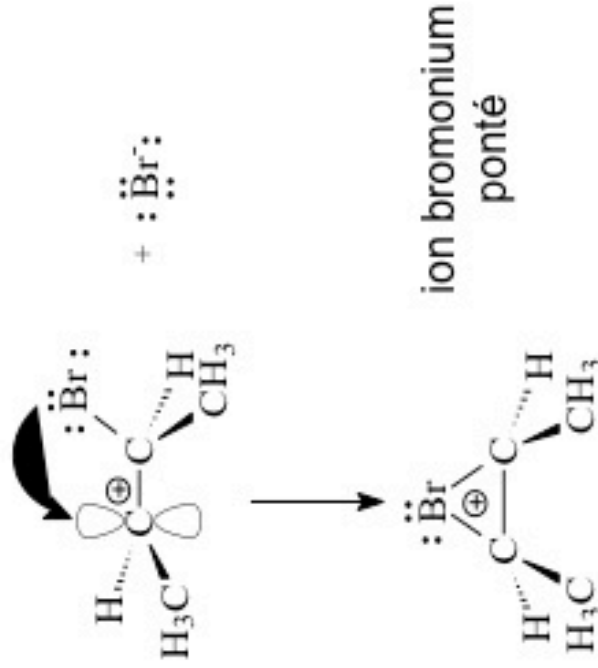
Réaction : halogénéation d'un alcène

Mécanisme : addition électrophile (AÉ)

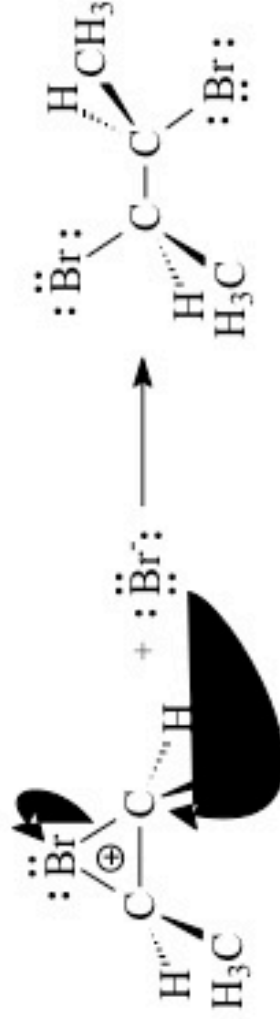
1) Le nucléophile (électrons π de la double liaison) attaquent le brome (facilement polarisable) pour donner le carbocation bromé par le départ de Br^- .



2) Le recouvrement de l'orbitale π vacante du carbocation se fait grâce à un doublet libre du brome et donne un ion bromonium ponté.



3) Le nucléophile (Br^-) attaque l'ion bromonium par la face non encombrée pour donner le produit anti.

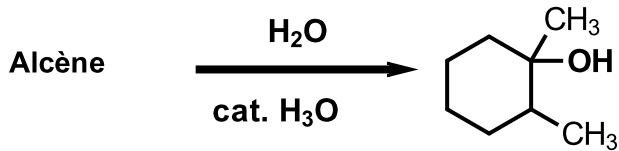


Exercices

Donnez l'alcène de départ qui donne le plus de produits suivants (meilleur rendement)

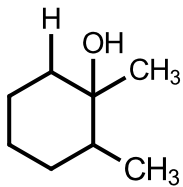
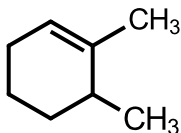
Conseil pour la démarche :

- Trouvez tous les alcènes de départ qui pourraient mener au produit indiqué.
- Prédisez les produits de réaction majoritaires et minoritaires de chacun des alcènes.
- Encerclez le meilleur alcène (celui qui donnera le plus de produit).

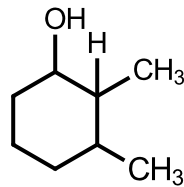


Réponse

Alcène A

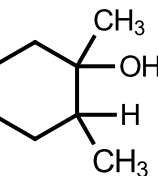
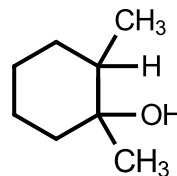
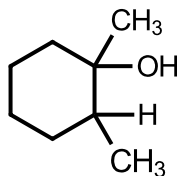
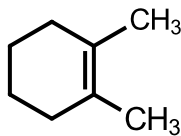


Majo



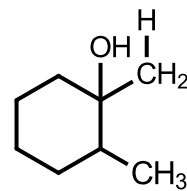
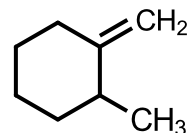
Mino

Alcène B

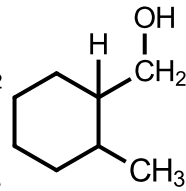


100 %

Alcène C



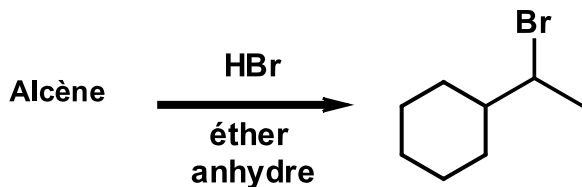
Majo



Mino

La meilleure alcène est l'alcène B car elle donne 100 % du produit alcool désiré.

À votre tour !!!

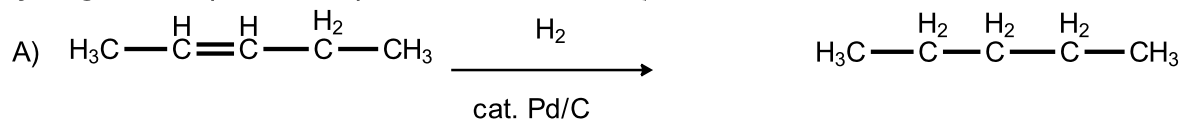


Pour chacune des sections numérotées suivantes, examinez les réactions désignées par des lettres.

Notez les observations que vous pouvez faire concernant les substrats, les réactifs et les produits obtenus.

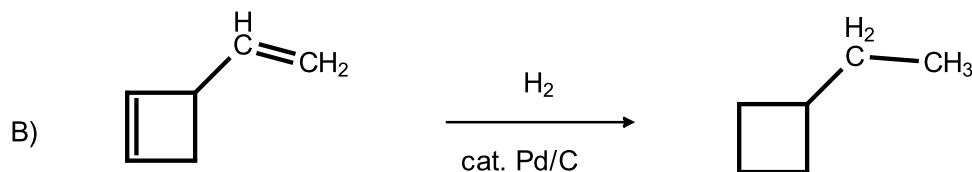
Donnez le ou les produits de la dernière réaction.

4) Hydrogénation (Réduction)

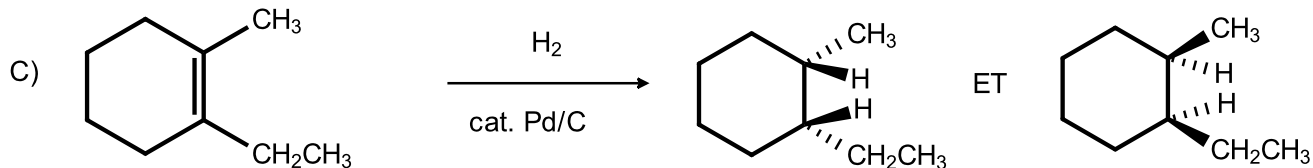


Combien de moles de H₂ pour une mole de double liaison ? _____

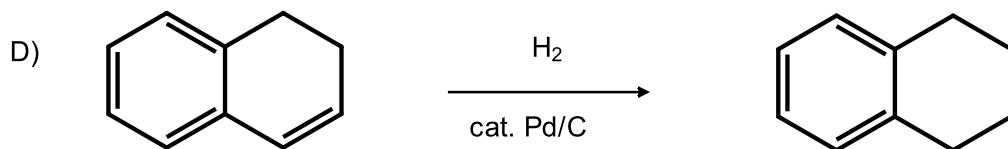
Pour une mole de liaison double, il faut combien d'équivalent de H₂ ? _____



Observations : _____

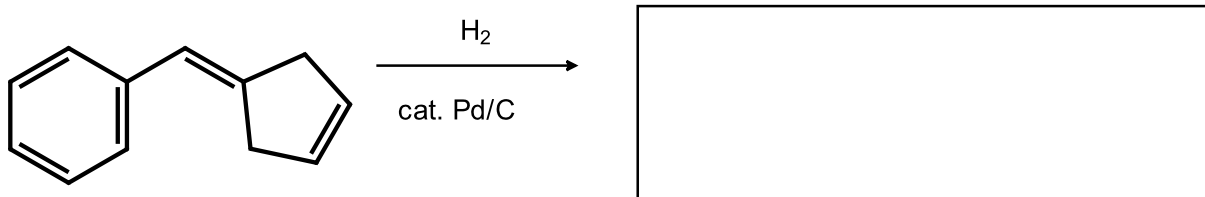


Lorsque les 2H sont ajoutés à la double liaison, de quelle façon arrivent-ils : du même côté (addition Syn) ou sur des côtés opposés (addition Anti) ?



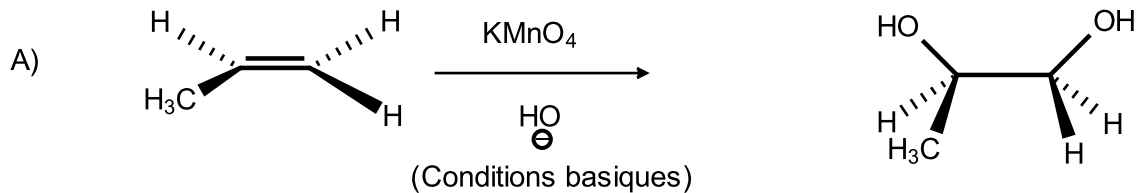
Est-ce que tous les types de liaisons doubles réagissent ? _____

E) À votre tour, prédisez le produit de la réaction suivante :



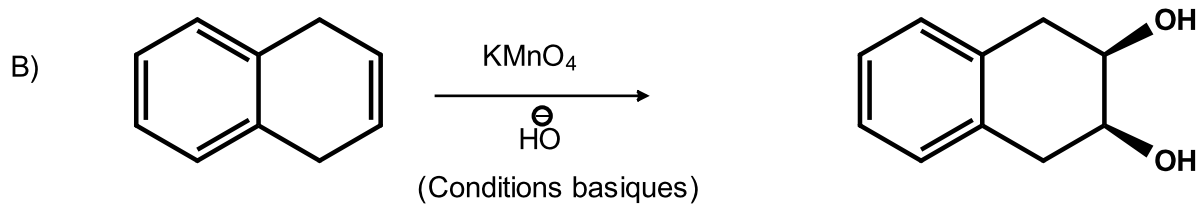
5) Dihydroxylation (Oxydation douce en milieu basique)

OH^- n'est pas nécessairement un réactif ; il symbolise l'utilisation de conditions basiques.



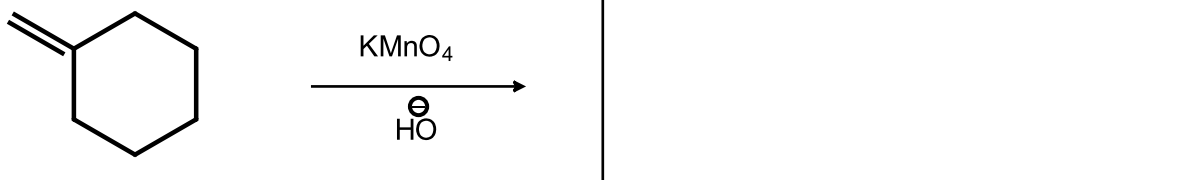
Quels sont les liens brisés dans les réactifs ? _____

Quels sont les liens formés dans les produits ? _____

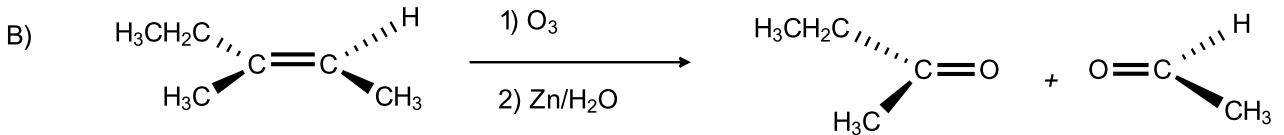
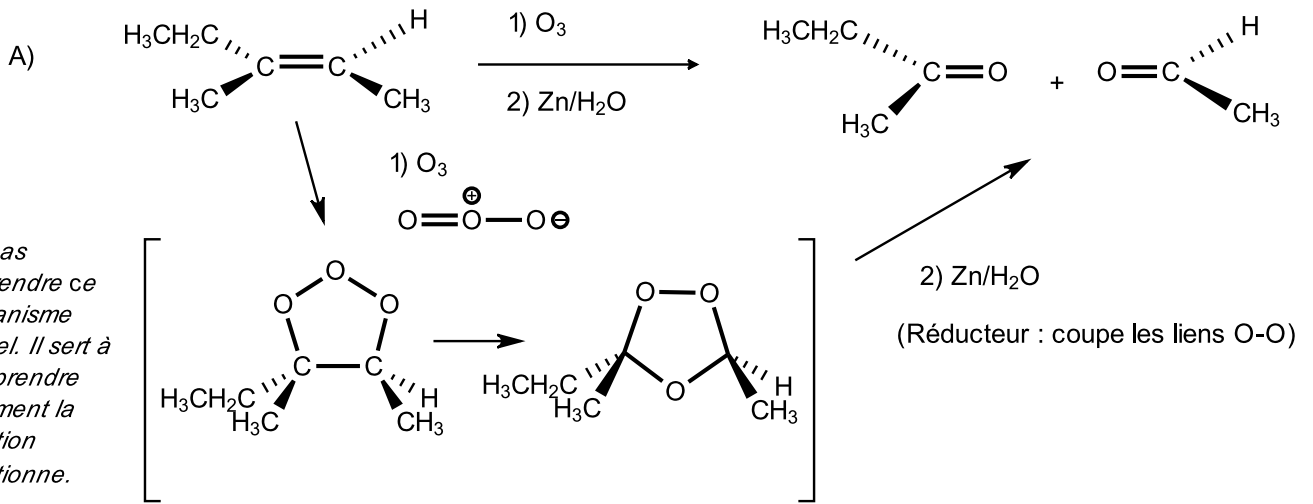


Lorsque les 2 OH sont ajoutés à la double liaison, de quelle façon arrivent-ils : du même côté (addition Syn) ou sur des côtés opposés (addition Anti) ?

C) À votre tour! Prédisez le produit de la réaction suivante :



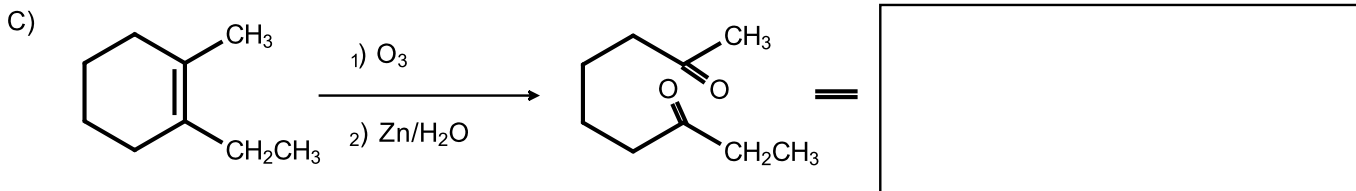
6) Ozonolyse (Oxydation moyenne)



Quels sont les liens brisés dans les réactifs ? _____

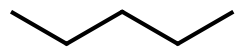
Quels sont les liens formés dans les produits ? _____

Quel type de lien particulier n'a pas été touché par la réaction ? _____

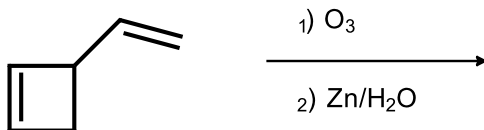


Redessinez le produit de la réaction en plaçant la chaîne de carbone sous une forme longue et zig-zaguée.

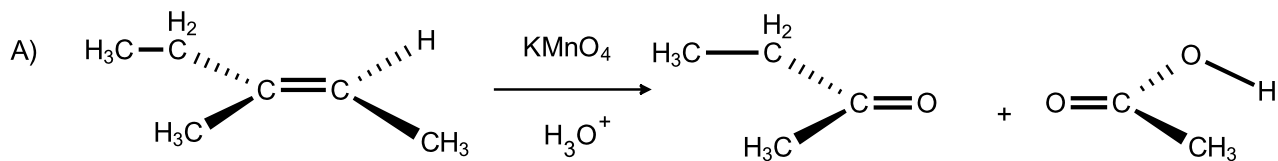
Ex.



D) À votre tour! Prédisez le produit de la réaction suivante :



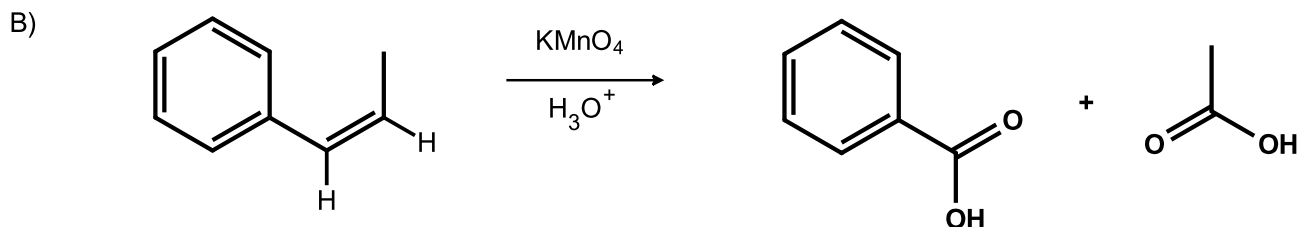
7) Oxydation coupante (Oxydation forte en milieu acide)



Quels sont les noms des groupement fonctionnels des produits ? _____

Quels sont les liens brisés dans les réactifs ? _____

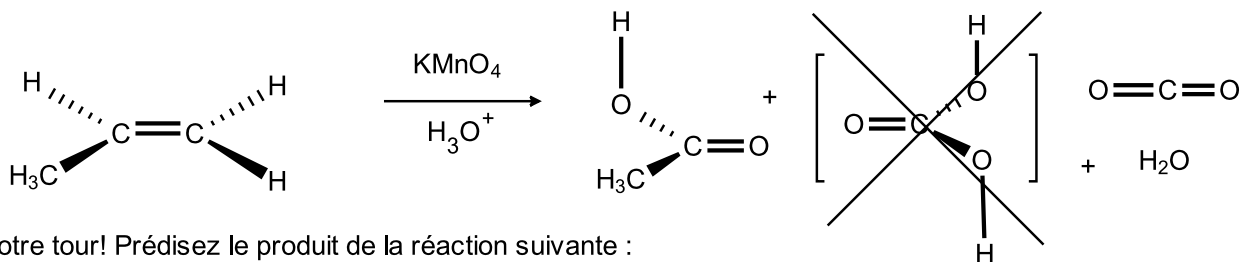
Quels sont les liens formés dans les produits ? _____



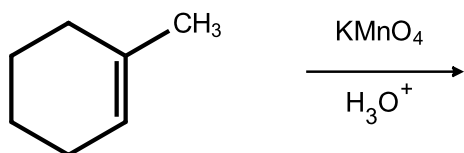
Quels sont les liens brisés dans les réactifs ? _____

Quels sont les liens formés dans les produits ? _____

C) Cas spécial : l'alcène termine par CH_2 (alcène terminale)



D) À votre tour! Prédisez le produit de la réaction suivante :

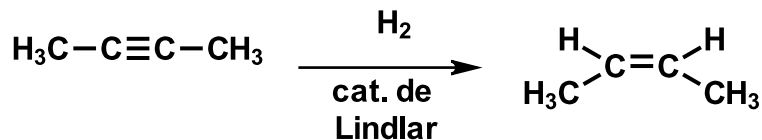
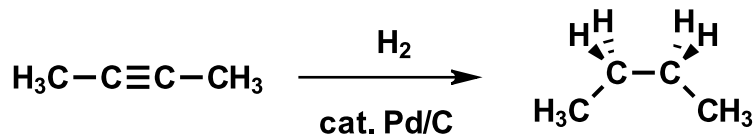


E) À votre tour! Retrouvez le réactif de la réaction suivante :

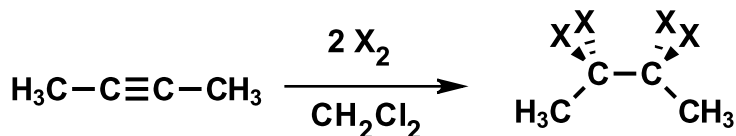
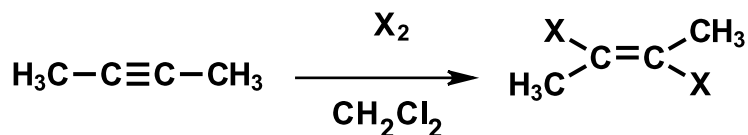


Réactions des alcynes (mécanismes hors programme)

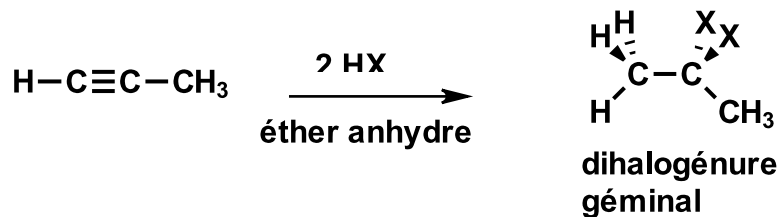
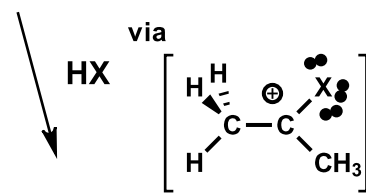
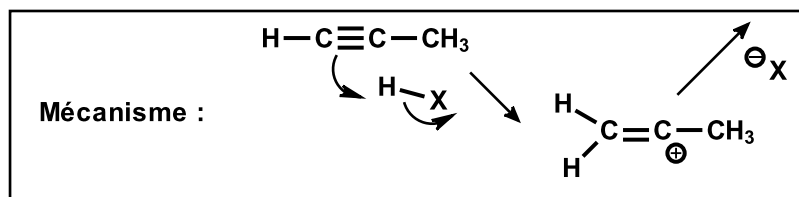
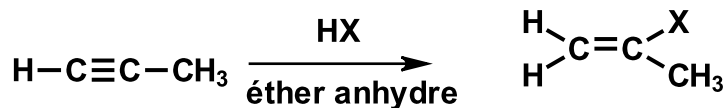
Hydrogénation



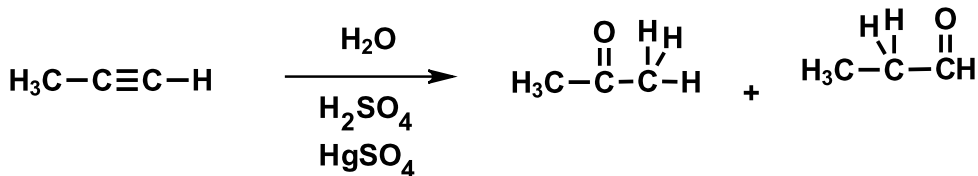
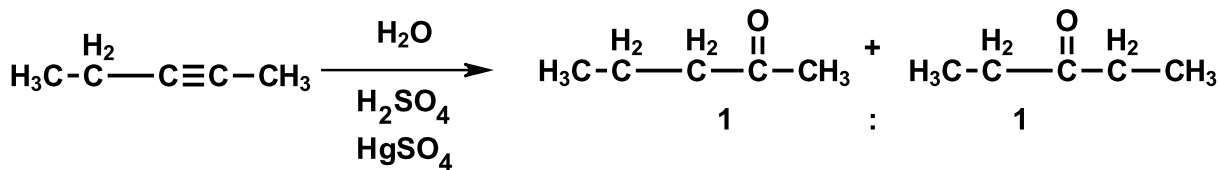
Halogénéation



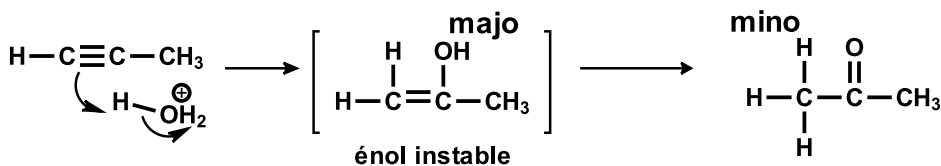
Hydrohalogénéation



Hydratation des alcynes

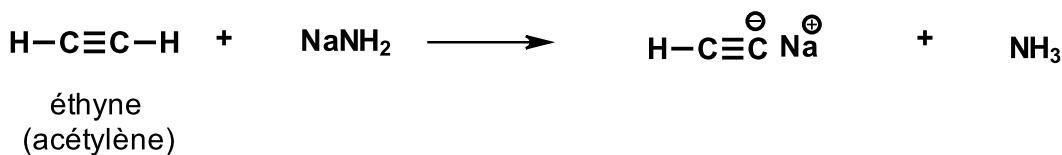


Mécanisme abrégé de l'hydratation des alcynes: (ne pas l'apprendre)

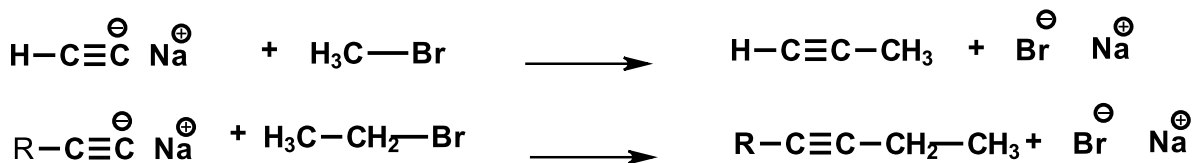


Réaction d'allongement de chaîne carbonée

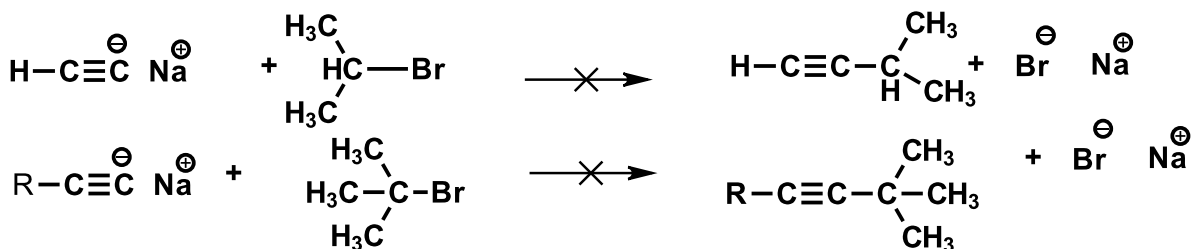
1. Création de l'ion nucléophile



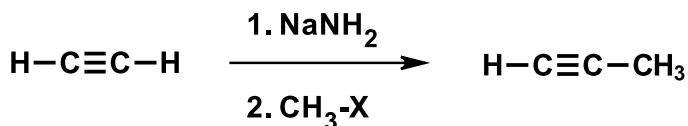
2. Alkylation de l'ion acétylure avec les halogénoalcanes (dérivés halogénés)



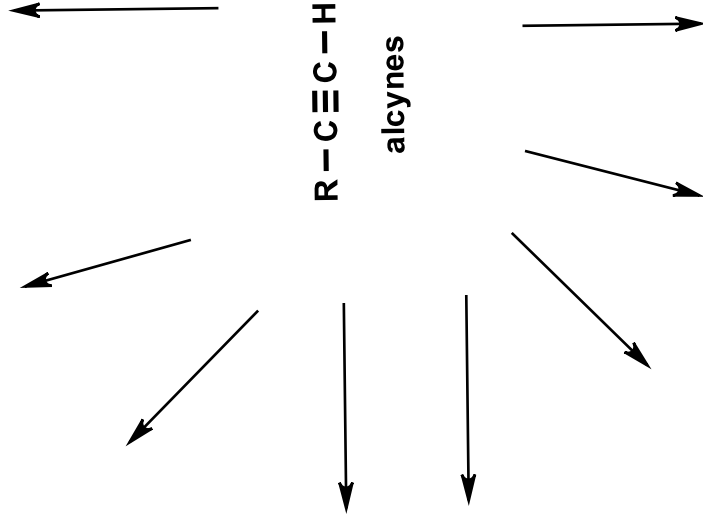
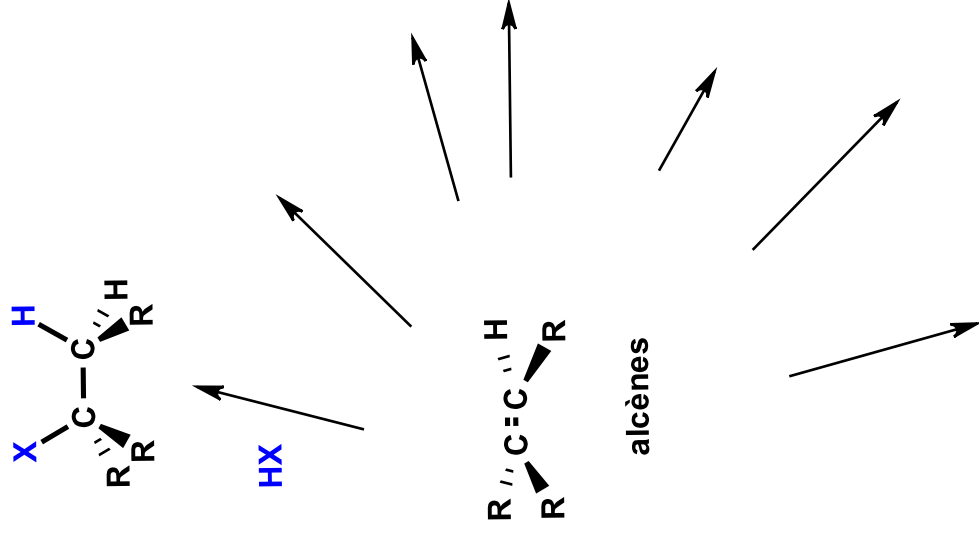
Ces réactions ne fonctionnent pas



on peut aussi l'écrire en version résumée



Réactions chapitre 4

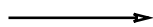
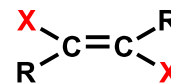
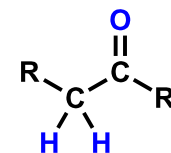
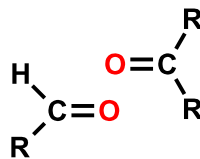
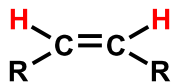
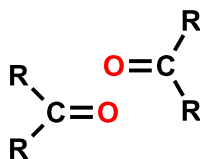
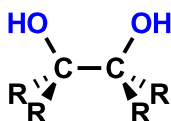
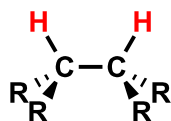
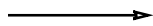
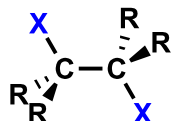
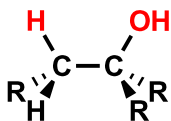
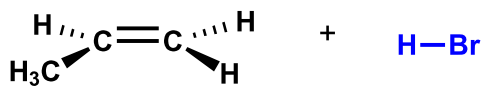
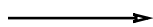
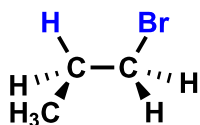


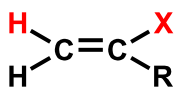
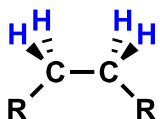
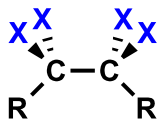
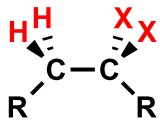
Rétrosynthèse

La flèche



signifie "peut provenir de"



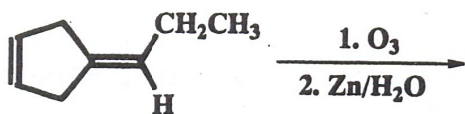


Chapitre 4 – Exercices de révision

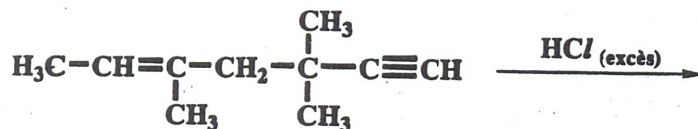
Question (1)

Complétez les réactions suivantes, en écrivant en formule semi-développée les produits majoritaires (ou uniques).

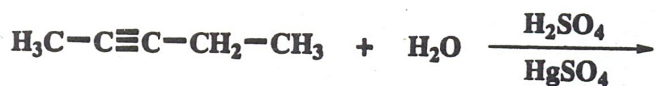
(a)



(b)



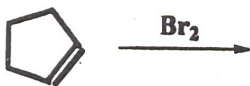
(c)



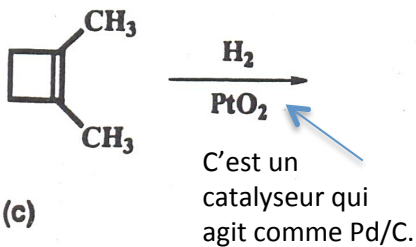
Question (2)

Complétez les réactions suivantes, en écrivant en formule tridimensionnelle (perspective) les produits majoritaires (ou uniques).

(a)



(b)



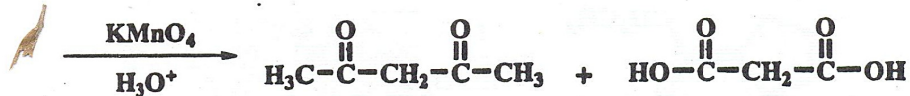
(c)



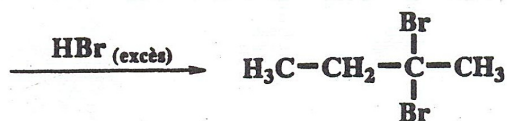
Question (3)

Donnez la formule semi-développée du composé organique, selon les conditions spécifiées qui donne majoritairement les produits indiqués.

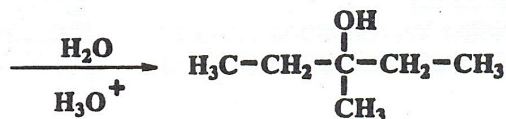
(a)



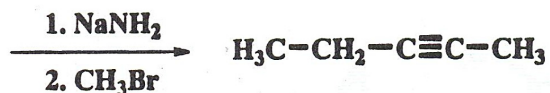
(b)



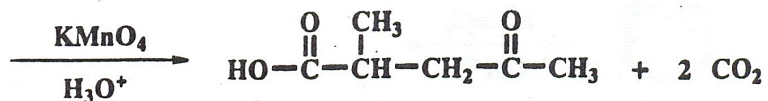
(c)



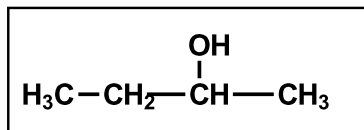
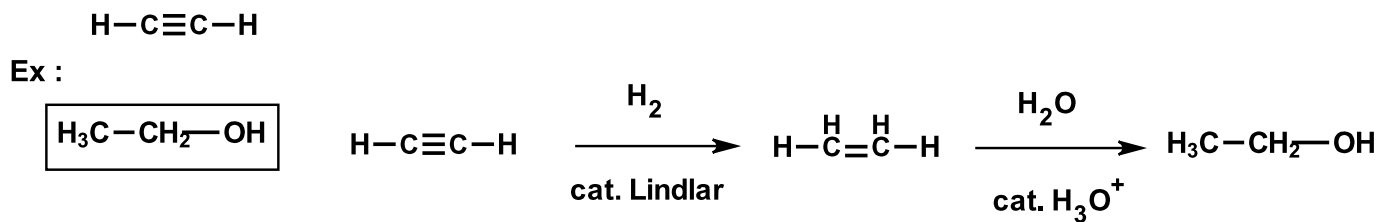
(d)



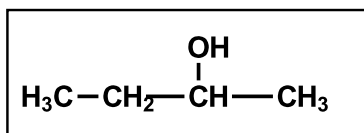
(e)



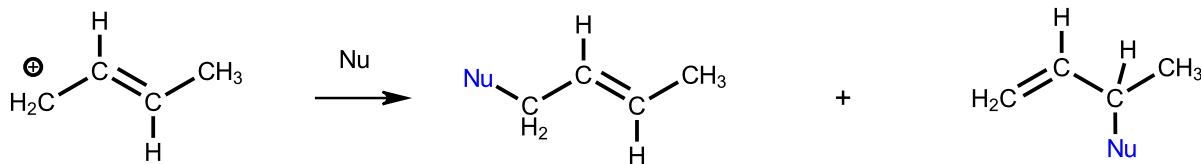
Synthèse



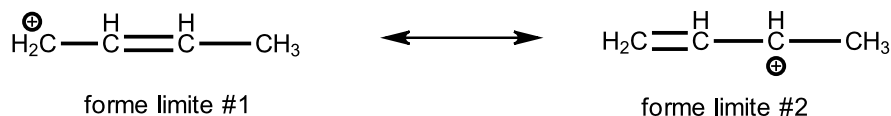
Avec de l'acétylène, n'importe quelle autre molécule organique et tous les réactifs inorganiques nécessaires, créez le composé suivant :



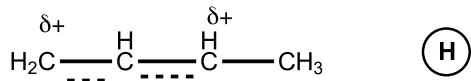
Ceci est une réinterprétation de la théorie qui est présentée dans le *Cahier de nomenclature*, section 2, pages 2-1 à 2-16. Il faut ABSOLUMENT lire cette section et y faire les exercices.



Pourquoi ?



Hybride de résonance : Σ des formes limites



Résonance

Qu'est-ce ?

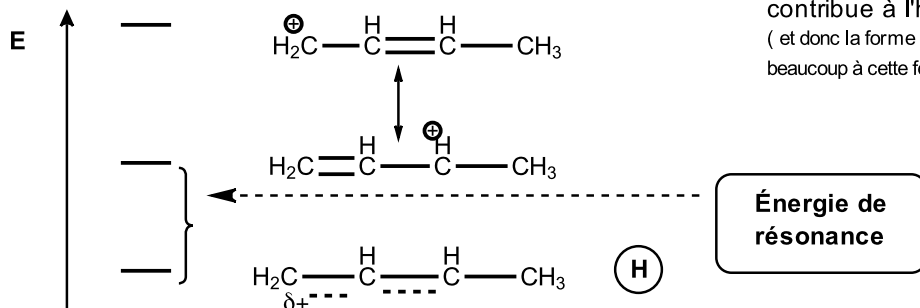
Comment ?

Évaluation de la stabilité relative des formes de résonance

1) **Énergie de résonance** = différence d'énergie entre la forme limite la + stable et l'hybride de résonance

2) **Contribution d'une forme limite à l'hybride de résonance :**

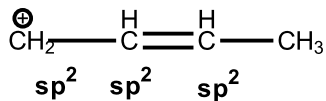
+ une forme limite est stable, + elle contribue à l'hybride
(et donc la forme "réelle" d'une molécule ressemble beaucoup à cette forme limite)



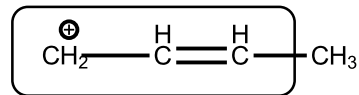
Étape 1 : Trouver le système (d'atomes) conjugué.

atomes sp , sp^2 ou sp^3 avec doublets libres : liés ensemble

Ex :



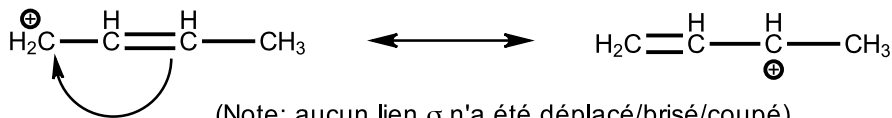
Donc, syst conjugué =



Étape 2 : Trouver les formes limites de résonance.

Répartir les π et les doublets libres du syst. selon certaines règles.

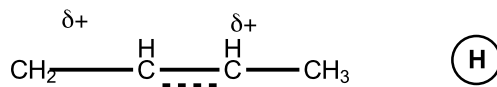
Ex :



Étape 3 : Dessiner l'hybride.

3a- Dessiner squelette de liaison σ

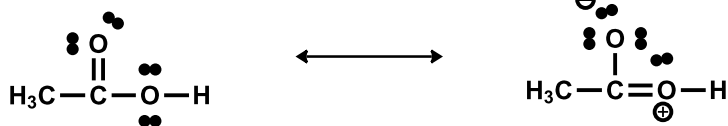
3b- Ajouter les liaisons et charges partielles



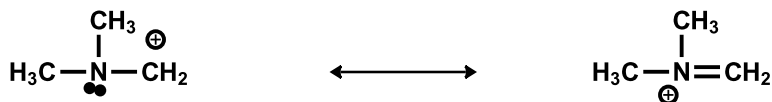
Critères pour évaluer la stabilité relative des formes de

C.O.S.E

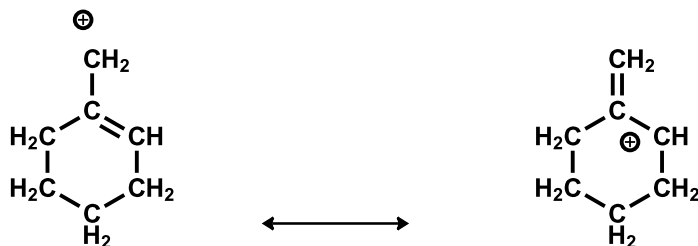
Charges (séparation de)



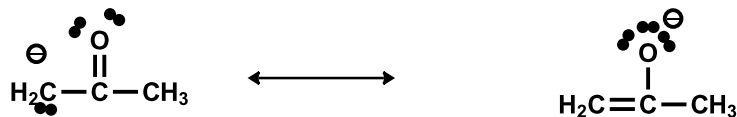
Octet



Substitution (des C^+)

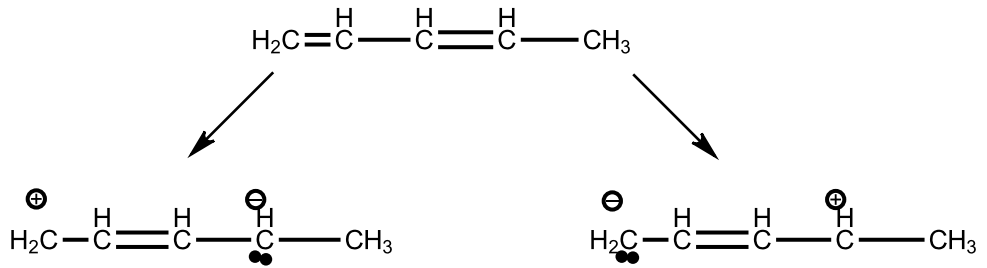


Électronégativité

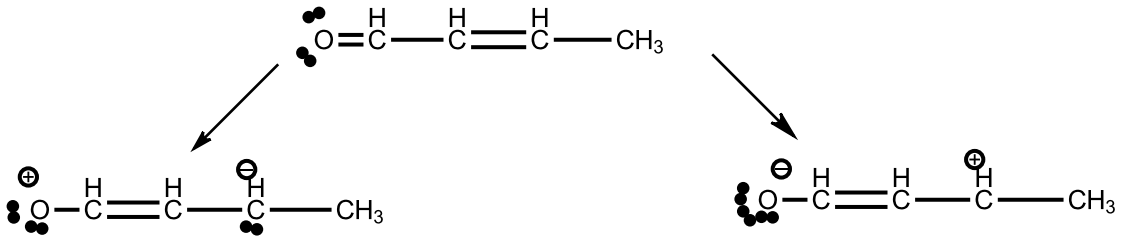


Cas 1 $\pi-\sigma$

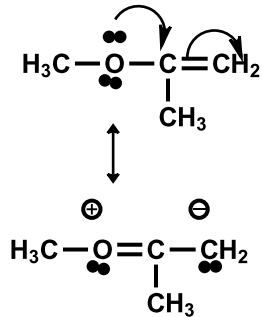
Aucune polarisation : résonance dans les 2 sens



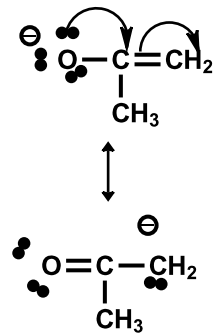
Polarisation présente : la résonance en accord avec l'électronégativité est préférable



Espèce neutre

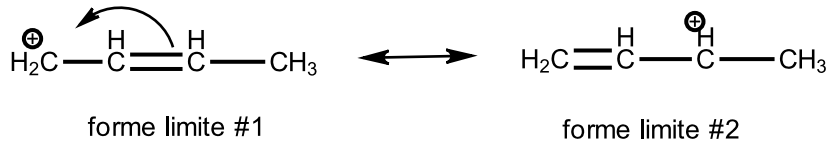


Espèce chargée

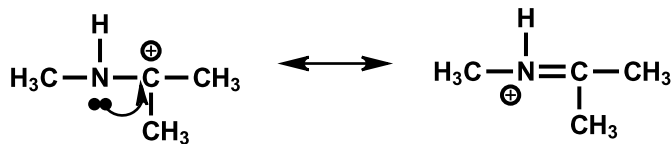


Cas 2 $:\text{A}-\sigma$

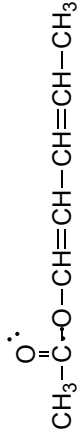
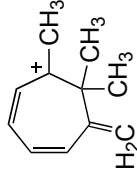
Cas 3 $+\text{A}-\sigma-\pi$



Cas 4 $+\text{A}-\text{A}:$

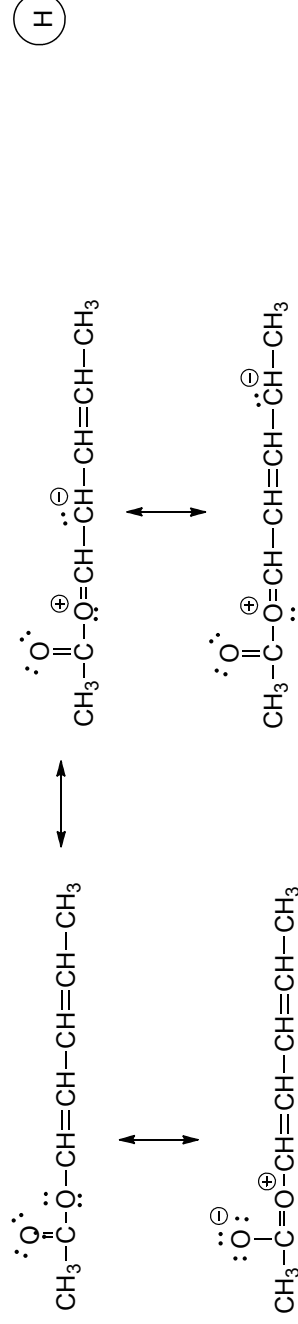
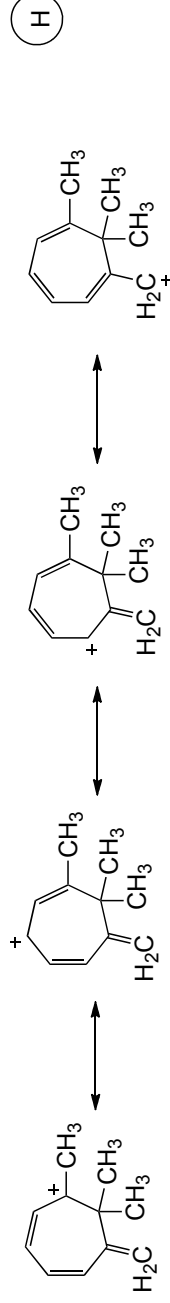


Trouver les formes limites et l'hybride de résonance pour les deux composés suivants



Méthode

- 1) Trouver le système (d'atomes) conjugué : atomes sp ou sp^2 ou sp^3 avec doublets libres.
- 2) Répartir les électrons π et les doublets libres selon les règles (voir 3 cas) : $\pi - \sigma - \pi$, $:\text{A} - \sigma - \pi$, $\text{C}^+ - \sigma - \pi$
- 3) Écrire la structure de l'hybride :
 - a) Dessiner le squelette de liaison σ
 - b) Répartir les charges partielles
 - c) Ajouter les liaisons partielles
- 4) Encercler la forme limite de résonance la plus stable et justifier pourquoi.



Méthode pour trouver toutes les formes limites d'un système conjugué

Localisé le système conjugué

Y a-t-il un C⁺?

Non

Y a-t-il un élément très électro-négatif O, N, F?

Oui

Y amener les électrons π du voisinage.
(cas 3 : A⁺ σ π ... π)



Non

Y a-t-il un surplus d'électrons (charges négatives)?

Oui

Y a-t-il des électrons π dans son voisinage immédiat (liés avec lui)?

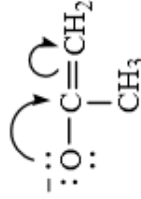
Non

Rechercher les électrons π à l'un des extrémités du système et les déplacer vers l'autre extrémité.
(cas 1 : π σ ... π)



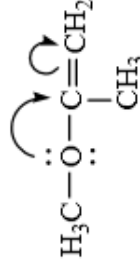
Oui

Les refouler dans le système.
(cas 2b : A⁻ σ ... π)



Non

Refouler le doublet de O, N ou X vers le système conjugué
(cas 2a : A σ ... π)



Oui

Déplacer ces électrons π sur l'élément très électro-négatif.
(cas 1 : π σ ... π)



Chapitre 5

Concepts

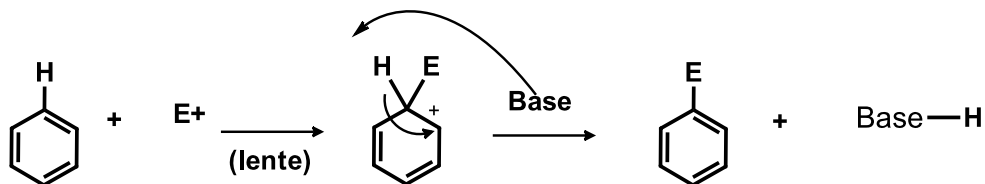
- Résonance
- Hybride de résonance
- Aromaticité
- Substitution électrophile aromatique
- Réactions de substitution électrophile
- Explication de la réactivité des aromatiques en SÉ
- Explication de la régiosélectivité des SÉ

Chapitre 5 : Substitution électrophile aromatique

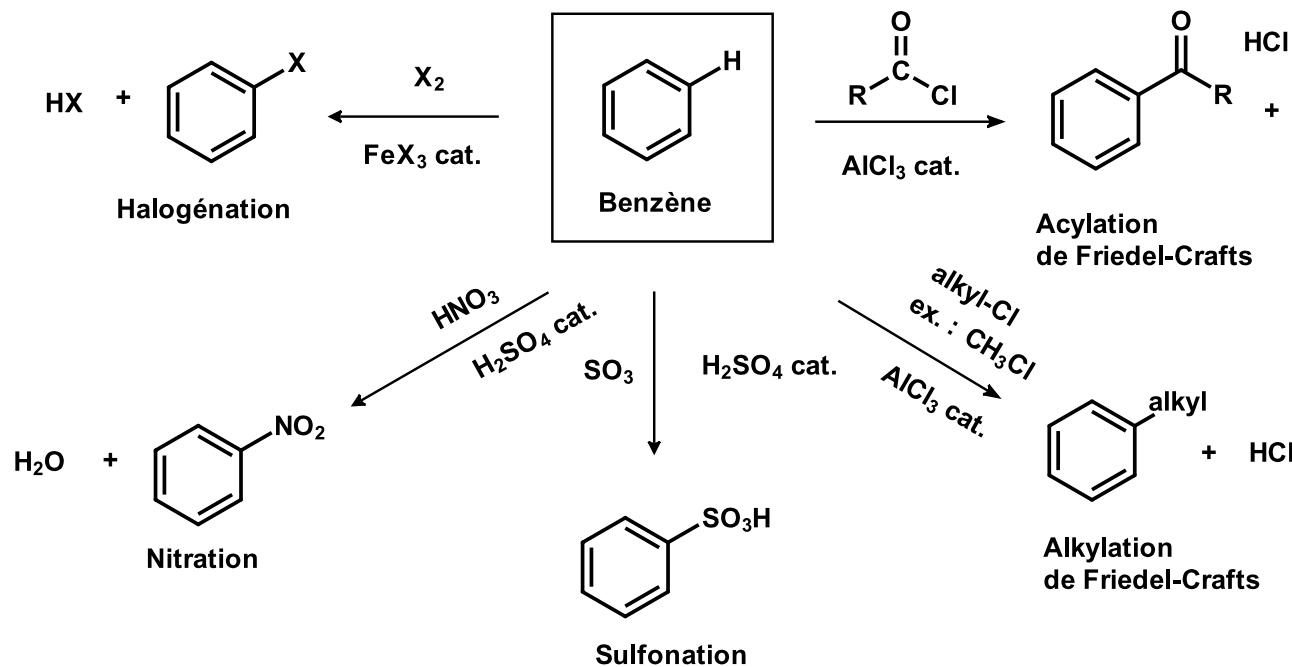
Chapitre 5 : Substitution électrophile aromatique

Réaction de substitution électrophile sur les aromatiques non-substitués

Mécanisme général

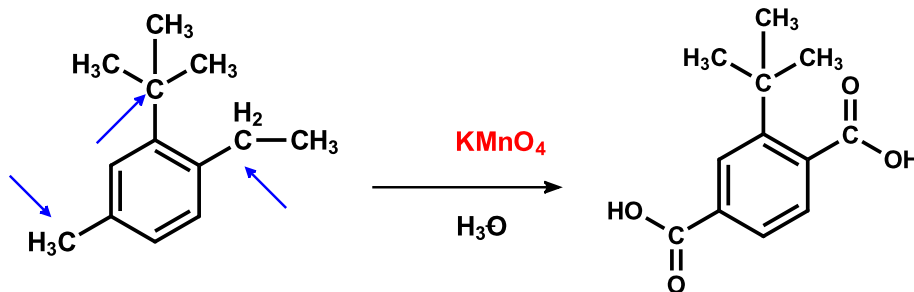


Réactions



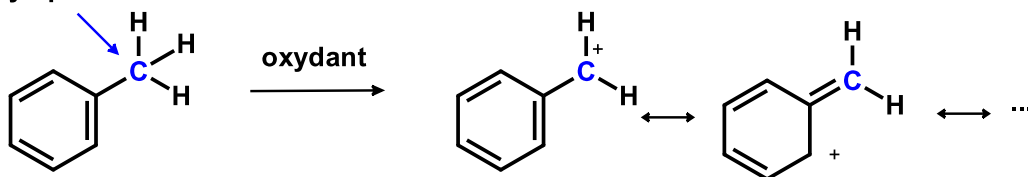
Réaction d'oxydation de la position benzylique

Flèches :
Positions
benzyliques



Observations :
Tous les carbones possédant au - 1 H en position benzylique sont oxydés jusqu'à l'acide carboxylique (COOH).

Position benzylique

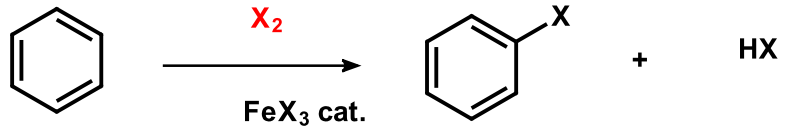


Réactivité accrue à cause de l'aromatique voisin

carbocation stabilisé par résonance:
très stable, pour un carbocation...

Mécanisme de la Substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}) sur un aromatique non-substitué

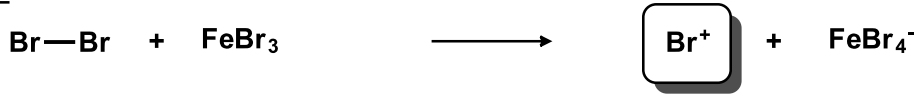
Halogénéation



Mécanisme

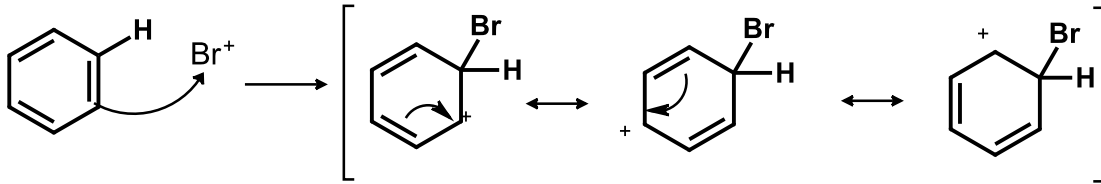
Réaction préliminaire :

Formation de l'électrophile



1ère étape :

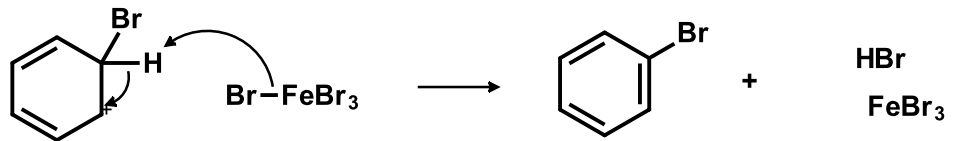
Formation de l'ion benzénium



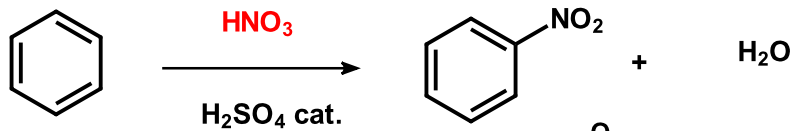
ion benzénium (stabilisation par résonance)

2e étape :

Réaromatisation



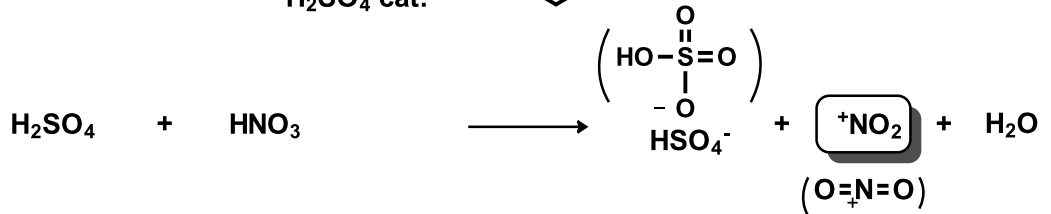
Nitration



Mécanisme

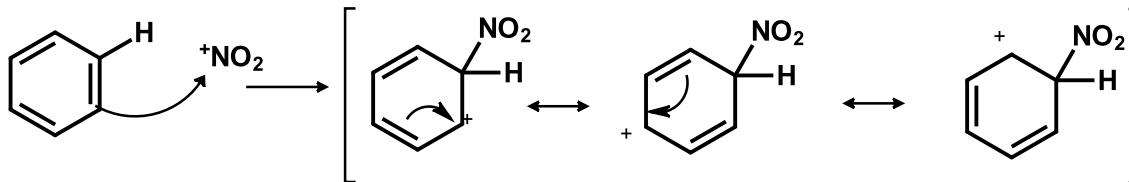
Réaction préliminaire :

Formation de l'électrophile



1ère étape :

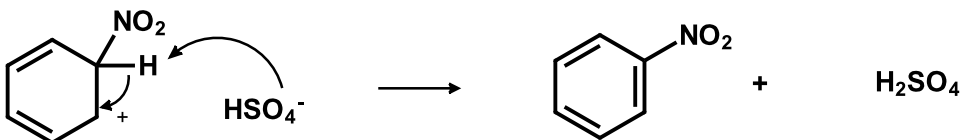
Formation de l'ion benzénium



ion benzénium (stabilisation par résonance)

2e étape :

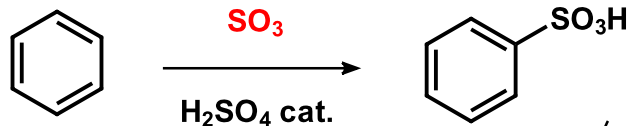
Réaromatisation



Chapitre 5 : Substitution électrophile aromatique

Mécanisme de la Substitution électrophile aromatique (SE_{Ar}) sur un aromatique non-substitué

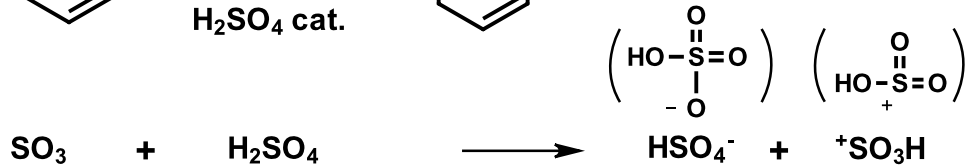
Sulfonation



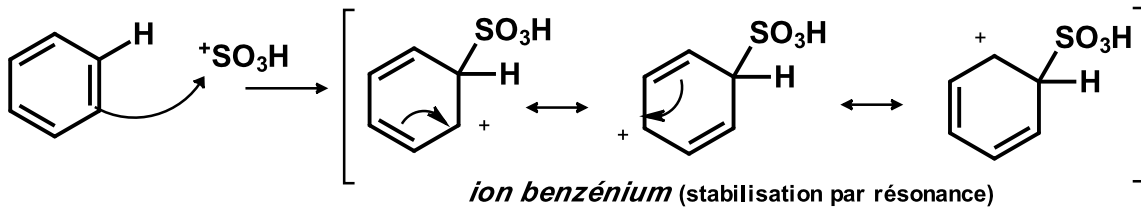
Mécanisme

Réaction préliminaire :

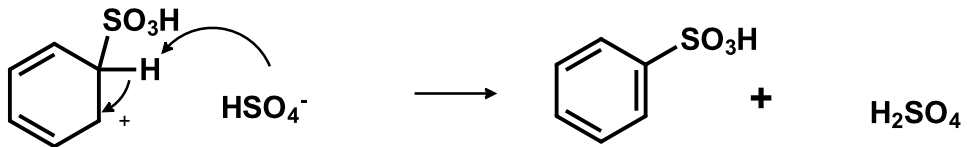
Formation de l'électrophile



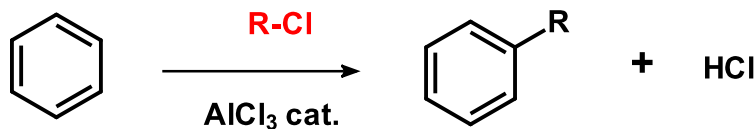
1ère étape :
Formation de l'ion benzénium



2e étape :
Réaromatisation



Alkylation de Friedel-Crafts

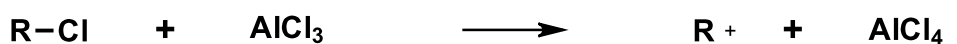


Mécanisme

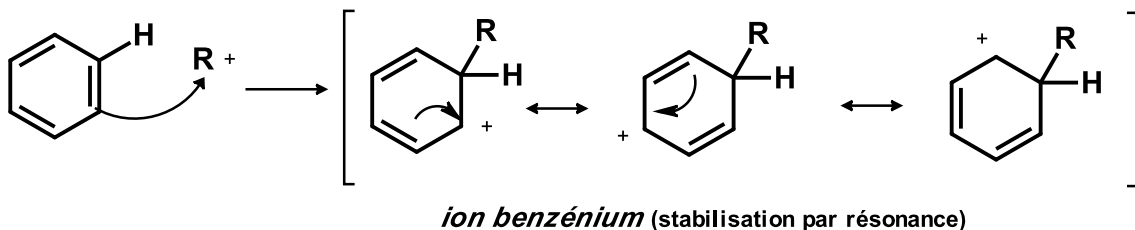
R est un groupe alkyle seulement. Les $C(sp^2)\text{-Cl}$ ne fonctionnent

Réaction préliminaire :

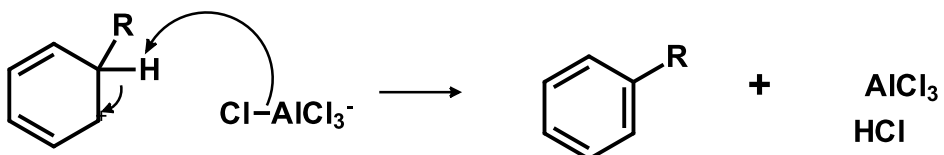
Formation de l'électrophile



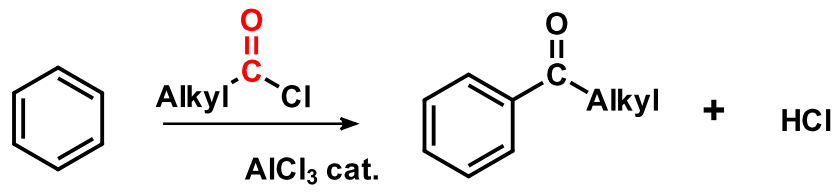
1ère étape :
Formation de l'ion benzénium



2e étape :
Réaromatisation



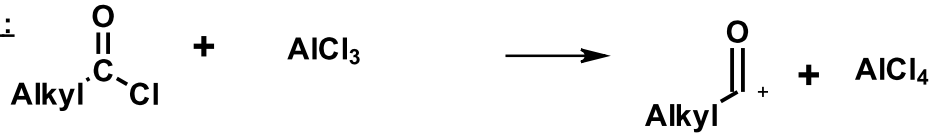
Acylation de Friedel-Crafts



Mécanisme

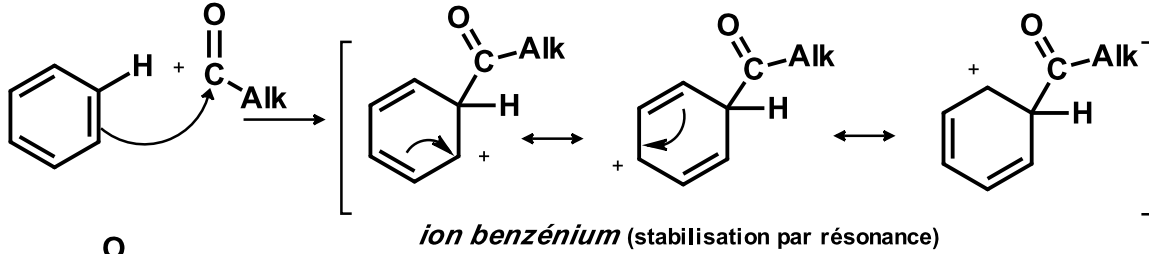
Réaction préliminaire :

Formation de l'électrophile



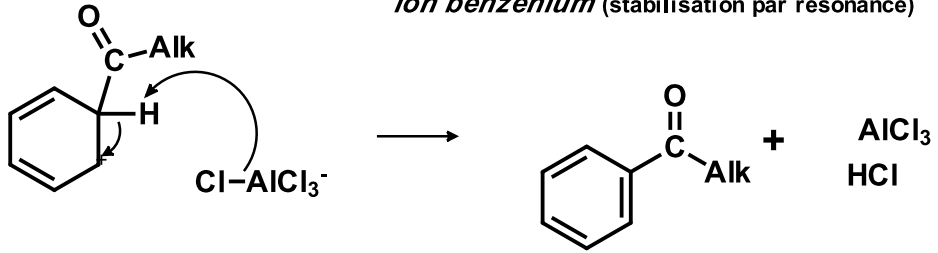
1ère étape :

Formation de l'ion benzénium



2e étape :

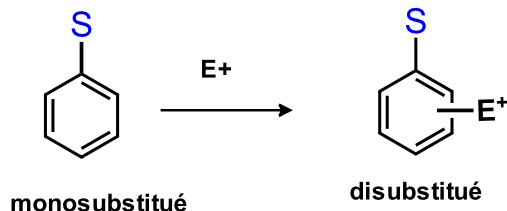
Réaromatisation



Cette réaction donne des cétones.

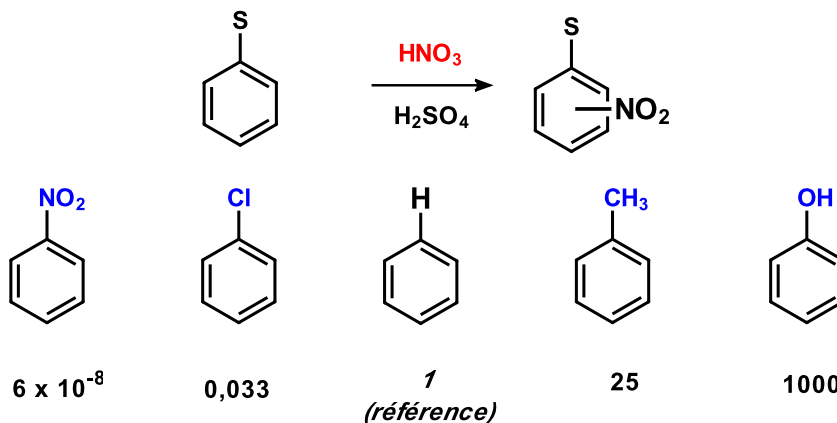
Réactions sur les aromatiques monosubstitués

Réaction générale



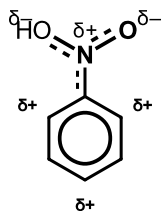
La nature du S influence la RÉACTIVITÉ de l'arène et la RÉGIOSÉLECTIVITÉ de la réaction.

1- Réactivité



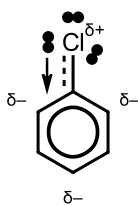
Pour expliquer les résultats de réactivité, il faut examiner les hybrides de résonance ET les effets inductifs

Désactivants



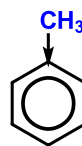
Certains groupes :
 - enlèvent des é par **effet inductif attractif**
 - enlèvent des é par **résonance** (π - σ - π vers l'extérieur)

Les cycles aromatiques sont **MOINS** nucléophiles car **MOINS** riches en électrons : Réaction moins rapide



Les halogènes :
 - enlèvent des é par **effet inductif attractif**.
 - donnent des é par résonance (mais moins efficace)
 Résultats : les halogènes appauvrissent le cycle en é.

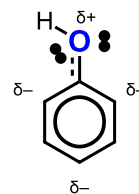
Activants



Les alkyles (ex. CH₃, CH₂CH₃, etc.) et cycloalkyles (ex. cyclohexyl)
 - donnent des é par effet inductif répulsif
 -ne peuvent faire de résonance.

Résultats : ces groupes enrichissent le cycle en é

Les cycles aromatiques sont **PLUS** nucléophiles car **PLUS** riches en électrons : Réaction plus rapide



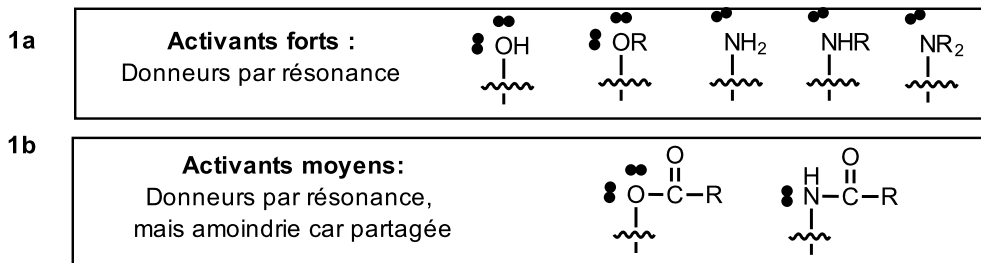
Certains groupes :
 - enlèvent des é par **effet inductif attractif**.
 - donnent des é par résonance (très efficace)
 Résultats : ces groupes enrichissent le cycle en é.

Note: Des explications supplémentaires sont présentées aux pages suivantes. Elles sont utiles pour mieux comprendre comment les effets de résonance et les effets inductifs des substituants S influencent la réactivité des aromatiques dans la Substitution Électrophile aromatique.

Explications supplémentaires de la RÉACTIVITÉ (1/2)

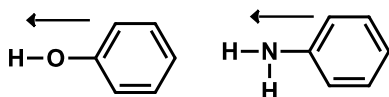
Pour les différences de vitesse de réaction, il y a 2 effets en compétition :
l'**effet inductif** de l'atome lié au cycle aromatique et l'**effet de résonance**.

Groupe 1 : Activants



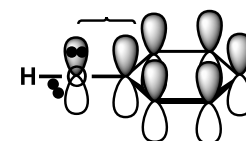
Explications

Effet inductif



O et N sont + Électronégatifs que C.
Ils **retirent** des é du cycle aromatique par
effet inductif attracteur.
Cela **ralentit** la SÉ.

Résonance



Orbitales de même niveau, même
grosueur ;
résonance "efficace"

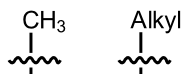
O et N sont des **donneurs** d'é au cycle aromatique par
résonance.

Cette résonance est **efficace** car les doublets libres
occupent des orbitales de **même niveau électronique**
que celle du C qui reçoit les é.
Cela rend le cycle plus nucléophile, donc, accélère la SÉ.

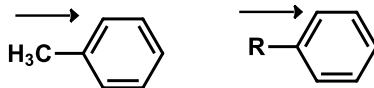
*Ce qui est observé : les groupes avec des atomes de N et O
hybridés sp^3 liés au cycle **accélèrent** la SÉ car pour ces groupes
l'**effet de résonance est plus fort que l'effet inductif**.*

1c

Activants faibles :
Donneurs par effet inductif



Explications



Le C ne peut PAS donner des é par résonance.
Il peut cependant donner un peu d'é par **effet inductif répulsif**.

C'est le même type de donation qui permet d'expliquer la stabilité des
carbocations substitués.
(hyperconjugaison, voir la stabilisation des carbocations, chapitre 4)

*Ce qui est observé, c'est que les groupes avec des atomes de C
hybridés sp^3 liés au cycle **accélèrent** la SÉ.*

Explications supplémentaires de la RÉACTIVITÉ (2/2)

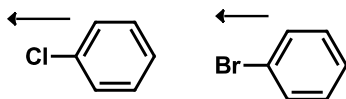
Pour les différences de vitesse de réaction, il y a 2 effets en compétition :
l'**effet inductif** de l'atome lié au cycle aromatique et l'**effet de résonance**.

Groupe 2 : Désactivants faibles



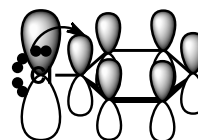
Explications

Effet inductif



Résonance

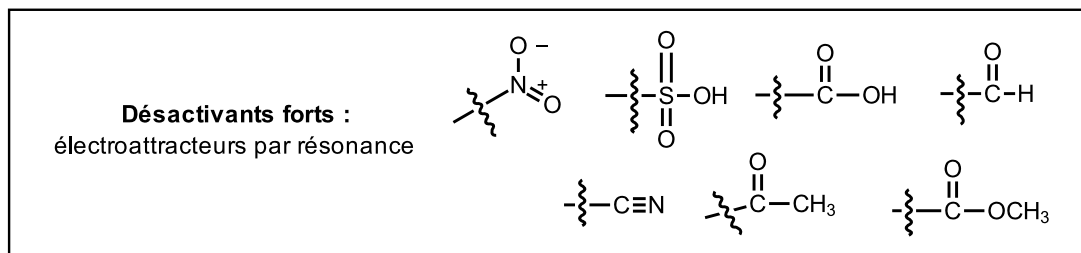
Orbitales de niveaux différents, grandeurs différentes : résonance "non efficace"



Les halogènes sont des **attracteurs** d'é par **effet inductif attractif**.
Ils **désactivent** l'aromatique.

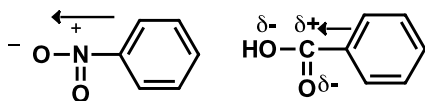
*Ce qui est observé, c'est que les halogènes **ralentissent un peu** la SÉ, car l'effet inductif attracteur est plus fort que l'effet de résonance donneur.*

Groupe 3 : Désactivants forts

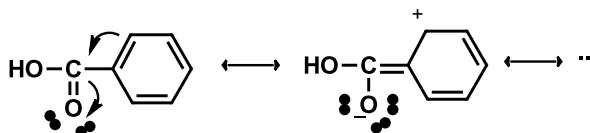


Explications

Effet inductif



Résonance



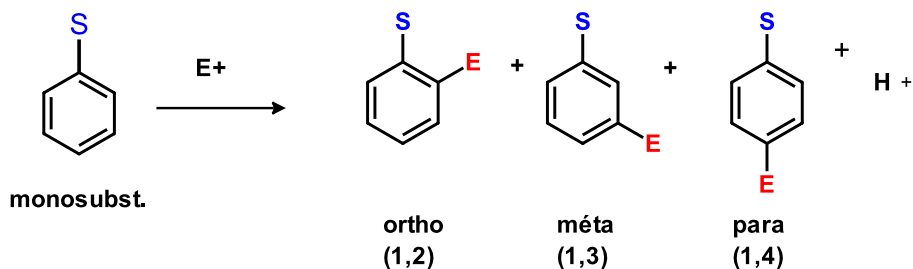
Ces groupes sont des **attracteurs** d'é par **effet inductif attractif**.
Ils **désactivent** l'aromatique en le rendant moins nucléophile

Cette résonance de type π - σ - π vers l'extérieur du cycle **appauvrit** l'aromatique en électron.

*Ce qui est observé, c'est que les groupes électroattracteur possédant un atome hybridé sp^2 lié directement au cycle aromatique **ralentissent beaucoup** la SÉ.
Les effets inductifs et de résonance vont dans le même sens et désactivent l'aromatique.*

Réactions sur les aromatiques monosubstitués

Réaction générale



La nature du S influence la RÉACTIVITÉ de l'arène et la RÉGIOSÉLECTIVITÉ de la réaction.

Régiosélectivité

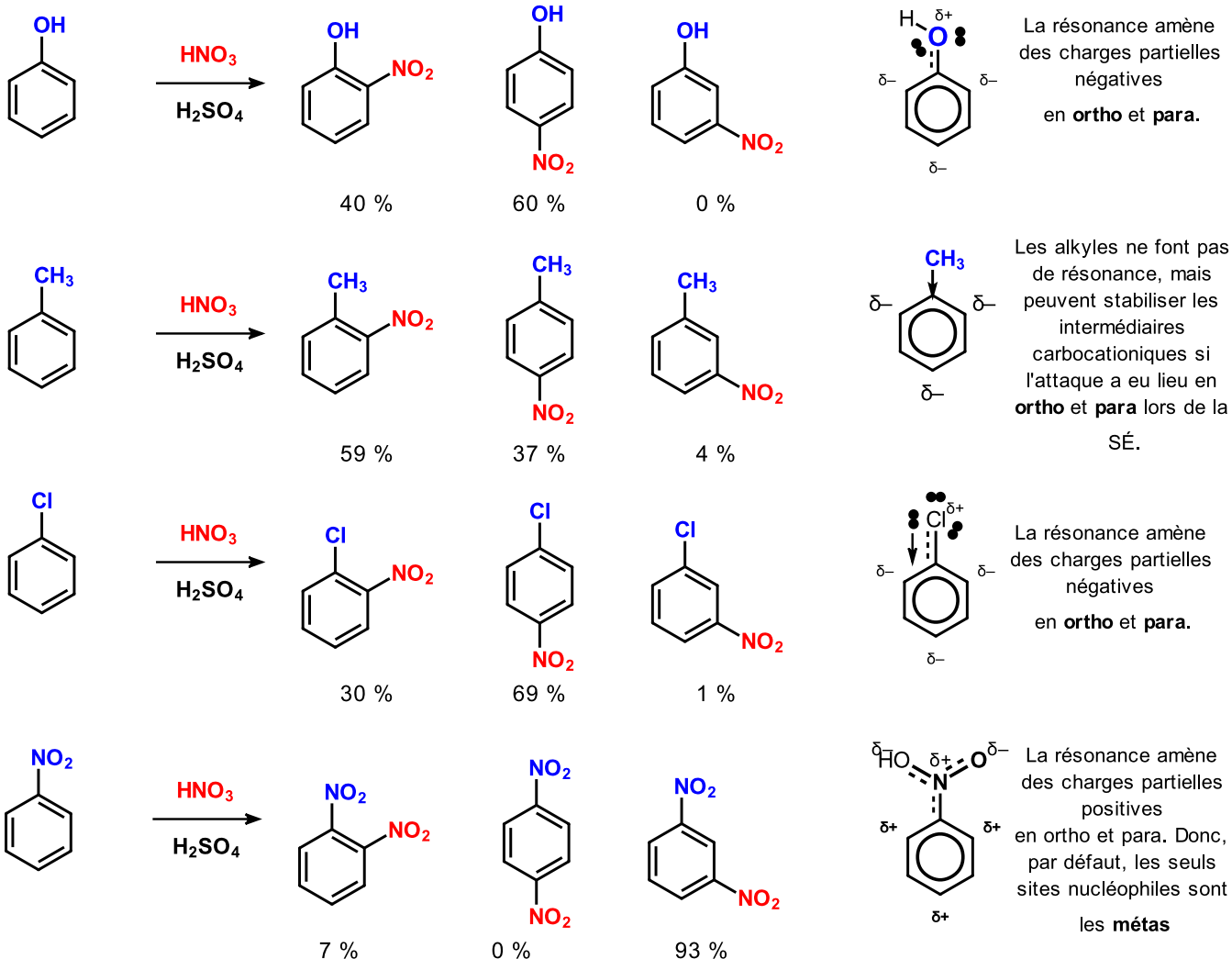
Définition :

Concerne les réactions susceptibles d'avoir lieu sur divers sites d'une molécule, en donnant des produits isomères.

-Une réaction est **régiosélective** si elle ne donne pas les divers produits possibles dans les proportions statistiques, certain(s) étant formés préférentiellement.

- Une réaction est **régiospécifique** si elle ne donne qu'un seul produit provenant de la réaction d'un seul site réactif.

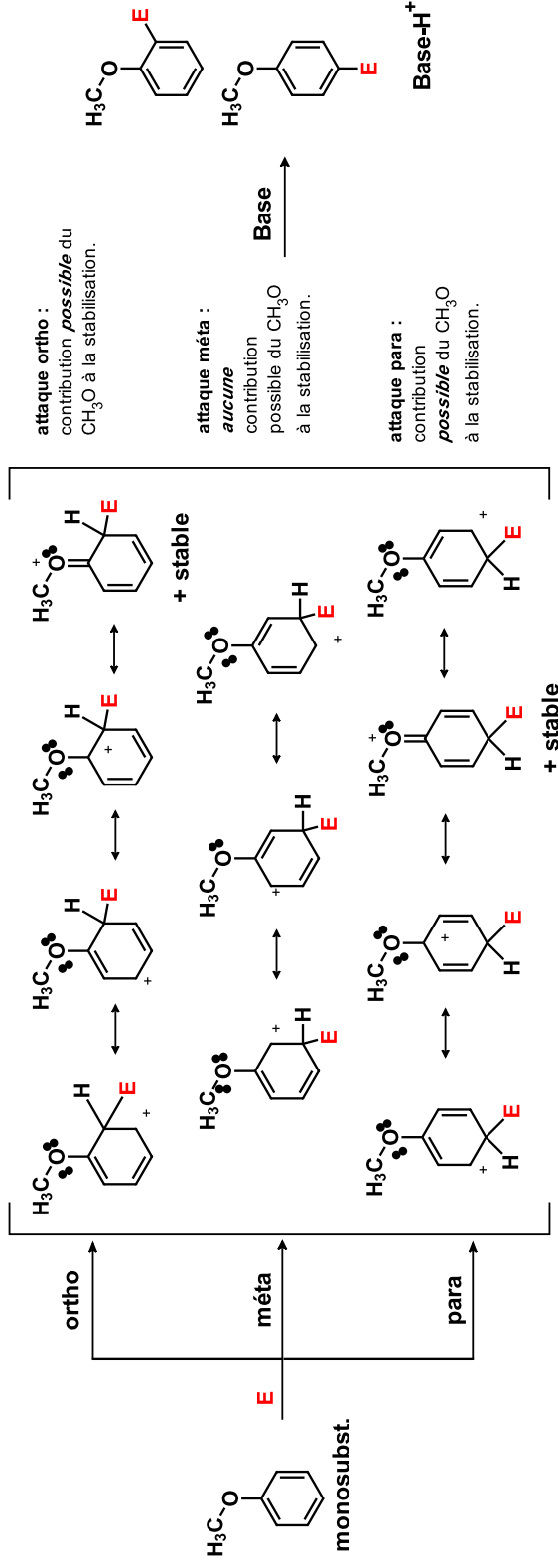
Exemples de régiosélectivité



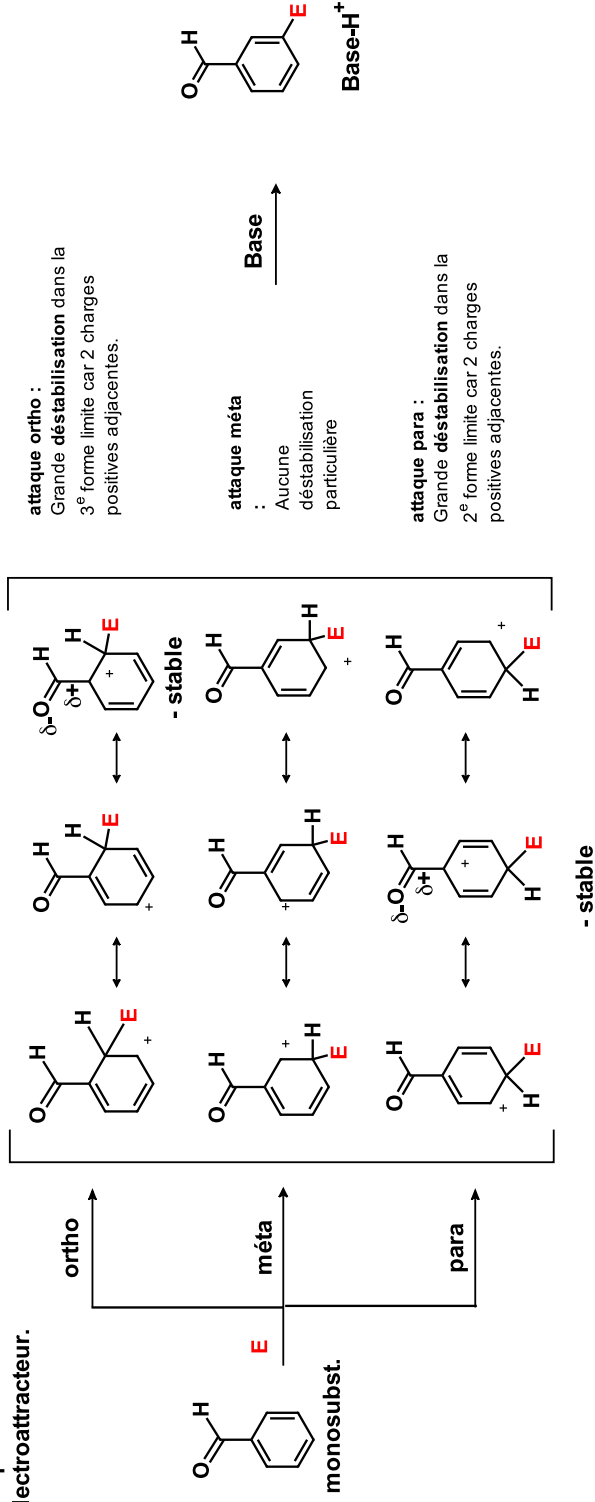
Note: Des explications supplémentaires sont présentées aux pages suivantes. Elles sont utiles pour mieux comprendre comment les effets de résonance et les effets inductifs des substituants S influencent la RÉGIOSÉLECTIVITÉ des aromatiques dans la Substitution Électrophile aromatique.

Explications supplémentaires de la RÉGIOSÉLECTIVITÉ

Réaction d'un aromatique monosubstitué portant un groupe électrodonneur.



Réaction d'un aromatique monosubstitué portant un groupe électroattracteur.



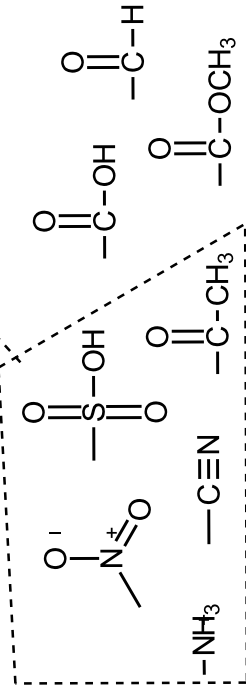
Chapitre 5 : Substitution électrophile aromatique

Résumé des tendances de réactivité et de régiosélectivité

Ces 5 désactivants ne permettent pas l'alkylation et l'acylation de Friedel-Crafts.

Directeurs
méta

RÉGIOSELECTIVITÉ



Directeurs
ortho/para

RÉACTIVITÉ



Électroattracteurs

Désactivants forts
par résonance
ET/OU
effet inductif électroattractif

Désactivants faibles
par effet inductif
électroattractif
>
résonance activante

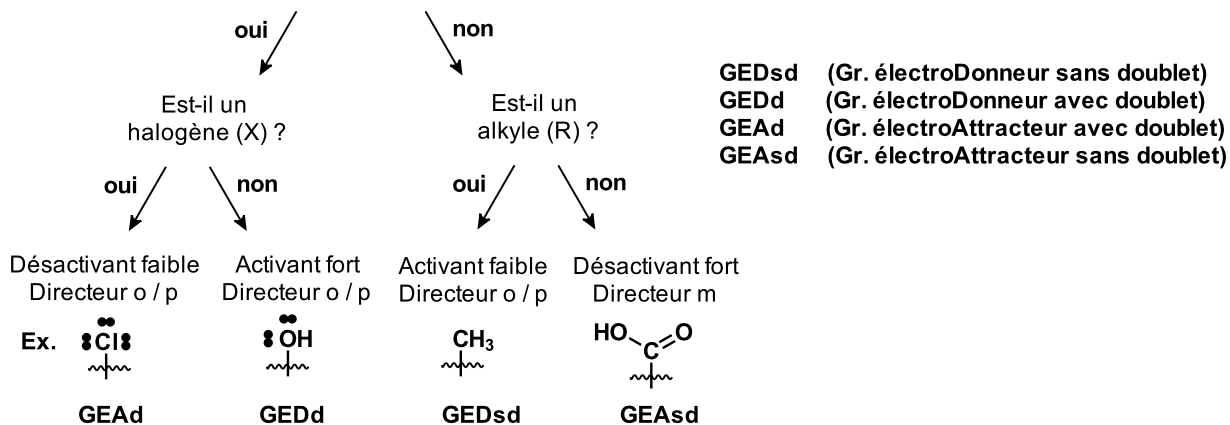
Actifs faibles
par effet inductif
électrodonneur
>
effet inductif
électroattractif

Actifs forts
par résonance
donatrice
>
effet inductif
électroattractif

Chapitre 5 - Supplément

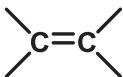
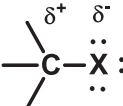
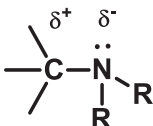
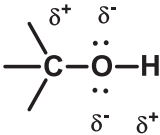
Arbre décisionnel pour prédire l'effet d'un substituant lors d'une SE_{Ar} sur un aromatique monosubstitué*

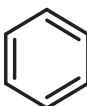
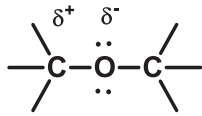
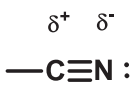

L'atome attaché au cycle aromatique possède un (des) **doublet(s) libre(s)**.

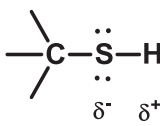
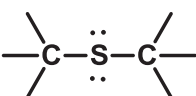
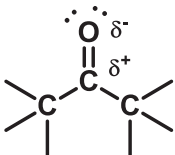


*Contribution de S. Senhi (2011). Merci

Contrôle 1

1.		Alcène pKa RCH=CH ₂ /RCH=CH ⁻ : ≈ 45
2.	 X = F, Cl, Br, I	Dérivé halogéné
3.	 R = H ou C	Amine pKa RNH ₂ /RNH ⁻ : ≈ 35-40 (pKa RNH ₃ ⁺ /RNH ₂ : ≈ 10)
4.		Alcool pKa ROH/RO ⁻ : 16

5.		Arène
6.		Éther-oxyde
7.		Nitrile
8.		Alcyne pKa RC≡CH/RC≡C ⁻ : 25

9.		Thiol
10.		Sulfure
11.		
12.		Cétone pKa RCOCH ₃ / RCOCH ₂ ⁻ : ≈ 20

13.	<p>R = H ou C</p>	Amide
14.		Chlorure d'acyle
15.		Alcane pKa R ₃ CH/ R ₃ C ⁻ : ≈ 50-60
16.		Acide Carboxylique pKa RCOOH/ RCOO ⁻ : ≈ 5

17.		Ester
18.		Aldéhyde
19.	Tendance Électronégativité	F,O,N,Cl,Br, C,S,I,P,H,B
20.		Propyl

21.		Isopropyl
22.		Isobutyl
23.		Butyl
24.		sec-Butyl

25.		tert-Butyl
26.		Ethyl
27.		Methyl