

Tous droits réservés Tutorat Santé Brestois ©
Toute diffusion et reproduction, totale ou
partielle, de ce document est interdite

Chimie Organique

Partie 2

Stage de Pré-Rentrée 2023
Pôle Biochimie

Inspiré du cours du Professeur Tripier



Petit message d'avertissement avant de commencer :

Nous vous rappelons que ce diaporama, réalisé par des étudiants, est une aide et **non un support de cours officiel** et ne peut donc pas être considéré comme un ouvrage de référence lors de l'examen de PASS ou de L.AS.

Il se base sur le **cours de l'année précédente** qui peut être amené à être **modifié** dans sa forme et son contenu au bon vouloir du professeur.



Have fun ;)

Sommaire – Partie 2

I. Effets électroniques intramoléculaires

- I. Effet inductif
- II. Mésonérie
- III. Conséquence de la délocalisation électronique

II. Contrôle thermodynamique et cinétique

- IV. Notion thermodynamique
- V. Intermédiaire réactionnels
- VI. Aspects énergétique et cinétique

III. Électrophilie et nucléophilie

IV. Réactions en chimie organique

V. Notions de stéréosélectivité et stéréospécificité



Effet électroniques intramoléculaires

L'effet inductif et l'effet mésomère que nous allons étudier permettent de comprendre les interactions au sein des molécules. La réactivité et l'absence de réactivité en sont des conséquences directes.

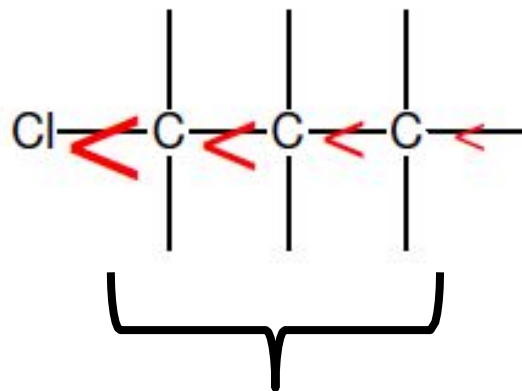
❖ Effet inductif

C'est la déformation d'un nuage π ou σ d'électrons sous l'effet d'une différence d'électronégativité.

Lorsque deux atomes s'associent par une ou deux liaisons, le plus électronégatif des deux va attirer à lui les électrons de la liaison : c'est l'**effet inductif**.

L'atome de chlore attire la densité électronique à lui (d'où la charge négative qui lui est attribué)

⇒ **Effet attracteur -I**



(Effet Donneur +I)

flèches de + en +
petites : l'effet
s'estompe au bout de
quelques liaisons

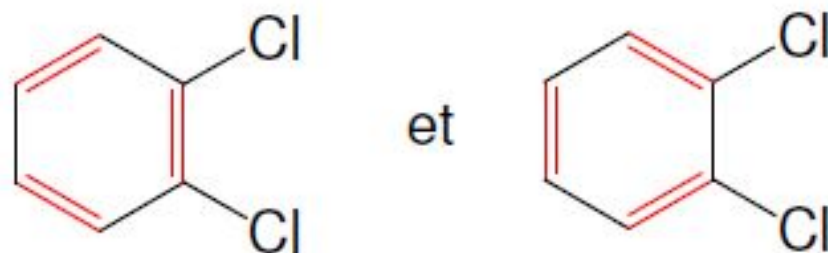
!/\ Cet effet est bien plus important que l'effet donneur des C, négligeable !



Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

Certaines molécules ou ions peuvent être représentés **par plusieurs formules de Lewis**, comme ici sur ce dérivé du benzène :



Aucune de ces formules de Lewis ne représente la formule réelle de la molécule. La formule réelle est un « **mélange** » de ces représentations, modélisé par la mésomérie.

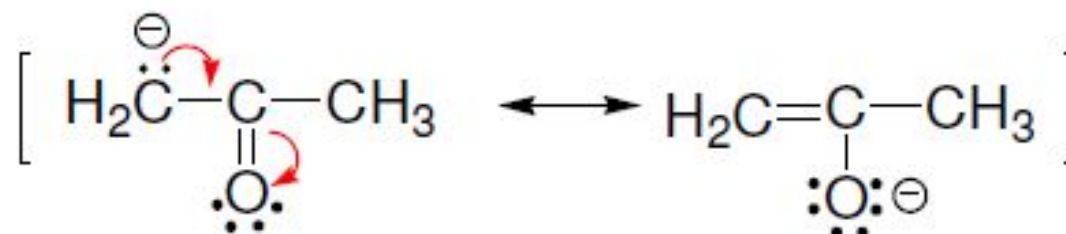


Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

Mésomérie: Procédé artificiel permettant de décrire la **délocalisation des électrons** dans une molécule en utilisant des formules de Lewis « classiques ». Ces formules de Lewis sont appelées **formes mésomères**.

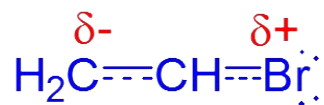
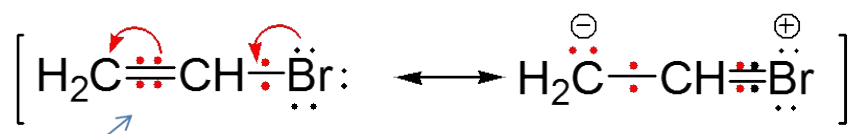
Ces formes sont **purement formelles**, la molécule **réelle** est appelée « **hybride de résonance** ».



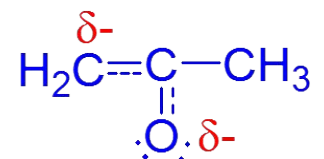
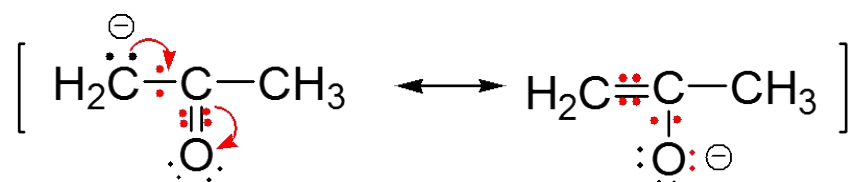
Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

Hybride de résonance : Il peut être représenté par une sorte de forme moyenne qui rassemble toutes les formes mésomères.



Les **pointillés** symbolisent la délocalisation des électrons.



Les **charges δ** sont des charges partielles (différentes des charges formelles)



Effet électroniques intramoléculaires

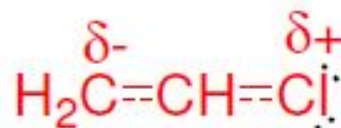
❖ La mésomérie

Système conjugué : un système d'atomes liés de façon covalente avec **au moins une liaison π délocalisée**, ce qui permet de représenter ce système sous plusieurs représentations de Lewis. Un système est conjugué, s'il comporte 2 éléments structuraux **de type électrons π , électrons n** (=doublets non liants), **électrons célibataires ou orbitale vacante (OV)**, séparés par une liaison simple et une seule.

Par exemple : Conjugaison de type électrons π – électrons n



Moyenne

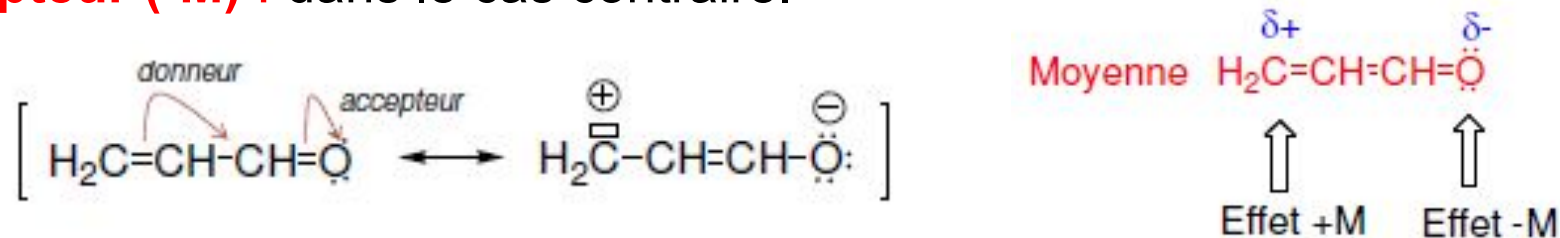


Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

La délocalisation des e⁻ peut initier l'apparition de charges partielles δ⁺ ou δ⁻ : il s'exerce un **effet mésomère** qui peut être :

- **Donneur (+M)** : un atome donne des électrons au reste de la molécule.
- **Accepteur (-M)** : dans le cas contraire.



Effet mésomère/ Effet inductif : Les charges créées par l'effet mésomère et par l'effet inductif sont différentes. La **réactivité** de la molécule dans son milieu en découle.

- Si les charges sont de même signe pour les deux effets alors l'effets de ces charges se **cumulent**.
- Si elles sont opposées ce sont les charges de **l'effet mésomère qui l'emporte**.



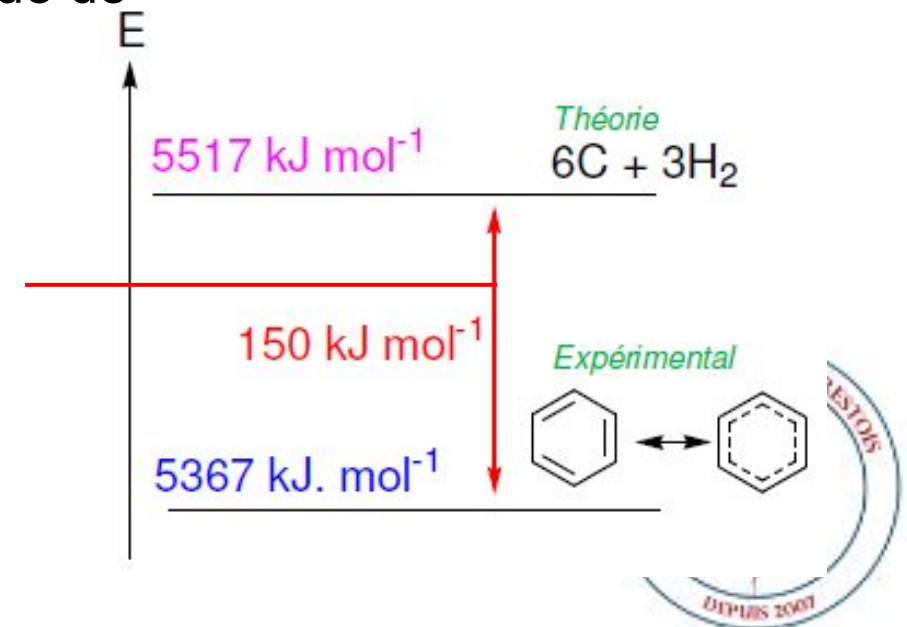
Effets électroniques intramoléculaires

❖ Conséquence de la délocalisation électronique = **effet de stabilisation**

La délocalisation des électrons nécessite **une dépense énergétique**. Par conséquent la molécule devient **plus stable car elle est moins chargée en énergie** (elle descend d'un niveau énergétique « plus excité donc moins stable » à un niveau plus stable).

Cette dépense n'est pas modélisée dans l'évaluation théorique de l'énergie d'une molécule. Ainsi il existe une différence entre énergie théorique et expérimentale de la molécule : C'est **l'énergie de résonance**.

Energie de résonance



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Notion thermodynamique

Réaction totale: réactif minoritaire totalement consommé.

Réaction équilibrée: réactif minoritaire pas totalement consommé. Obtention d'un **équilibre** entre réactif et produit, représenté par la constante d'équilibre K.

Pour une réaction équilibrée, on peut déplacer l'équilibre en dosant plus ou moins les réactifs ou produits :

Changement apporté	équilibre	Déplacement de l'équilibre
Ajout de réactif A	$A + B \rightleftharpoons C + D$	DROITE
Ajout de produit C	$A + B \rightleftharpoons C + D$	GAUCHE
Retrait de réactif A	$A + B \rightleftharpoons C + D$	GAUCHE
Retrait de produit D	$A + B \rightleftharpoons C + D$	DROITE



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Intermédiaires réactionnels

Une réaction chimique se résume en une **équation bilan**. Cependant cette équation peut se décomposer en un ensemble d'étapes intermédiaire faisant intervenir **des intermédiaires réactionnels**.

Les réactions homolytiques : partage du doublet d'électron d'une liaison covalente de façon symétrique (chaque atome récupère son électron): formation de **radicaux libres**.



Les réactions hétérolytiques : Le doublet d'électrons constituant la liaison covalente est conservé par l'atome le plus électronégatif lors de la rupture de la liaison. Formation de **carbocations ou de carbanions** dans le cas d'une liaison C-C.

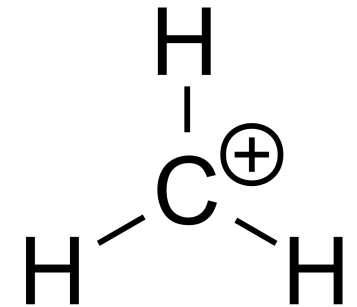


Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Intermédiaires réactionnels

Les radicaux libres : Espèces électriquement neutres issues de la rupture **homolytique** d'une liaison. Très réactives (et donc dangereuses), car elles sont très instables !

Carbocation : Cation dont la charge **positive** (un électron en moins) est portée par un carbone. Issu d'une rupture **hétérolytique** avec un autre **atome plus électronégatif** (qui a pris le doublet d'électrons qui les liait).



Carbanions : Anion dont la charge **négative** (un électron en plus) est portée par un carbone. Issu d'une rupture **hétérolytique** avec un autre **atome moins électronégatif** (le carbone a donc pris le doublet d'électrons qui les liait).



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

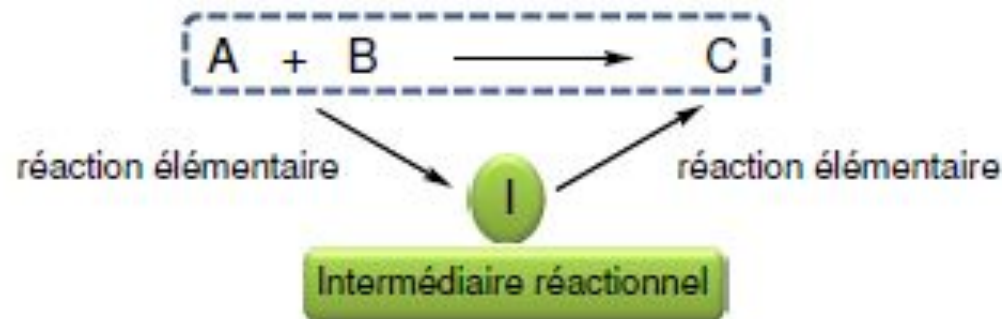
Au cours d'une réaction chimique, les molécules qui se transforment sont appelées réactifs (ou substrats), et les composés obtenus les produits.

La réaction peut se faire en une seule étape ou en plusieurs avec passage par un ou plusieurs intermédiaires réactionnels.

Réaction élémentaire :



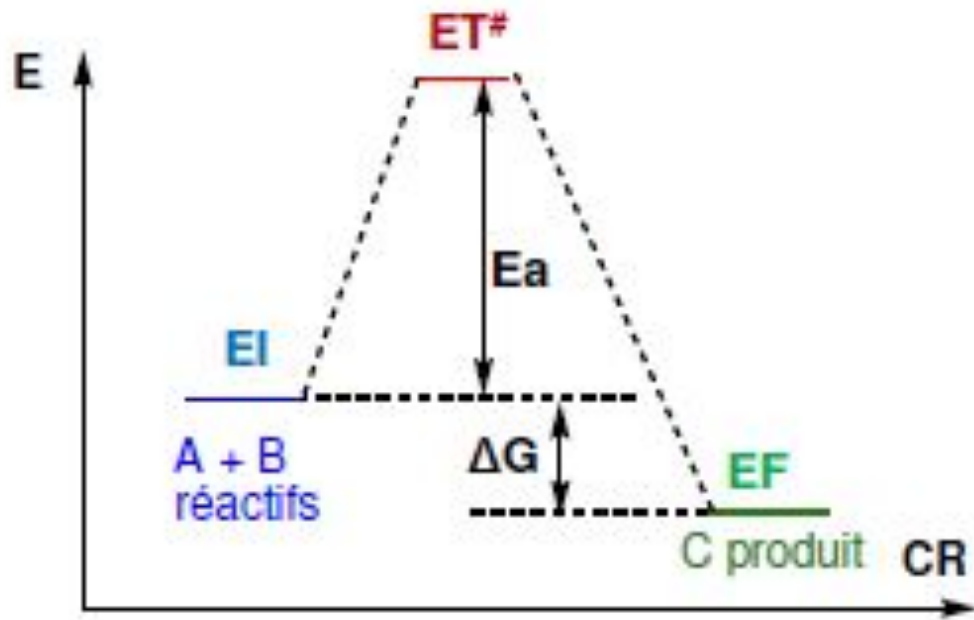
Réaction multi-étapes :



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil énergétique d'une réaction élémentaire



EI : état initial

EF : état final

ET[#] : état de transition (état instable par rapport aux réactifs et aux produits) : **non isolable**

□ Niveau maximum d'énergie

E_a : énergie d'activation = ΔG^\ddagger **enthalpie libre d'activation**

ΔG : entre les réactifs et le produit est appelée **enthalpie libre** de la réaction. C'est une **grandeur thermodynamique**

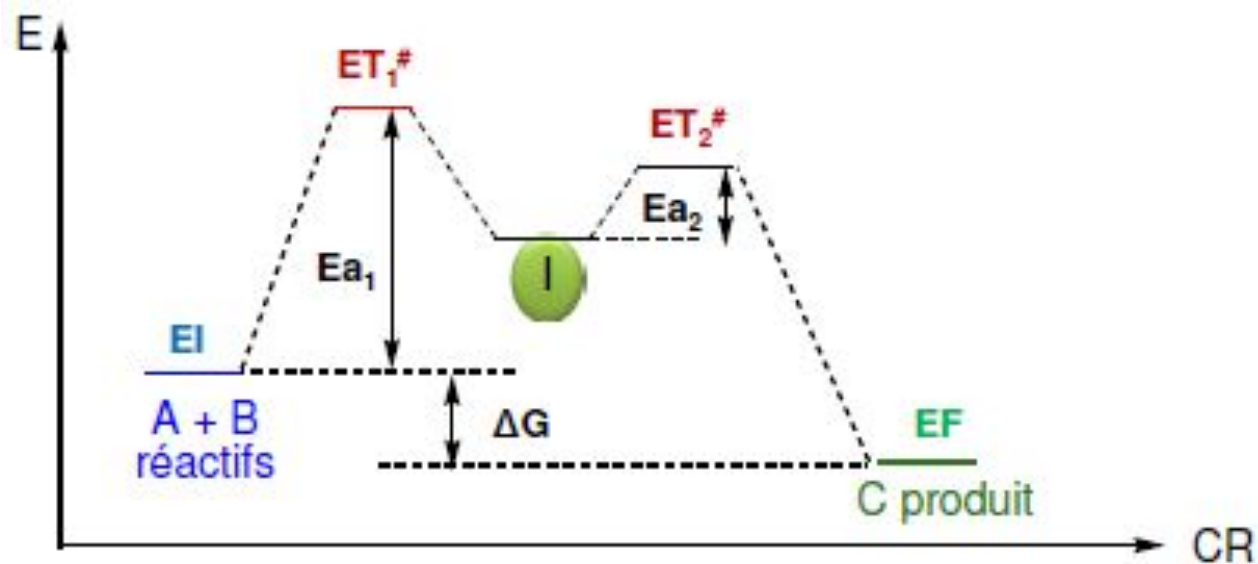
Les réactifs possèdent une énergie initiale. Ils vont réagir ensemble, utiliser de l'énergie pour passer un état de transition et finir par rendre des produits à un état énergétique final.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil énergétique d'une réaction multi étapes



Lors d'une réaction multi-étape il y a **plusieurs états de transition ET[#]** (non isolables) entre lesquels la réaction passe par des **intermédiaires réactionnels (isolables)**.

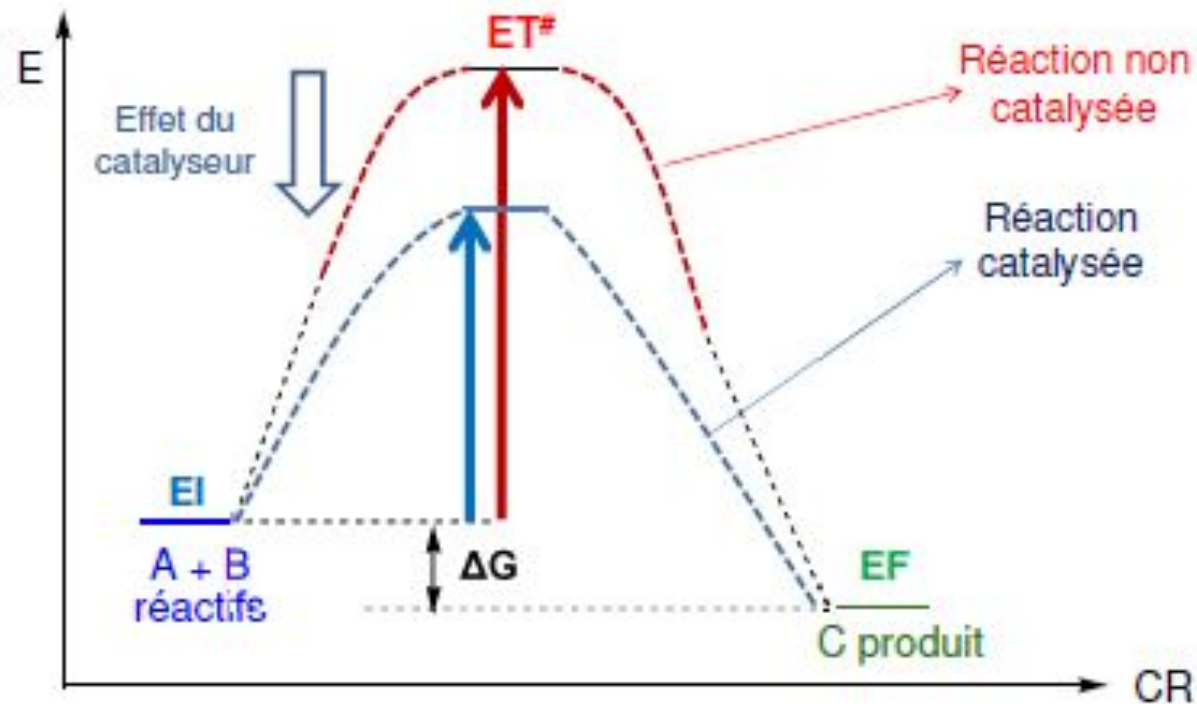
L'étape cinétiquement déterminante est celle qui possède l'Ea le plus élevé.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil énergétique d'une réaction catalysée



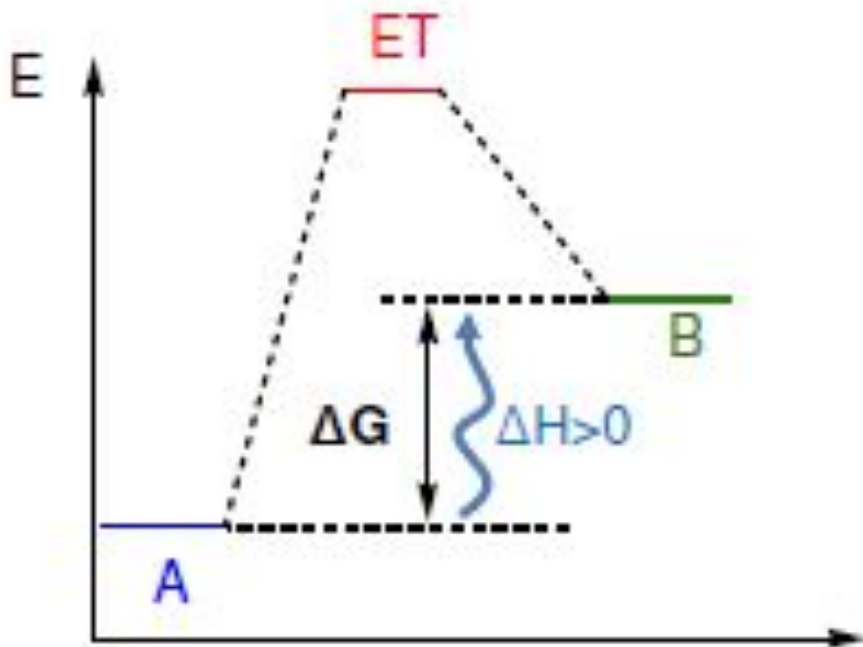
Un catalyseur accélère la vitesse d'une réaction chimique en diminuant l'enthalpie libre (E_a) de l'étape cinétiquement déterminante.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil endothermique



L'état de transition est plus proche du produit B (de même que leur structure) que du réactif A.

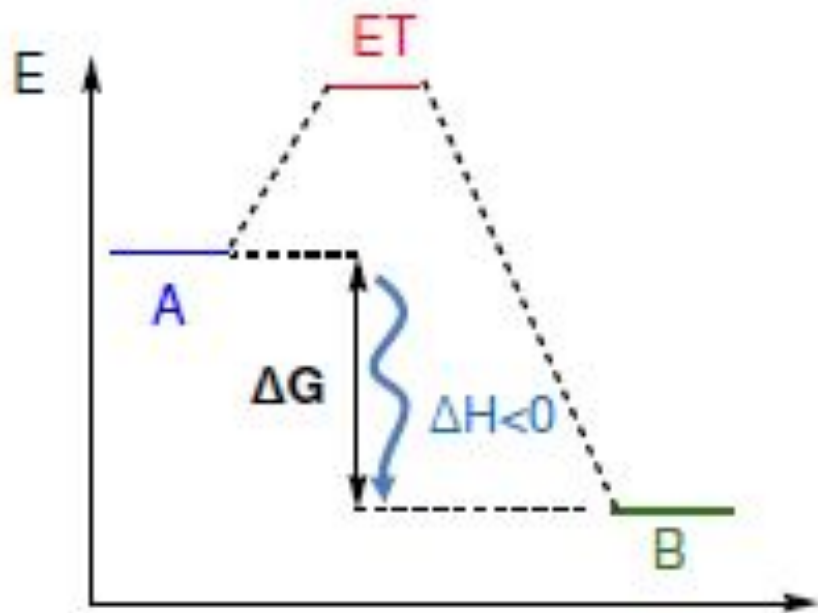
Le produit B est moins stable car plus énergétique que A. Cette réaction nécessite une absorption énergétique pour pouvoir se faire.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil exothermique



L'état de transition est plus proche du réactif que du produit B, de même pour la structure des molécules.

Lors de cette réaction de l'énergie est libérée, ainsi le produit B est plus stable que le réactif A.



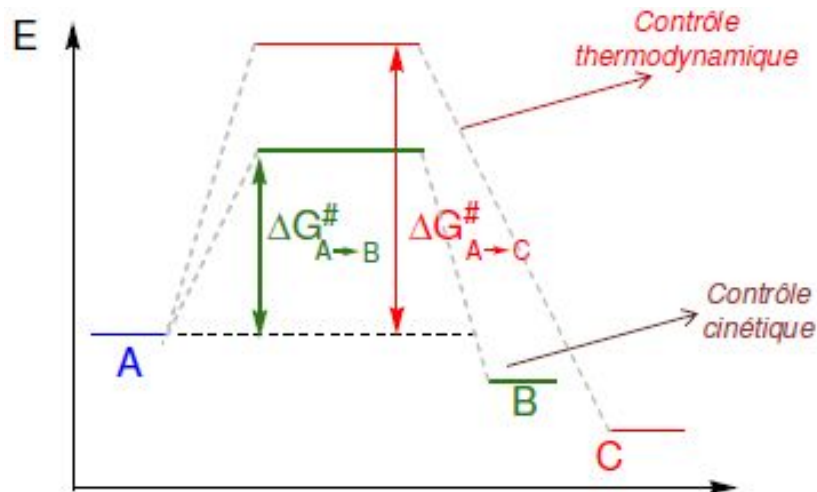
Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Réactions compétitives

Un réactif peut parfois conduire à plusieurs produits. Si on obtient :

- le produit qui se forme **le plus rapidement** : réaction sous **contrôle cinétique**. Le chemin réactionnel suivi est alors celui dont l'enthalpie libre d'activation ΔG^\ddagger (E_a) est la plus faible.
- le produit **le plus stable**, c'est-à-dire le plus bas en énergie, est formé préférentiellement la réaction est sous **contrôle thermodynamique**.



Si les réactions ne sont pas réversibles, lorsque B se forme préférentiellement, il est appelé **produit cinétique**.

En revanche, lorsque le plus stable des 2 produits se forme majoritairement (C), on le qualifie de **produit thermodynamique**.



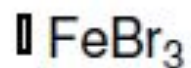
Électrophilie et nucléophilie

Un **électrophile** est une espèce **neutre** ou chargée **positivement** possédant une lacune électronique ou encore un atome portant une charge positive partielle appartenant à une liaison polarisée.

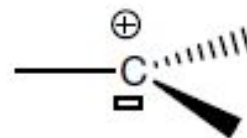
« espèce qui aime les électrons »

Quelques exemples :

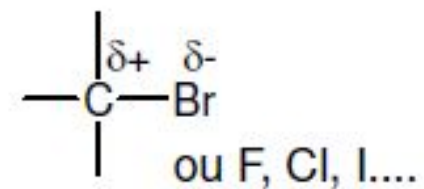
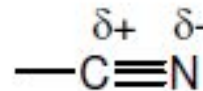
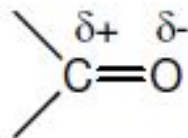
- Espèces neutres



- Espèces chargées positivement



- Espèces avec charge partielle δ^+



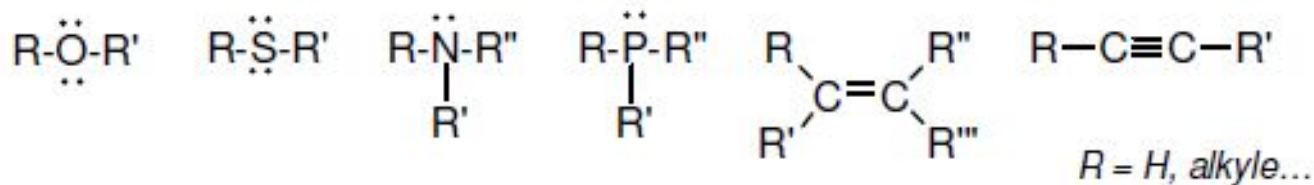
Électrophilie et nucléophilie

Un **nucléophile** est une espèce pouvant « donner » un doublet d'électron n ou π . Entité riche en e^- chargé négativement ou neutre.

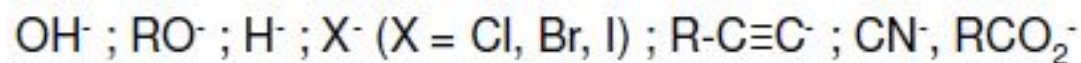
« qui peut donner des électrons »

Quelques exemples :

- Espèces neutres



- Espèces chargées négativement



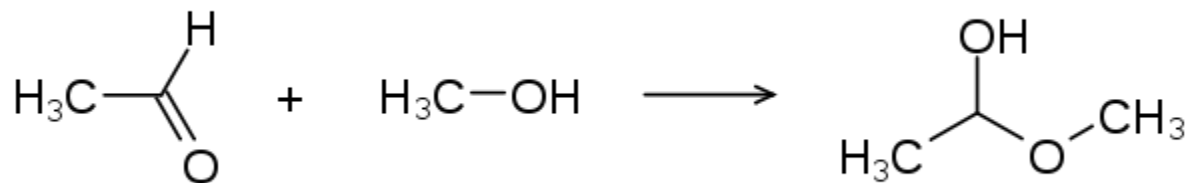
Les nucléophiles attaquent les sites pauvres d'un point de vue électronique.



Réactions en chimie organique

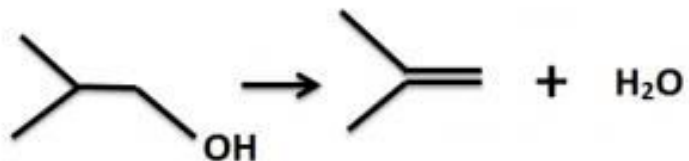
- Les réactions **d'addition** : $A + B \rightarrow A-B$

Création d'un produit à partir de 2 réactifs. L'addition peut-être effectuée avec un électrophile, un nucléophile ou un radical libre.



- Les réactions **d'élimination** : $A-B \rightarrow A + B$

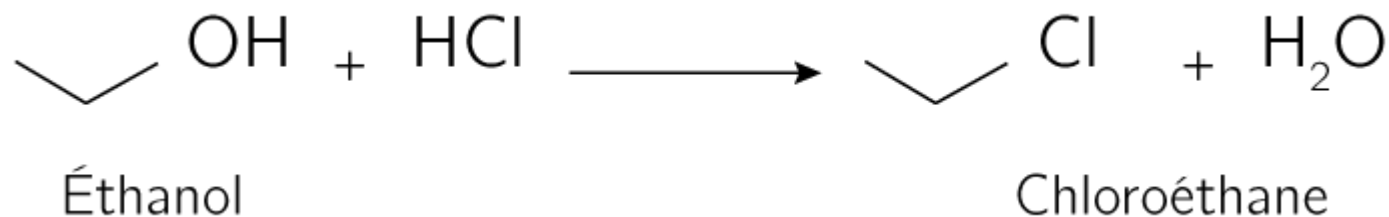
Une molécule perd des atomes, il en résulte la création d'une liaison supplémentaire



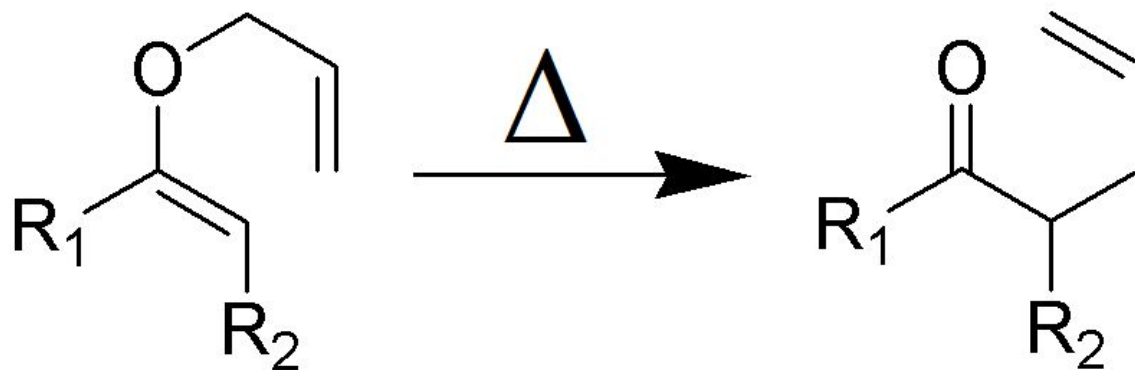
Réactions en chimie organique

- Les réactions de **substitution** : $A-B + C-D \rightarrow A-C + B-D$

Un atome en remplace un autre dans la molécule initiale.



- Les réactions de **réarrangement** : $A \rightarrow B$



Not° de stéréosélectivité et stéréospécificité

Dans le cas d'une réaction où l'on part des réactifs présentant une stéréochimie (C* souvent), selon les produits obtenus, on peut avoir :

- **un mélange**

ex : 50 / 50 (racémique)

⇒

Pas de stéréosélectivité

La stéréochimie du réactif de départ n'a aucune importance

- **un produit prédominant**

ex : 98 / 2

⇒

Stéréosélective

ex : 75 / 25

⇒

Stéréosélective

- **un seul et unique produit :**

↳ 100% d'un produit

⇒

Stéréosélective et stéréospécifique

la stéréospécificité est un cas particulier (extrême) de la stéréosélectivité

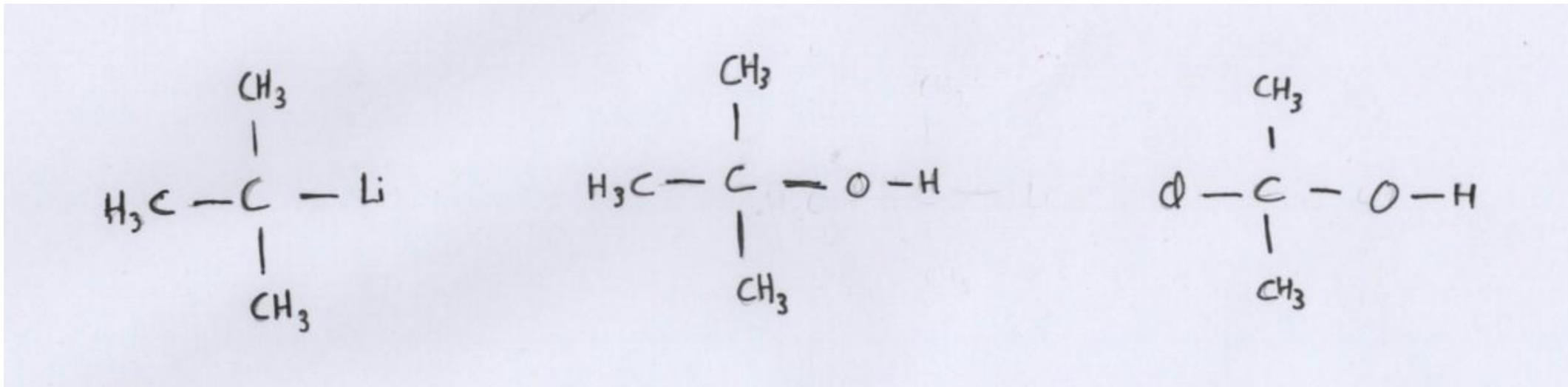
A partir d'un réactif de configuration absolue donnée pour le C, on obtient un seul des 2 produits envisageables, l'autre isomère donnant un produit différent.*

La stéréochimie du produit final dépend de celle du réactif de départ



QCM 1 - A propos de l'effet inductif, cochez la (les) proposition(s) exacte(s) :

- A) L'effet inductif résulte d'une différence d'électronégativité entre deux atomes liés entre eux.
B) Un élément chargé négativement sera stabilisé par effet inductif donneur (+I) de l'atome auquel il est lié.



t-BuLi

t-Bu-OH

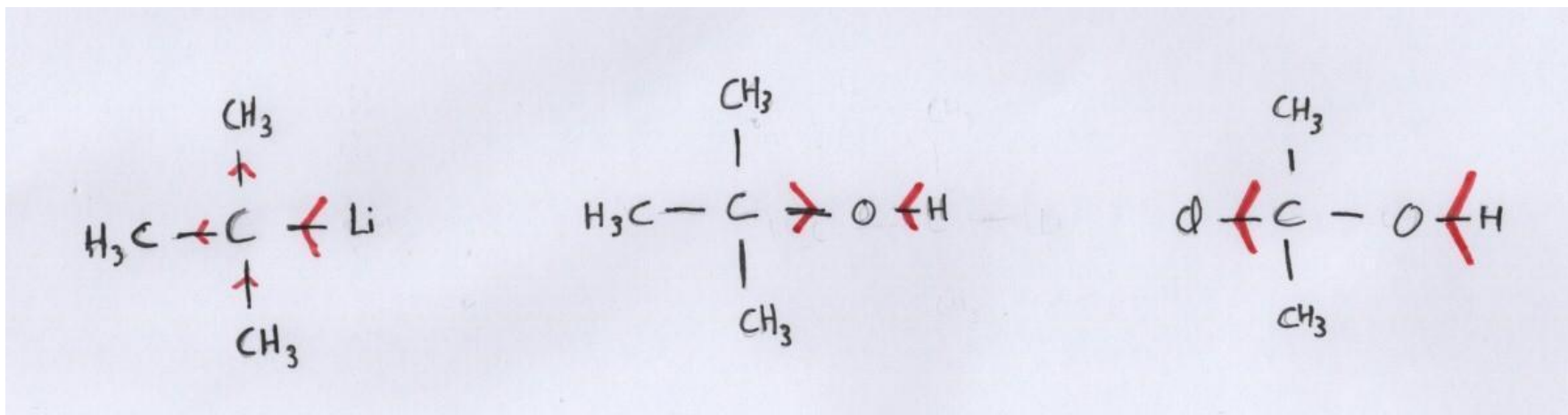
2-chloropropan-2-ol

- C) Le lithium de la molécule de t-BuLi aura un effet -I sur le carbone adjacent.
D) On peut affirmer que le H de t-BuOH sera plus labile que celui du 2-chloropropan-2-ol.
E) Toutes les propositions précédentes sont fausses.



A) **VRAI**. La différence d'électronégativité permet la déstabilisation des nuages électroniques sur environ 4 liaisons par attraction par l'un des atomes en jeu.

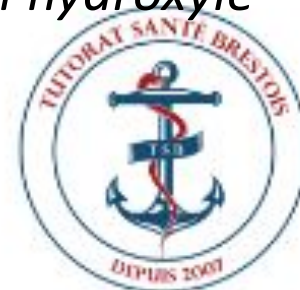
B) **FAUX**. L'espèce chargée négativement sera déstabilisée par l'effet +I. En effet, l'atome auquel il est lié lui «donnera» ses électrons. Étant chargé négativement, l'espèce qui recevra ces électrons sera d'autant plus excitée et donc instable dans la molécule.



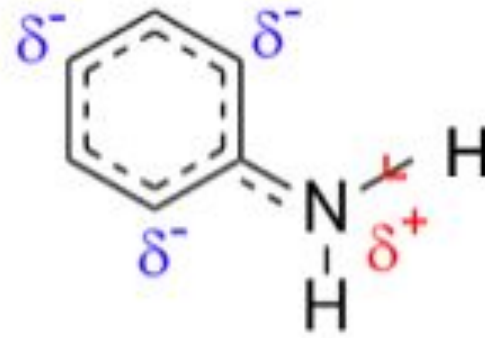
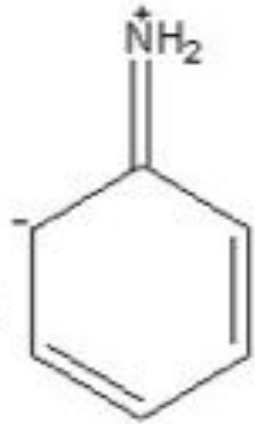
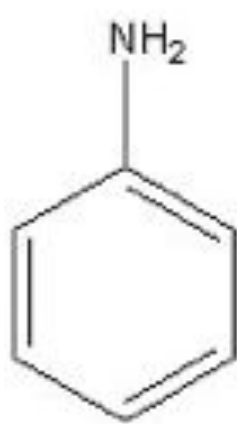
C) **FAUX**. Le lithium aura un effet inductif +I (donneur) sur le carbone adjacent.

D) **FAUX**. C'est le contraire. Le chlore va, par son effet inductif -I, rendre l'hydrogène de l'hydroxyle encore plus labile que s'il y avait un CH_3 à la place du Cl.

E) **FAUX**.



QCM 2 - A propos de la mésomérie, cochez la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A) Les molécules A et B sont deux formes mésomères d'une même molécule.
- B) La molécule C représente l'hybride de résonance de la molécule A.
- C) Le δ^+ présent sur la molécule C signifie que l'azote a un effet mésomère accepteur.
- D) Les charges formelles δ^- présentes sur la molécule C permettent une électrophilie locale.
- E) Toutes les propositions précédentes sont fausses.



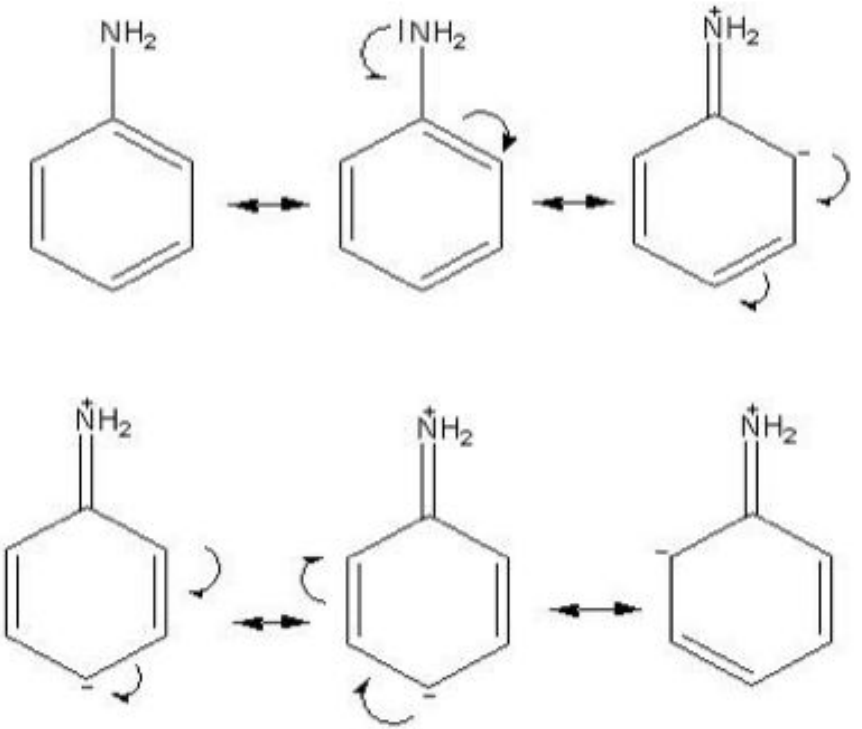
A) **VRAI**. La délocalisation des électrons grâce aux différents systèmes conjugués permettent en effet d'avoir l'existence de ces deux formes limites de la molécule d'aniline.

B) **VRAI**. Les pointillés symbolisent la délocalisation des électrons, qui représentent bien, sur la molécule C, les différentes liaisons ou des doubles liaisons peuvent être présentes sur les différentes formes limites.

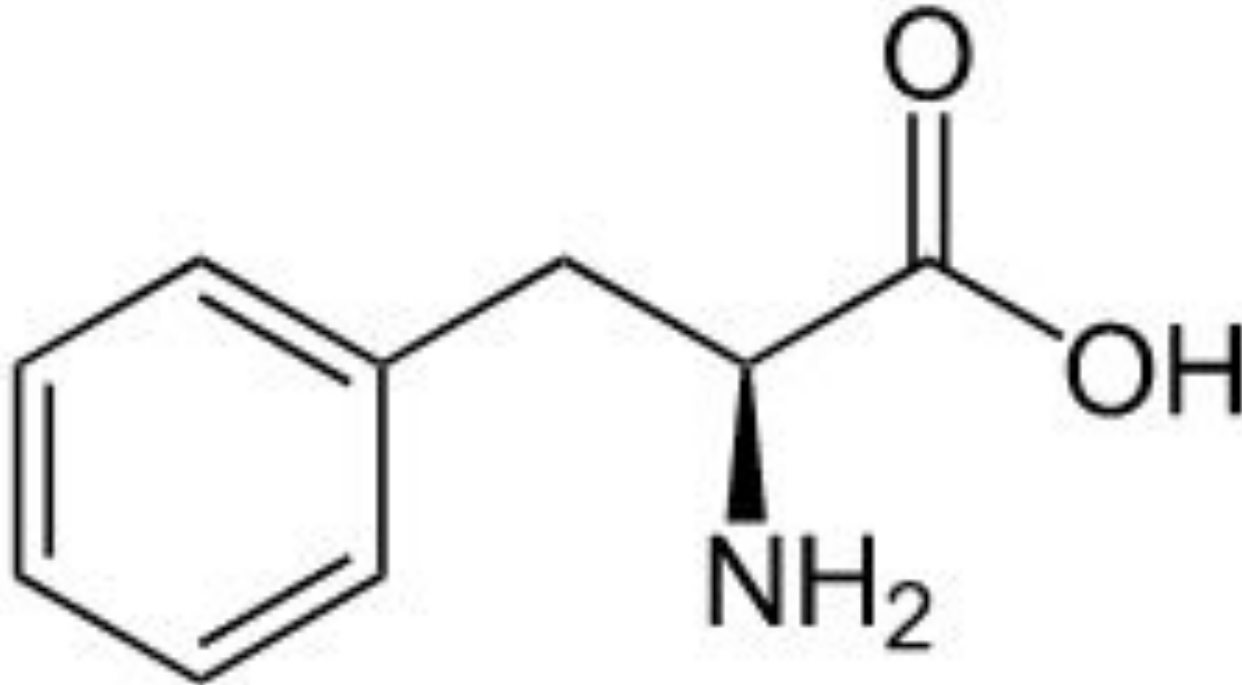
C) **FAUX**. L'azote, dans cette molécule, porte bien le δ^+ , cependant cela veut dire que l'azote a un effet mésomère **donneur**. En effet c'est lui qui va donner son doublet d'électron pour passer d'une forme mésomère à une autre. Il porte en effet une charge formelle + dans certaines formes mésomères ce qui signifie bien qu'il perd des électrons.

D) **FAUX**. Ils ont une charge partielle négative, ils vont donc chercher des charges + et pas des charges -, donc pas électrophile !

E) **FAUX**.



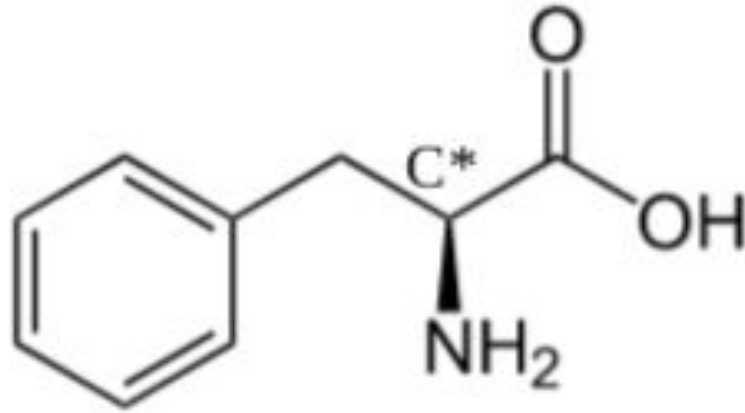
QCM 3 - A propos de la phénylalanine ci-dessous, cochez la (les) proposition(s) exacte(s) :



- A) La phénylalanine a pour formule brute $C_9H_{11}NO_2$.
- B) Le nombre d'insaturations (ou équivalents) de la phénylalanine est de 4.
- C) La phénylalanine possède entre autres un carbone asymétrique.
- D) La phénylalanine peut exister sous la forme de 4 stéréoisomères de configuration.
- E) *Si cette molécule n'est pas présente dans notre alimentation, eh bah ... on meurt.*



- A) **VRAI**. Il suffit de compter les atomes, ne pas oublier que certains ne sont pas toujours représentés.
- B) **FAUX**. La phénylalanine possède 5 insaturations, il y a 4 doubles liaisons mais aussi un cycle soit 5 équivalents d'insaturation.
- C) **VRAI**. La phénylalanine ne possède qu'un carbone asymétrique qui est le suivant :



- D) **FAUX**. La phénylalanine possède un seul carbone asymétrique, or pour savoir combien il peut avoir de stéréoisomères au maximum il faut faire 2^n avec n le nombre de carbone asymétrique => il y a 2 stéréoisomères de configuration.
- E) **VRAI**. La phénylalanine est un AA indispensable, c'est donc obligatoirement notre alimentation qui doit l'apporter à l'organisme. Vous apprendrez ça plus tard les enfants !

