

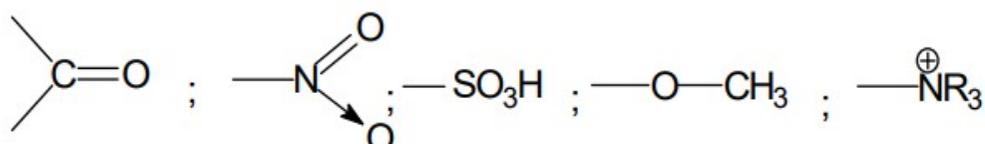
Chimie organique – Fiche de cours

1. Les effets électroniques

a. Effet inductif

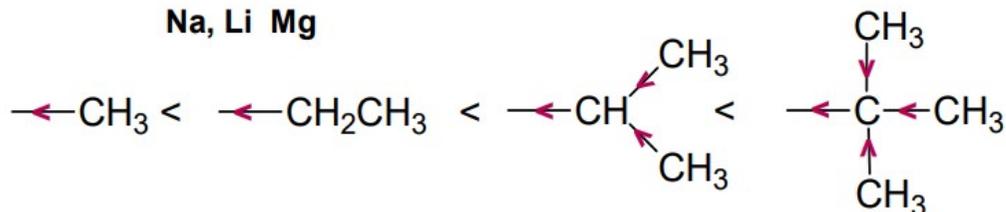
La polarisation d'une liaison covalente liée à la différence d'électronégativité des atomes se propage au fil des liaisons

- **effet -I (attracteur ou accepteur)**



- **effet +I (donneur / repousse les électrons)**

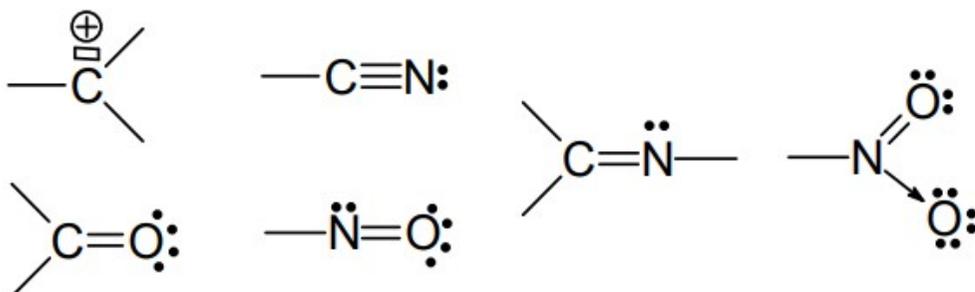
Na, Li Mg



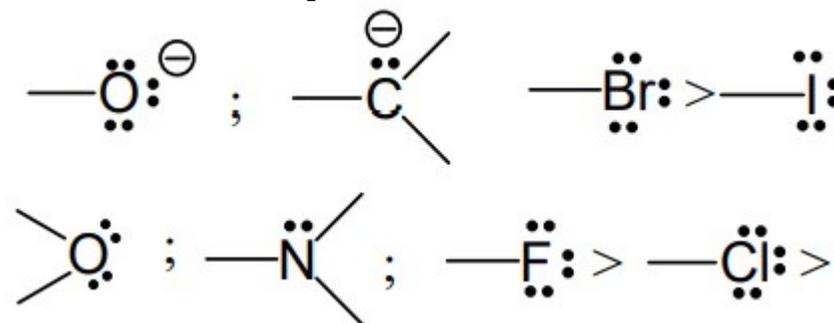
b. Effet mésomère

Déplacement d'électrons π sur une molécule

- **effet -M (attracteur ou accepteur)**



- **effet +M (donneur / repousse les électrons)**



- **conditions des formes mésomères**

- atomes dans la même position (formes limites)
- atomes coplanaires
- le nombre de paires d'électrons est conservé (charge électrique)

2. Acides et bases

a. Définition

Un acide de Lewis est une espèce chimique qui a une case quantique vide

Une base de Lewis est une espèce chimique qui a un doublet disponible

Une espèce chimique qui peut se comporter comme un acide ou une base est appelé amphotère

b. Force des bases

Plus le doublet est accessible pour un ion H^+ , plus la base est forte



On définit $pK_B = -\log K_B$; plus pK_B est élevé plus la base est forte

La force de la base dépend :

- de l'électronégativité (la basicité augmente si l'électronégativité diminue)
- de la densité électronique (les charges - augmentent la basicité)
- de l'environnement (les effets +I et +M augmentent la basicité)
- de l'encombrement stérique (les amines II sont plus basiques que les amines III)

b. Force des acides

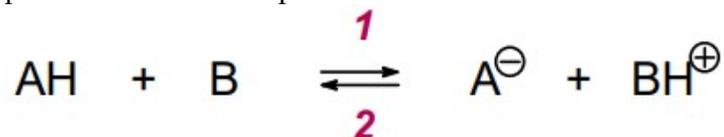
On définit $pK_A = -\log K_A$; plus pK_A est petit plus l'acide est fort

La force de l'acide dépend :

- de l'électronégativité (l'acidité augmente si l'électronégativité augmente)
- de la densité électronique (les charges + augmentent l'acidité)
- de l'environnement (les effets -I et -M augmentent l'acidité)

c. Réaction prépondérante acide-base

La réaction prépondérante entre 2 couples acide/base a pour réactifs l'acide le plus fort et la base la plus forte



3. Ruptures de liaisons

a. Définition

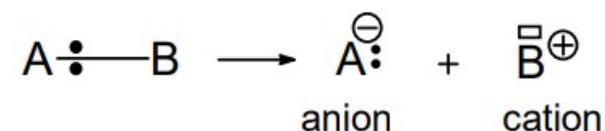
- rupture homolytique

conduit à la formation de radicaux libres



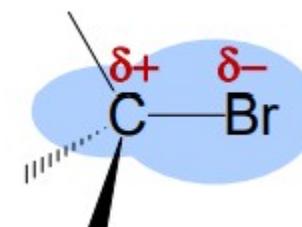
- rupture hétérolytique

conduit à la formation d'ions

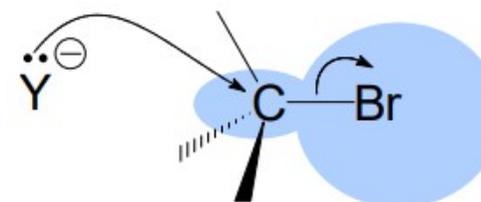


b. Polarité - Polarisabilité

La polarité d'une liaison covalente est liée à la différence d'électronégativité



La polarisabilité est liée à la déformation du nuage électronique lors de l'approche d'un réactif

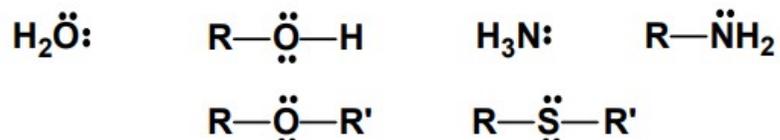


La polarisabilité augmente avec la taille du groupe partant (et numéros atomiques des substituants)

Plus la polarisabilité est grande, plus la réactivité est importante

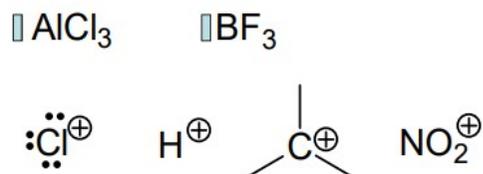
c. Nucléophilie

Réactif riche en électrons ou qui attaque les noyaux ; il s'agit de bases de Lewis



e. Electrophilie

Réactif pauvre en électrons ou qui attaque les électrons ; il s'agit d'acides de Lewis



4. Intermédiaires réactionnels

a. Définition

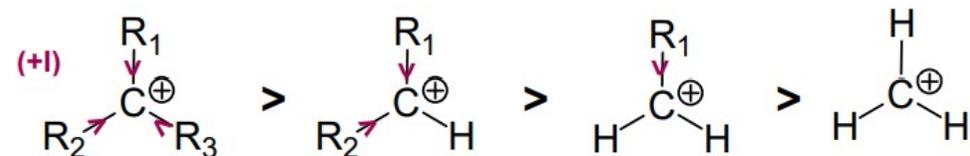
Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques non isolables

- carbocations
- carbanions
- radicaux libres

b. Carbocations

C^+ est stabilisé par l'effet +M et +I ; +M > +I

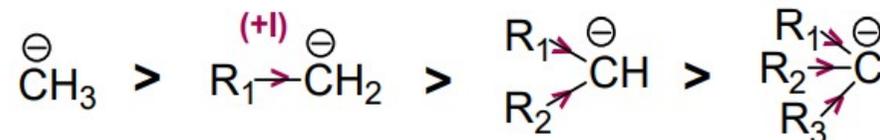
Stabilité : carbocation III > carbocation II > carbocation I > CH_3^+



c. Carbanions

C^- est stabilisé par l'effet -M et -I ; -M > -I

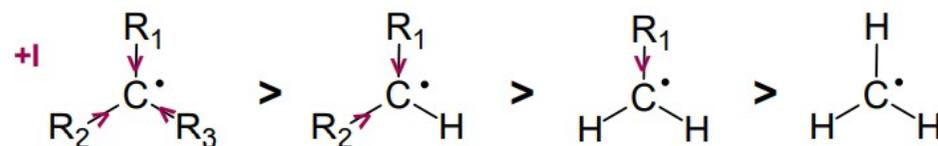
Stabilité : CH_3^- > carbocation I > carbocation II > carbocation III



d. Radicaux libres

Les radicaux libres sont stabilisés par effet +I et +M

Stabilité : radical III > radical II > radical I



5. Les réactions chimiques

a. Hydrogénation catalytique

Catégorie : cis-addition de H_2 sur un alcène

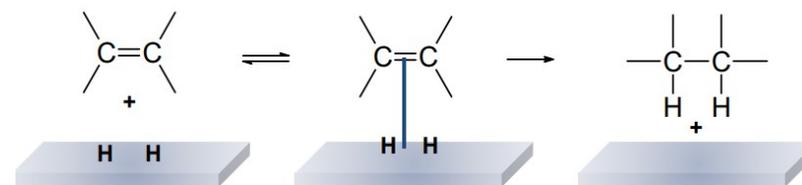
Intermédiaire : carbocation

Produit : alcane

Stéréoisomérisation : stéréospécifique

- alcène E 50 % RR + 50 % SS (composé thréo)

- alcène Z (composé méso ou érythro)



b. Hydrohalogénéation

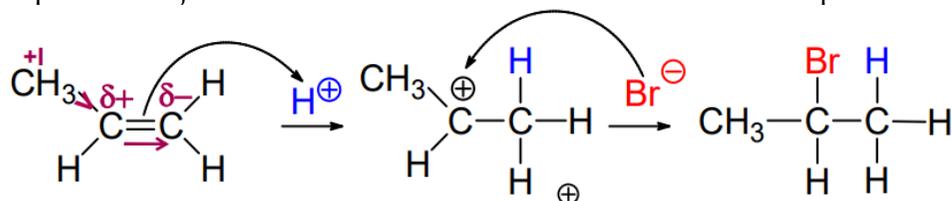
Catégorie : addition de $H-X$ sur un alcène

Intermédiaire : carbocation

Produit : halogénoalcane

Stereoisomérisation : non stéréospécifique formation de 25 % RR, SS, RS et SR

Régiosélectivité et règle de Markovnikov : lors de l'addition de $H-X$ le produit majoritaire résulte de la formation du carbocation le plus stable



c. Hydratation d'un alcène

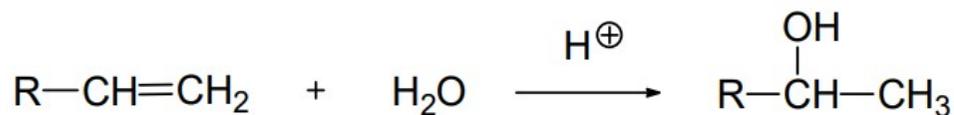
Catégorie : addition électrophile de H_2O sur un alcène

Intermédiaire : carbocation

Produit : alcool

Stereoisomérisation : non stéréospécifique formation de 50 % R et S

Régiosélectivité et règle de Markovnikov : lors de l'addition de H_2O le produit majoritaire résulte de la formation du carbocation le plus stable



d. Dihalogénéation

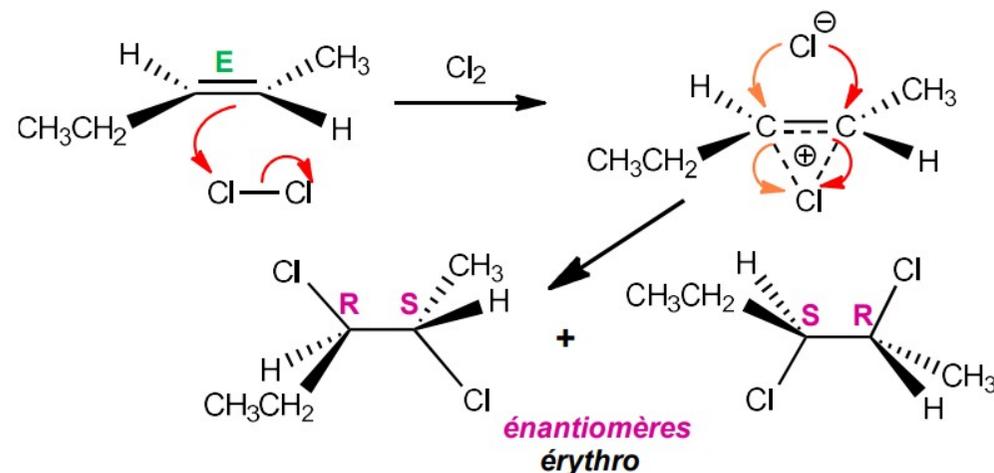
Catégorie : transaddition électrophile de X_2 sur un alcène

Intermédiaire : ion ponté

Produit : dihalogénoalcane

Stereoisomérisation : stéréospécifique

- alcène E 50 % RS + 50 % SR (composé méso ou érythro)
- alcène Z 50 % RR + 50 % SS (composé thréo)



e. Epoxydation (oxydation douce sans coupure C-C)

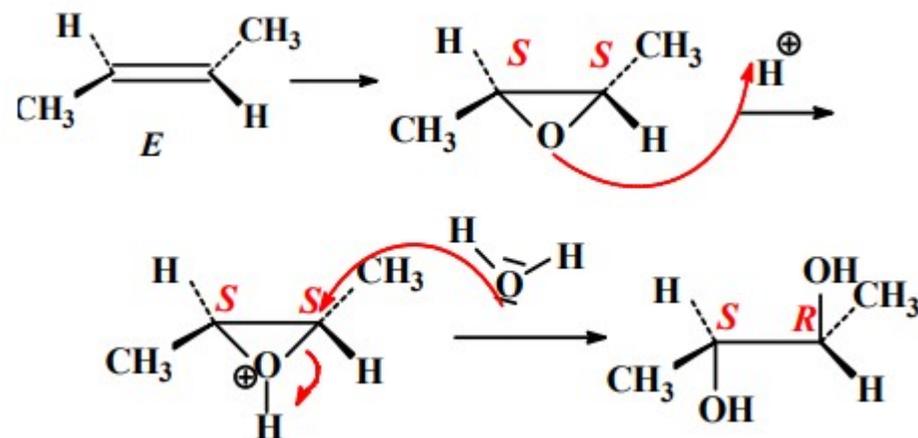
Catégorie : transaddition d'un peracide sur un alcène

Intermédiaire : ion ponté

Produit : α -diol ou glycol

Stereoisomérisation : stéréospécifique

- alcène E 50 % RS + 50 % SR (composé érythro ou méso)
- alcène Z 50 % RR + 50 % SS (composé thréo)



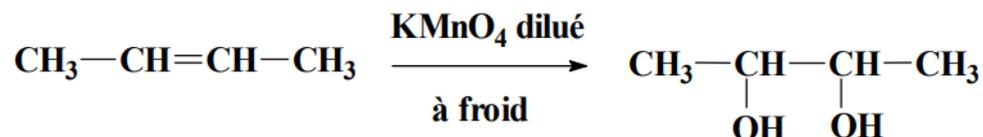
f. Hydroxylation (oxydation douce sans coupure C-C)

Catégorie : cisaddition du permanganate de potassium dilué à froid sur un alcène

Produit : α -diol ou glycol

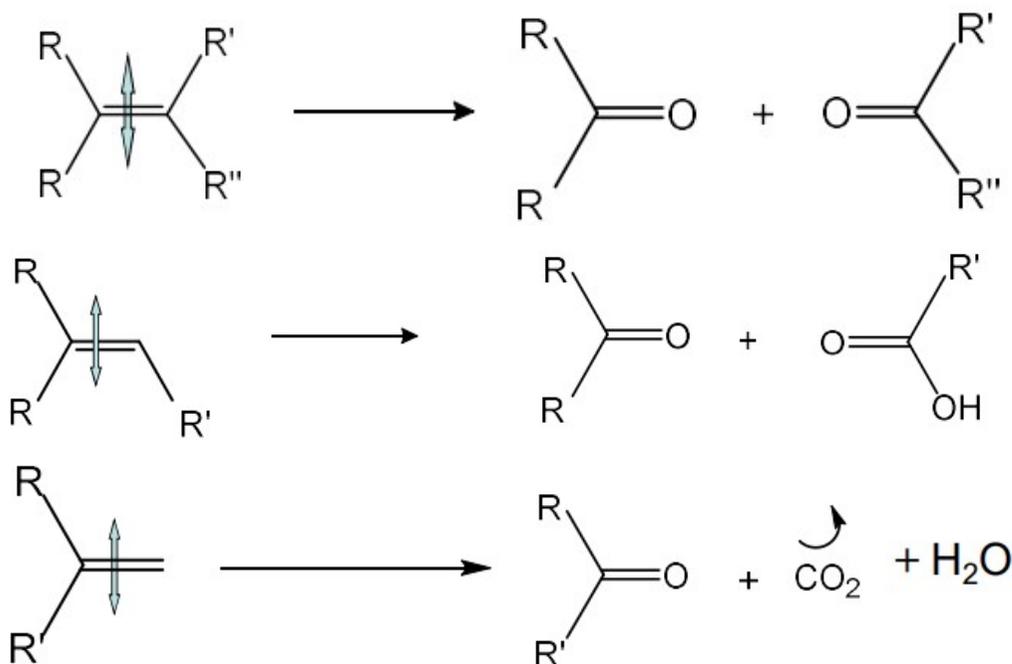
Séréoisomérisation : stéréospécifique

- alcène E 50 % RR + 50 % SS (composé thréo)
- alcène Z 50 % RS + 50 % SR (composé érythro ou méso)



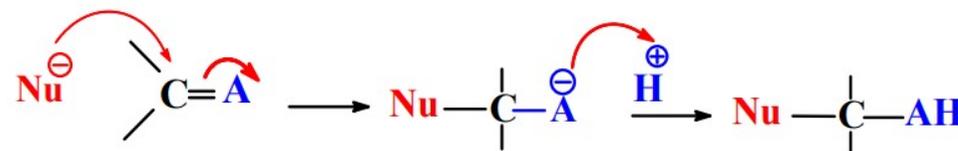
g. Oxydation forte avec coupure C-C

Catégorie : addition de O, O₂ ou OH après coupure de la liaison double par ajout de permanganate de potassium concentré à chaud sur un alcène



h. Additions nucléophiles

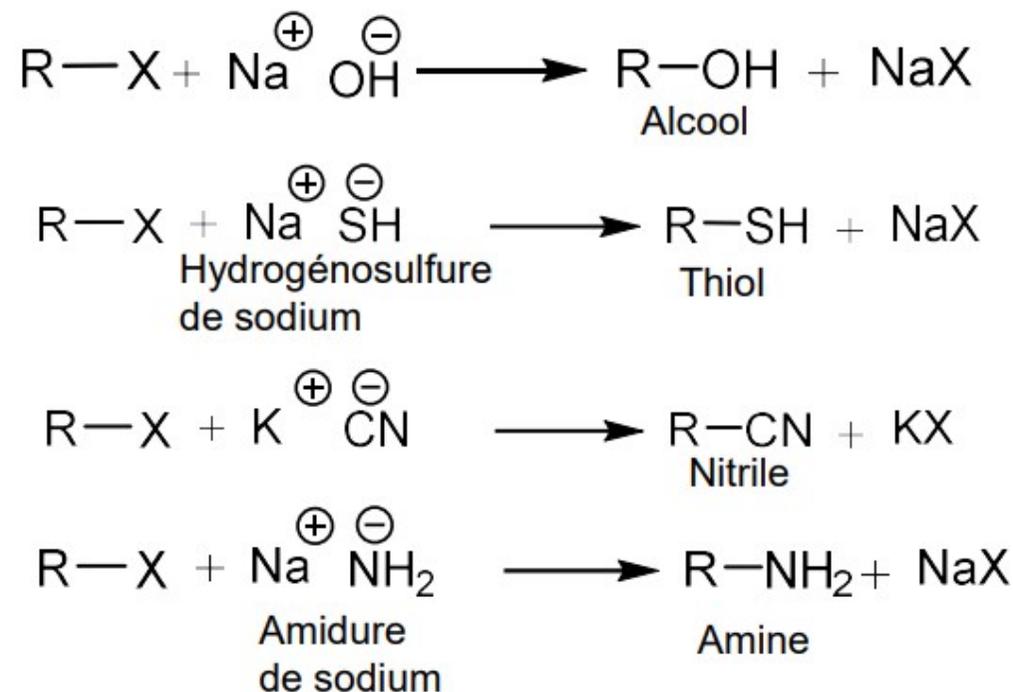
Catégorie : addition d'un groupe nucléophile sur un alcène

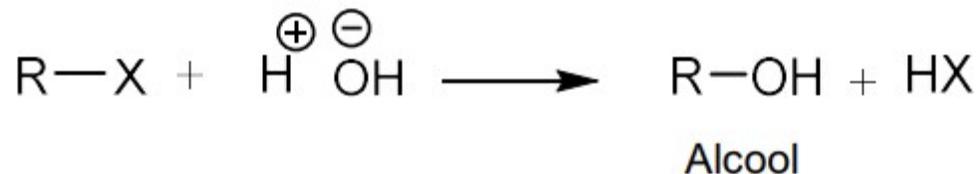
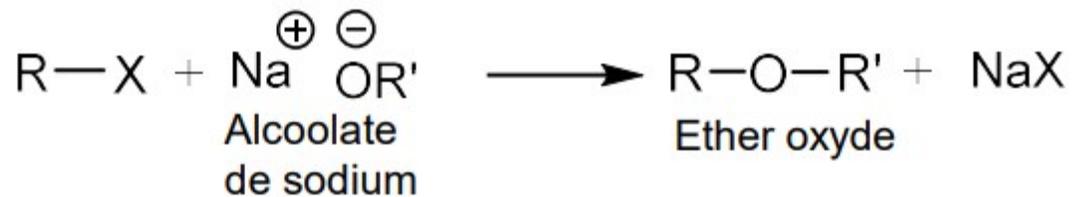


A : groupement électroattracteur $\text{C}=\text{O}$ $\text{C}=\text{N}-$ $-\text{C}\equiv\text{N}$

i. Substitutions nucléophiles

Remplacement d'un groupe par un autre



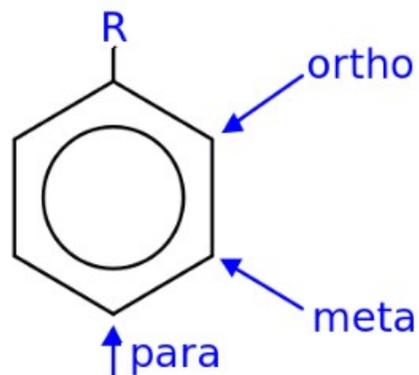


- SN1 :
- en 2 étapes (lente puis rapide)
 - intermédiaire : carbocation
 - favorisée par les solvants protiques
 - non stéréospécifique

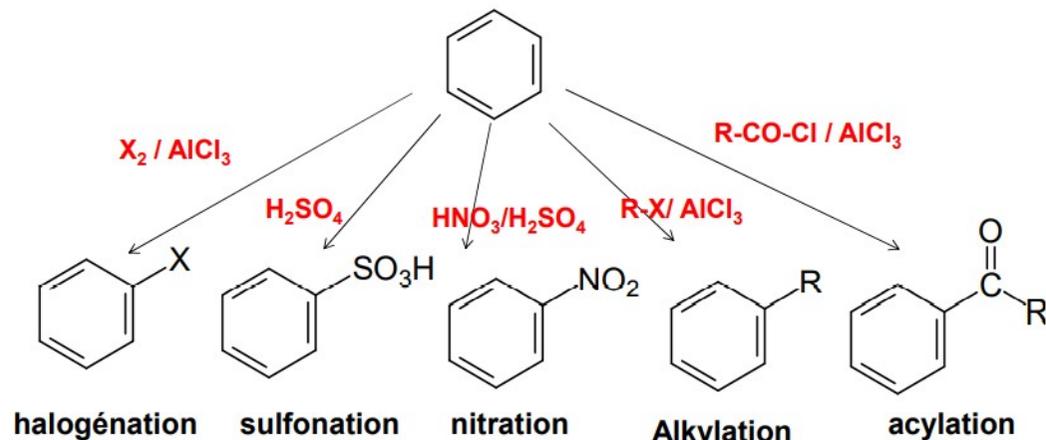
- SN2 :
- en 1 étape (mécanisme concerté)
 - inversion de Walden (stéréospécifique)
 - favorisée par les solvants aprotiques

k. Substitutions électrophiles aromatiques

- Position des substituants du benzène

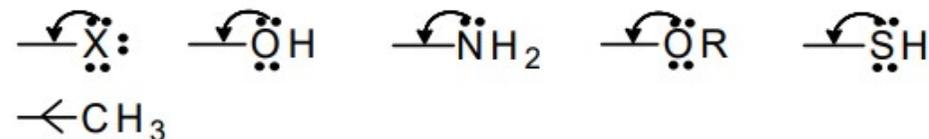


- Différentes réactions

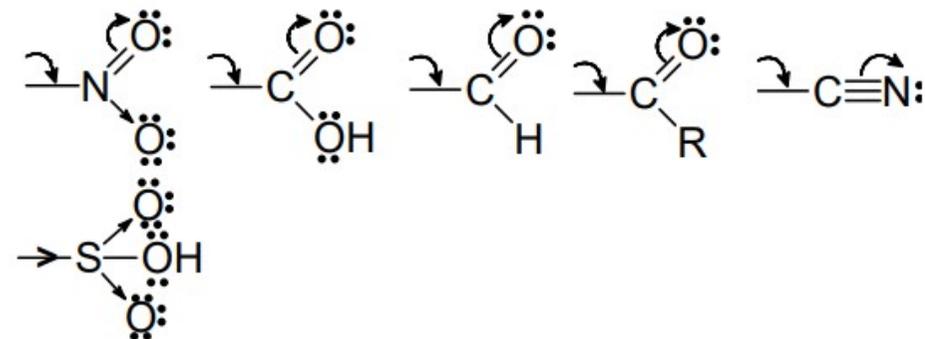


- Orientation de la bisubstitution

Les groupement donneurs d'électrons $+I, +M$ orientent le produit en position ortho et para (majoritaire)

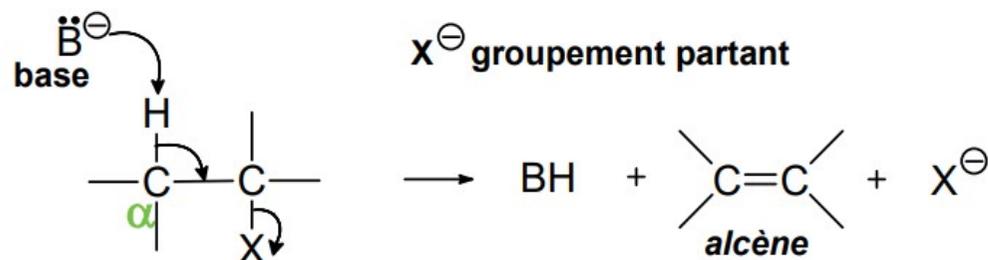


Les groupement accepteurs d'électrons $-I, -M$ orientent le produit en position méta



1. Réactions d'éliminations des halogènes

Produit un alcène et 1 groupement halogéné partant



- E1 :**
- en 2 étapes
 - intermédiaire : carbocation
 - non stéréospécifique, régiosélectif / stéréosélectif règle de Zaitsev
 - E (majoritaire)
 - favorisée par les solvants protiques

- E2 :**
- en 1 étape (transélimination)
 - stéréospécifique (SR, RS → alcène Z RR, SS → alcène E)
 - favorisée par les solvants aprotiques

m. Déshydratation des alcools

Déshydratation intramoléculaire :

- à 170°C ; les atomes de H₂O proviennent du même réactif
- le produit est un alcène
- mécanisme E2 pour les alcools I
- mécanisme E1 pour les alcools III

Déshydratation intermoléculaire :

- de 100 à 120°C ; les atomes de H₂O proviennent de 2 réactifs
- le produit est un étheroxyde (alcool I et II) ou un alcène (alcool III)

n. Compétition SN / E

- Substitution nucléophile SN favorisée :

- base faible et diluée
- faibles températures
- petits nucléophiles

- Élimination E favorisée :

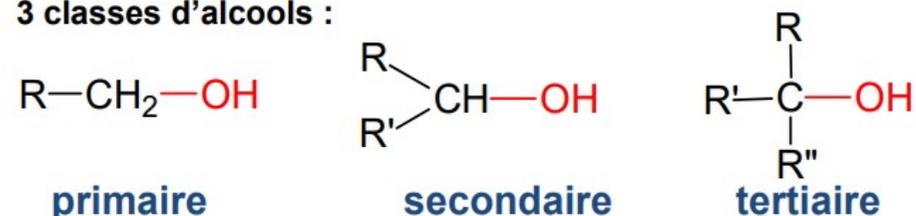
- base forte et concentrée
- fortes températures
- gros nucléophiles

6. Les fonctions chimiques

a. Les alcools

- Définition

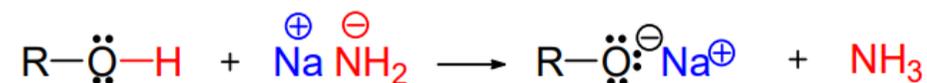
3 classes d'alcools :



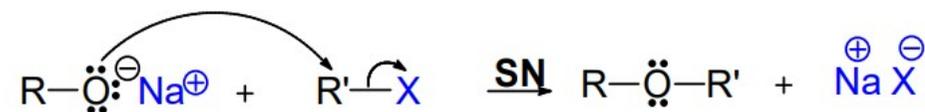
Les alcools sont amphotères et basiques

Par basicité décroissante Alcool III > Alcool II > Alcool I

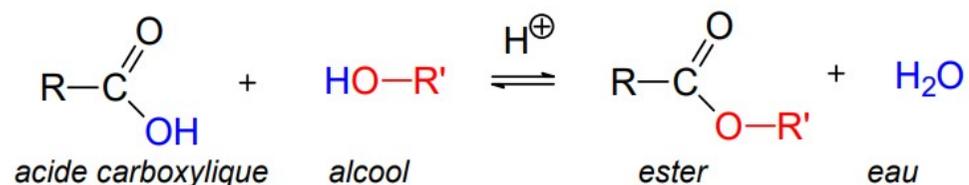
- Formation d'alcoolate



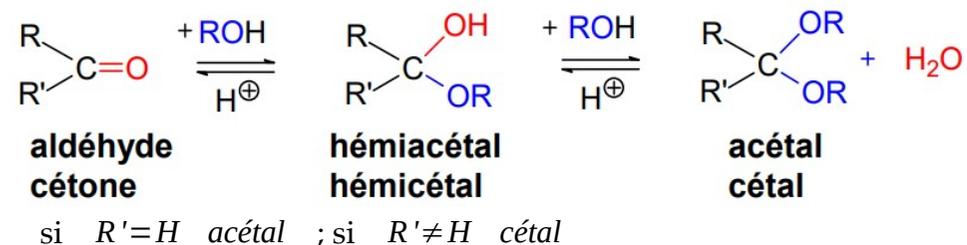
- Formation d'étheroxyde



- Formation d'ester



- Formation d'acétal (ou cétal)



- Oxydation

L'oxydation d'un alcool peut avoir lieu en présence de cuivre à 300°C
 Alcool I → Aldéhyde → Acide carboxylique
 Alcool II → Cétone
 Alcool III → ne s'oxyde pas

b. Les thiols

- Définition

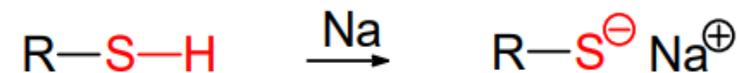
3 classes de thiols :



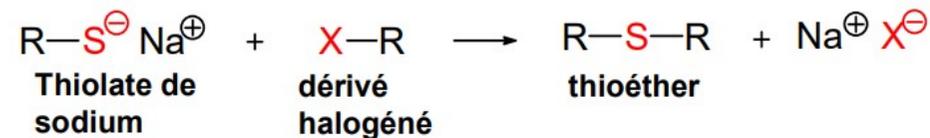
Les thiols sont acides

Par acidité décroissante Thiol I > Thiol II > Thiol III

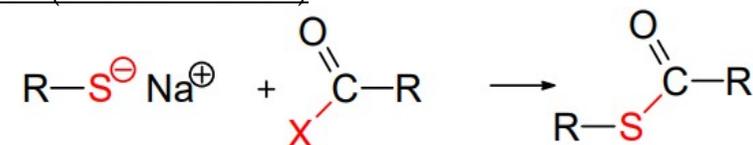
- Formation des thiolates



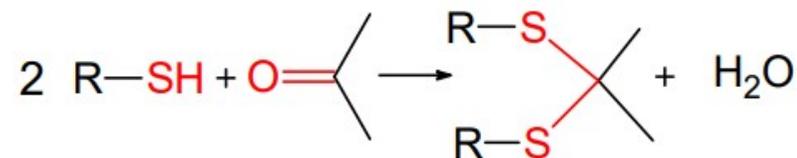
- Alkylation (thioéthérisation)



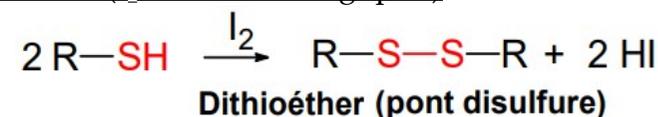
- Acylation (thioestérification)



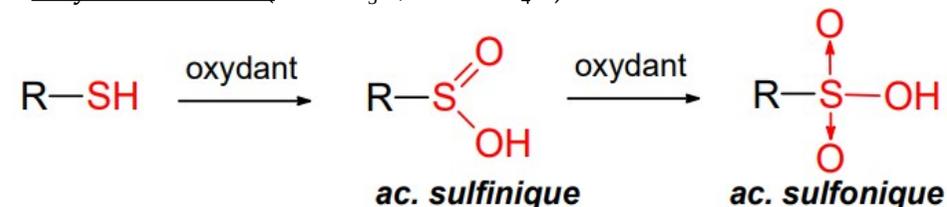
- Condensation avec carbonyles (thioacétalisation/thiocétalisation)



- Oxydation douce (I₂, milieux biologiques)

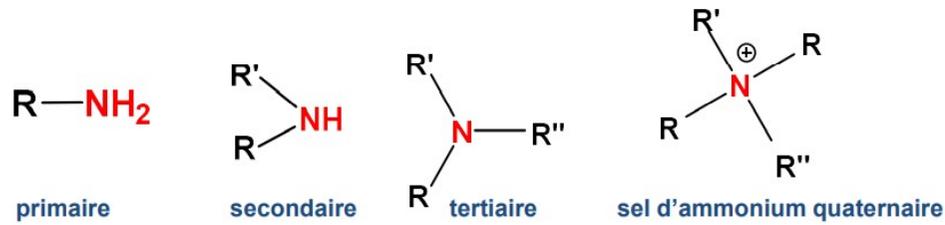


- Oxydation forte (HNO₃ , KMnO₄)

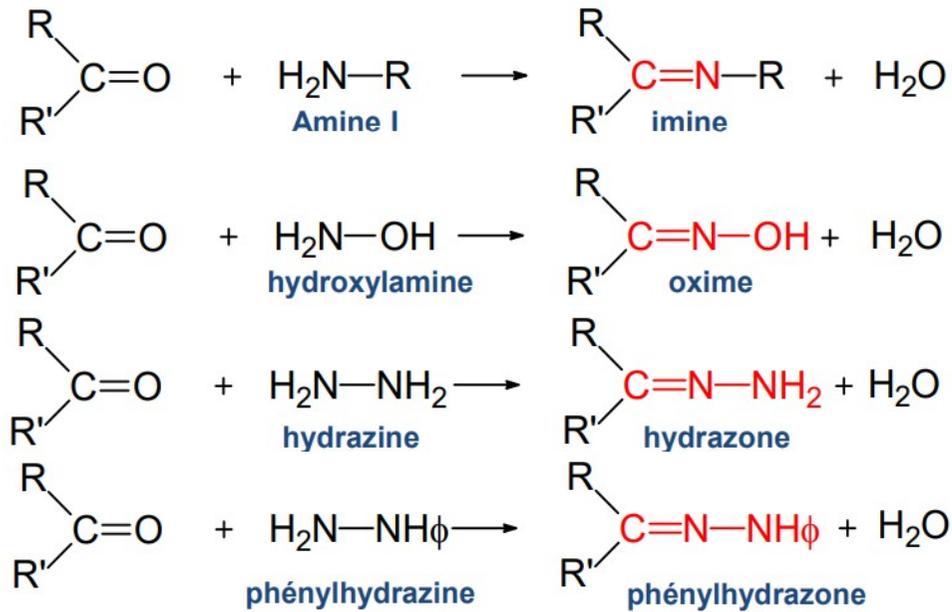


c. Les amines

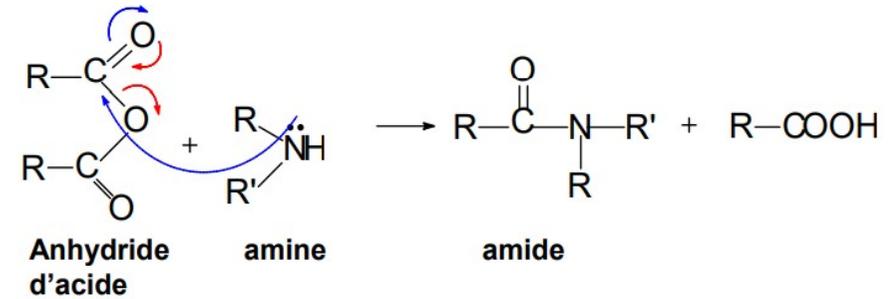
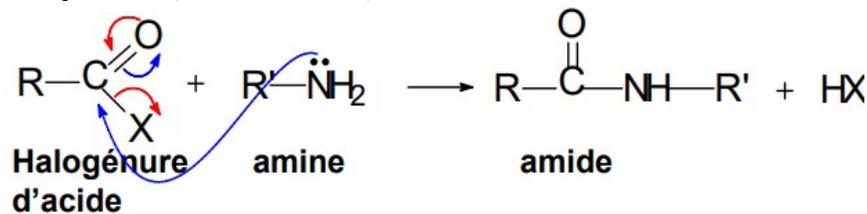
- Définition



- Addition-élimination sur amine I



- Acylation (amidification)



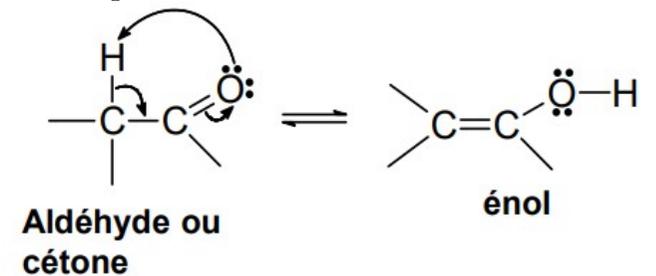
d. Les aldéhydes et cétones

- Définition

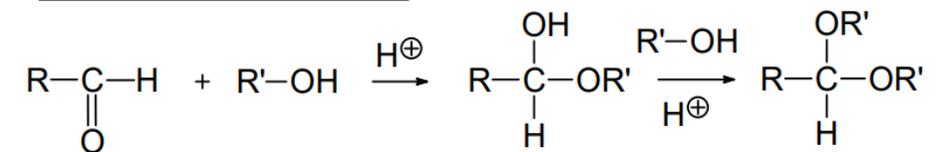


- Formation des énols (aldolisation/cétolisation)

Addition nucléophile / tautomérie



- Acétalisation / cétalisation



- Réduction

La réduction d'une cétone (en alcool II) ou d'un aldéhyde (en alcool I) peut avoir lieu avec des hydrures H^- (réactif LiH , $LiAlH_4$, $NaBH_4$)

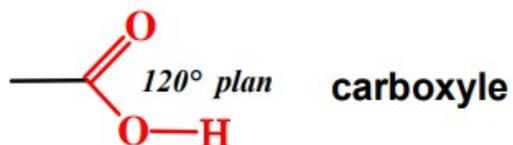
- Oxydation

Les aldéhydes s'oxydent en présence de liqueur de Fehling (test caractéristique)

Les cétones ne s'oxydent pas

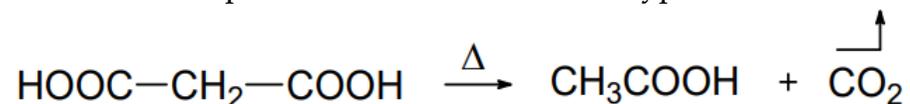
e. Les acides carboxyliques

- Définition



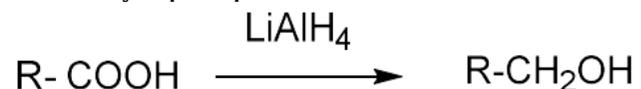
- Décarboxylation

La réaction est plus ou moins facile selon le type d'acide



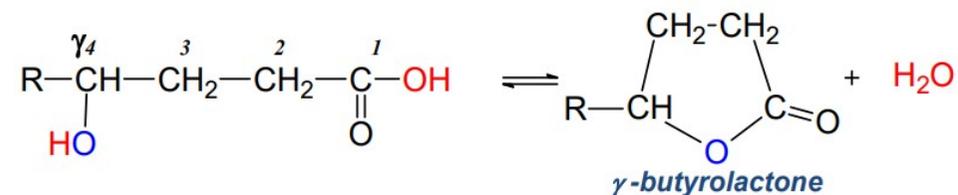
- Réduction

Les acides carboxyliques peuvent être réduits en alcool I



f. Les lactones (esters cycliques)

Formation par déshydratation intramoléculaire



g. Les lactames (amides cycliques)

Formation par déshydratation intramoléculaire

