

PASS

Chimie Organique

Partie 2



Stage de Pré-Rentrée 2025
Pôle Biochimie

Inspiré du cours du Professeur Tripier

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

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. Aspects énergétique et cinétique
- VI. Intermédiaire réactionnels

III. Électrophilie et nucléophilie

IV. Réactions en chimie organique

V. Notions de stéréosélectivité et stéréospécificité



Effet électroniques intramoléculaires

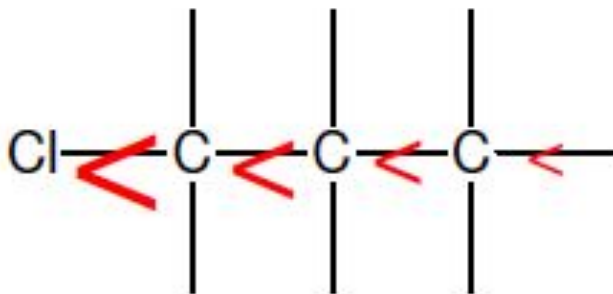
L'effet inductif et l'effet mésomère que nous allons étudier permettent de comprendre les interactions au sein des molécules. La réactivité et l'absence de réactivité en sont des conséquences directes.

❖ Effet inductif

Il correspond à 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**.

Dans l'exemple ci dessous, l'atome de chlore attire la densité électronique à lui (d'où le caractère négatif qui lui est attribué) : il a donc **un effet attracteur $-I$** . **Les atomes de carbone ont quant à eux un effet donneur $+I$** .



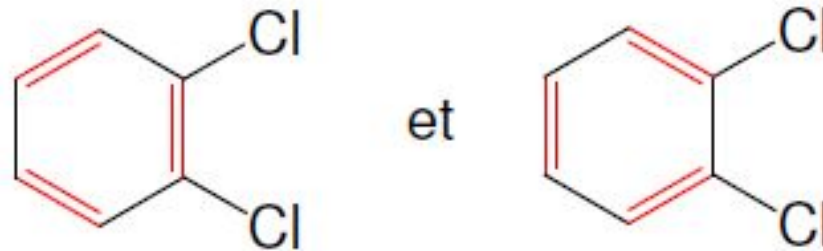
NB : L'effet inductif s'estompe au bout de quelques liaisons d'où les flèches de plus en plus petites



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**.

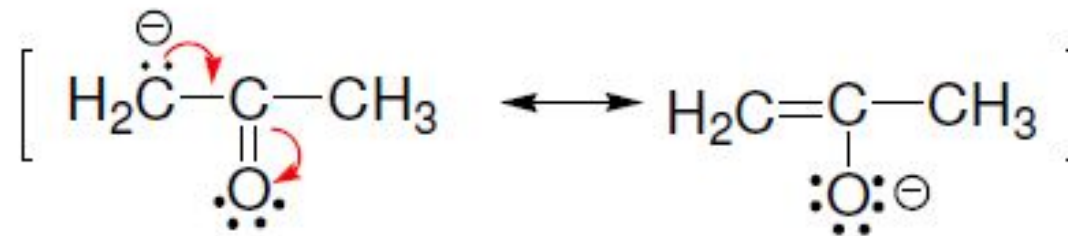
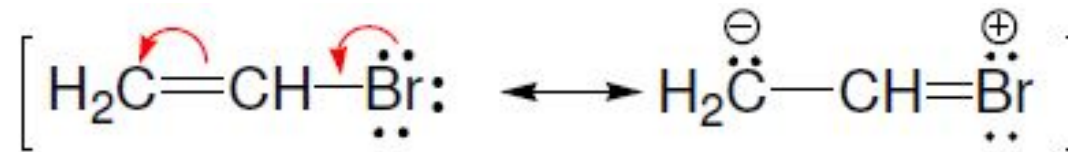


Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

Définition : La mésomérie est un 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/formes limites**.

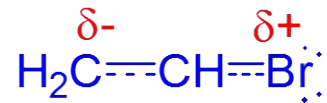
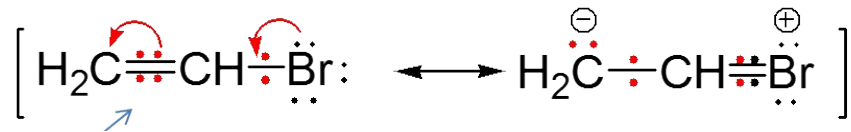
Ces formes sont **purement formelles**, la molécule **réelle** est appelée « **hybride de résonance** ».



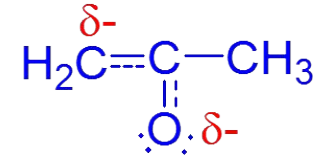
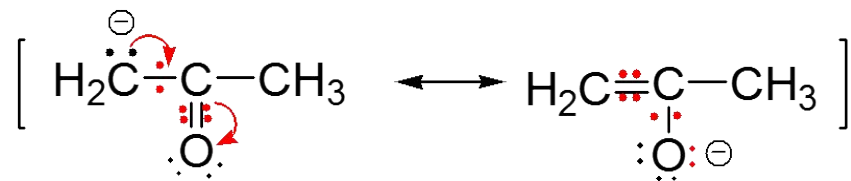
Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

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



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



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



Effet électroniques intramoléculaires

❖ La mésomérie

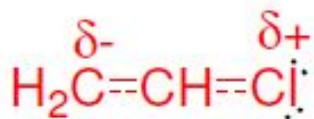
Système conjugué : Il s'agit d'un système d'atomes liés de façon covalente avec **au moins une liaison π délocalisée**, ce qui permet de représenter ce système sous plusieurs représentations de Lewis.

Un système est dit "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

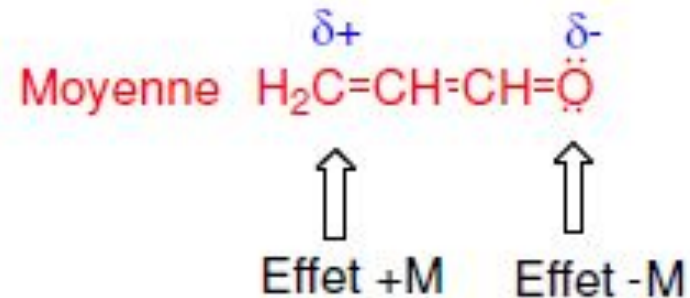


Effet électroniques intramoléculaires

❖ 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 électroniques intramoléculaires

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**.

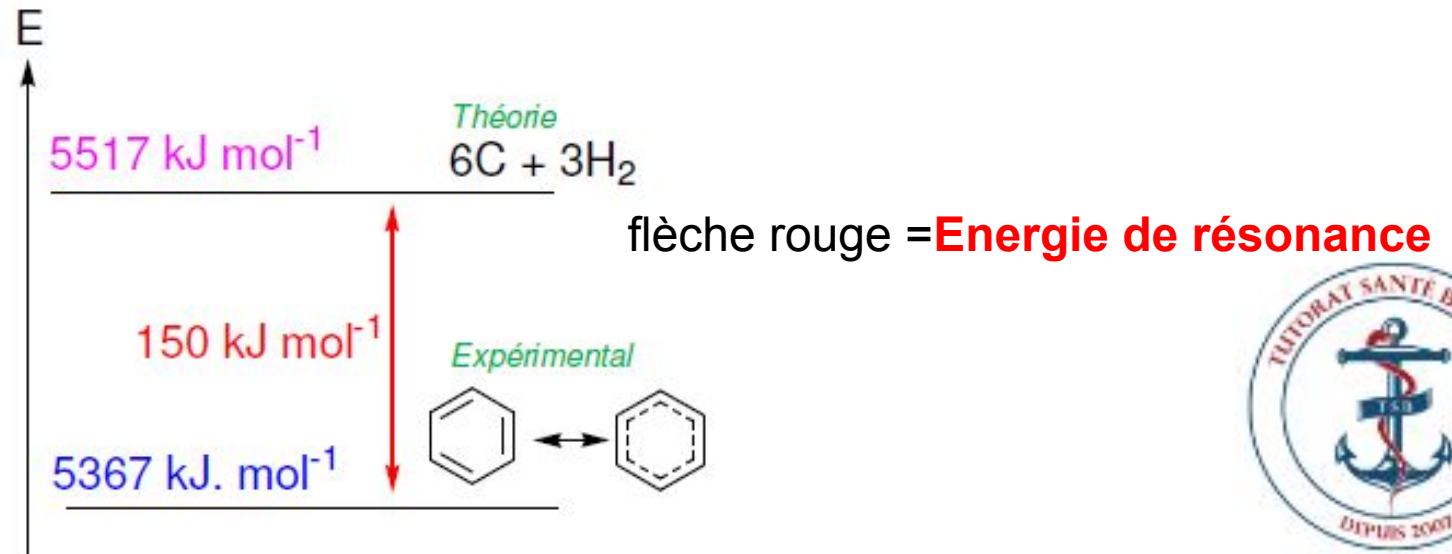


Effets électroniques intramoléculaires

❖ 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 moins énergétique** (elle passe 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**.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Notion thermodynamique

Réaction totale: le réactif minoritaire est totalement consommé.

Réaction équilibrée: le réactif minoritaire n'est pas totalement consommé. On obtient 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 intermédiaires 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.



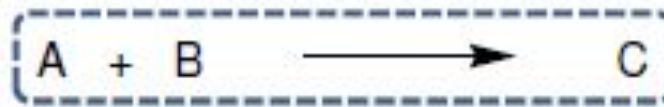
Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

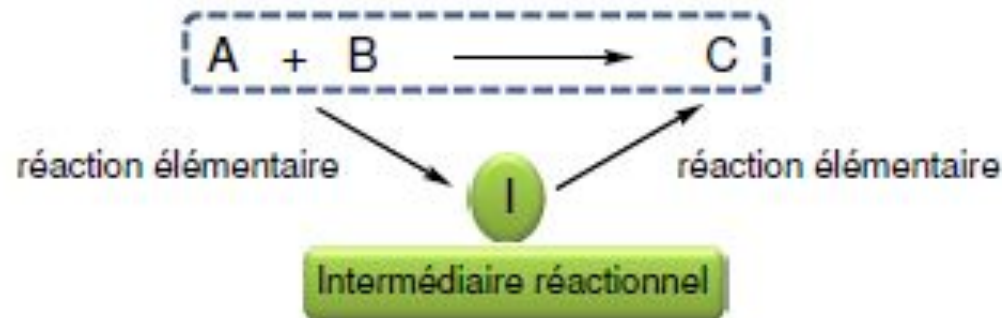
Au cours d'une réaction chimique, les molécules qui se transforment sont appelées **réactifs** (ou substrats), et les composés obtenus sont les **produits**.

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

- Réaction élémentaire :



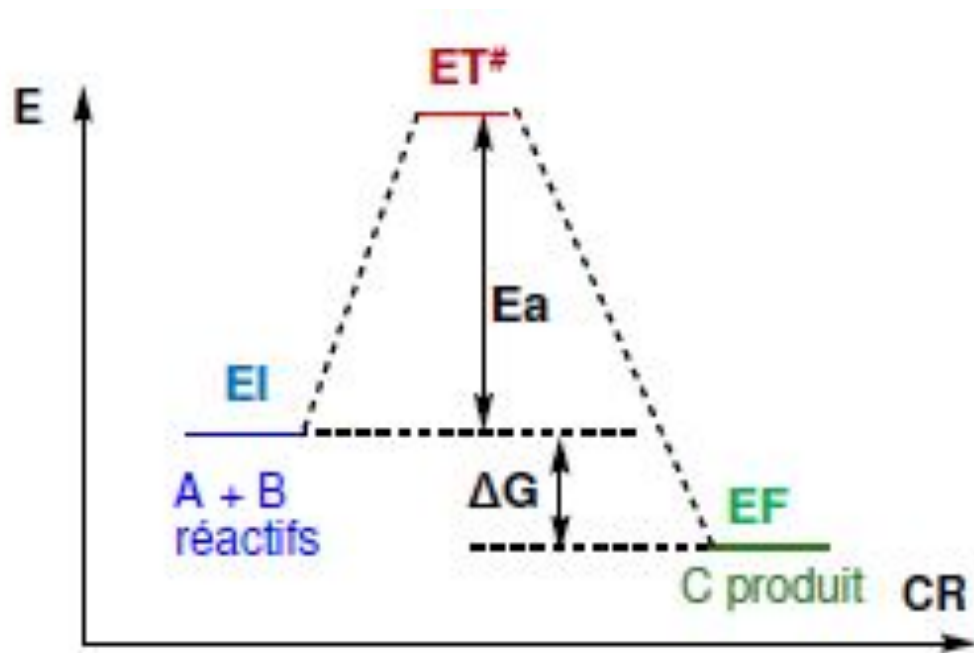
- Réaction multi-étapes



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

Ea : énergie d'activation = $\Delta G^\#$ **enthalpie libre d'activation**

ΔG : différence entre l'énergie des réactifs et du produit est appelée **enthalpie libre** de la réaction.

C'est une **grandeur thermodynamique**

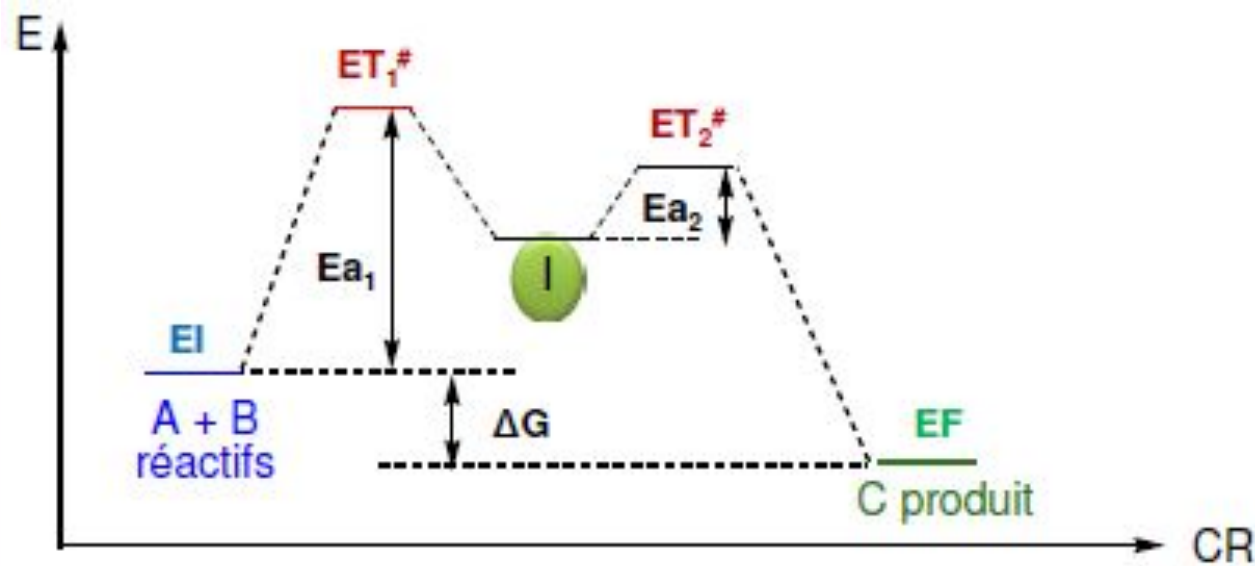
Les réactifs ont une énergie initiale. Ils vont réagir ensemble, utiliser de l'énergie pour passer un état de transition et finir par rendre des produits à un état énergétique final.



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** eux **isolables**.

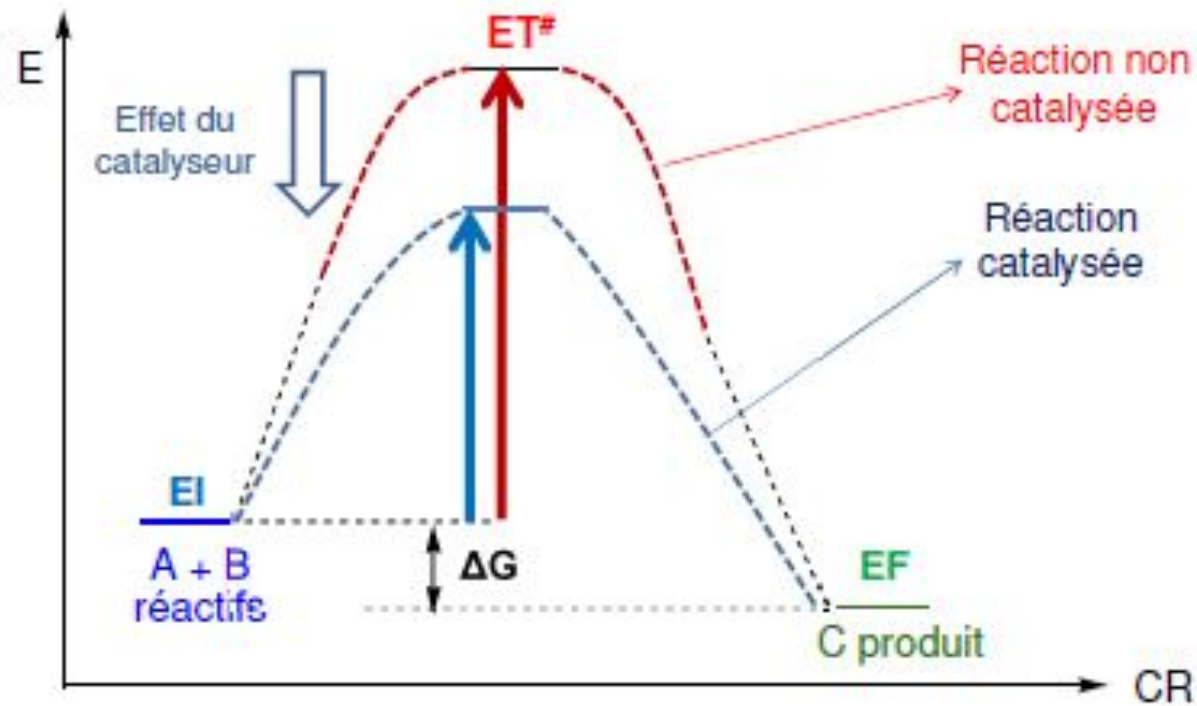
L'étape cinétiquement déterminante est celle qui possède **l'énergie d'activation (Ea) la plus élevée**.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil énergétique d'une réaction catalysée



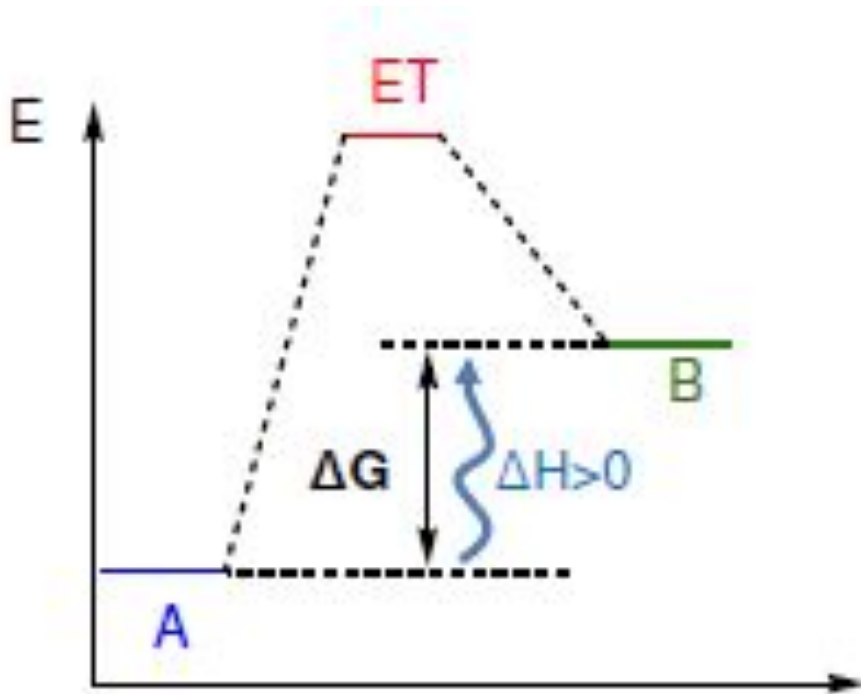
Un catalyseur accélère la vitesse d'une réaction chimique en **diminuant l'enthalpie libre (E_a)** de l'étape cinétiquement déterminante.



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.

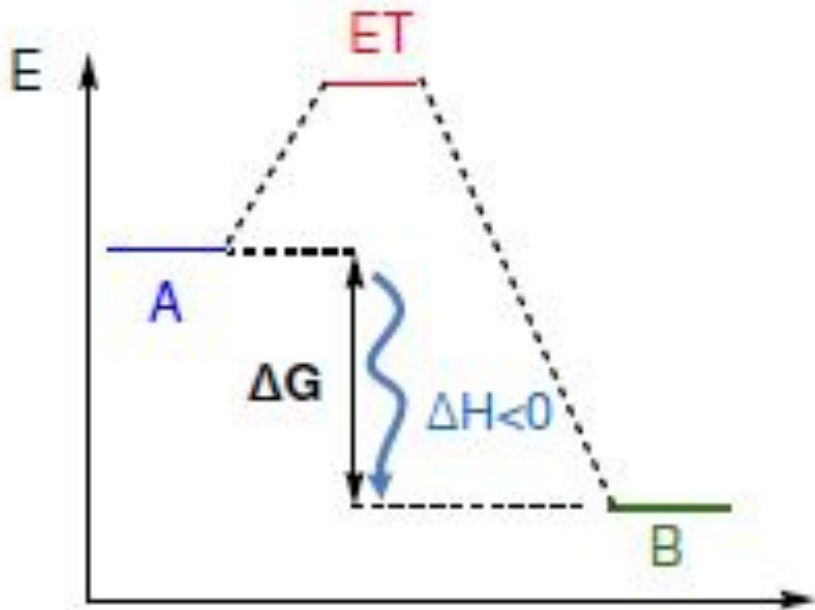
Le **produit B est moins stable** car plus énergétique que A. Cette réaction nécessite une **absorption** énergétique pour pouvoir se faire.



Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ Aspects énergétique et cinétique

Profil exothermique



L'état de transition est plus proche du réactif A 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**.



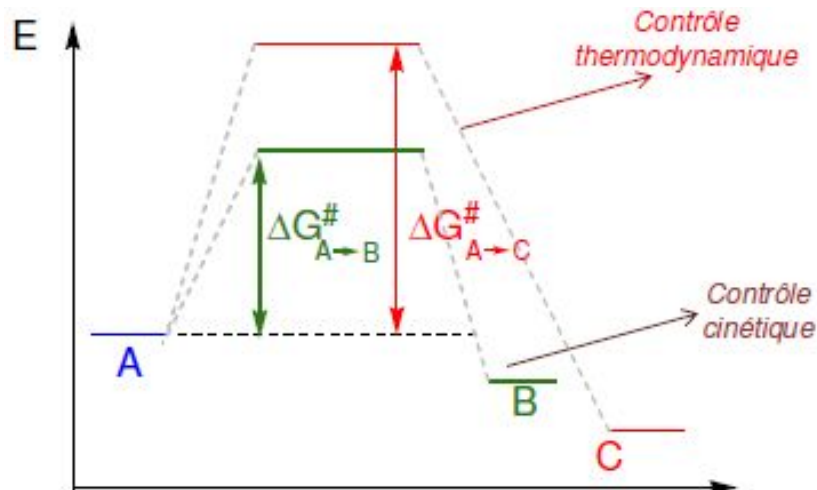
Contrôle thermodynamique et cinétique

❖ 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** : la réaction est sous **contrôle cinétique**. Le chemin réactionnel suivi est celui dont l'enthalpie libre d'activation $\Delta G^\ddagger$ (E_a) est la plus faible.
- Le produit **le plus stable**, c'est-à-dire le plus bas en énergie, 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**.

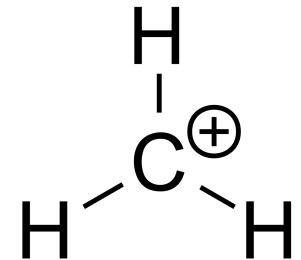


Contrôle thermodynamique et cinétique

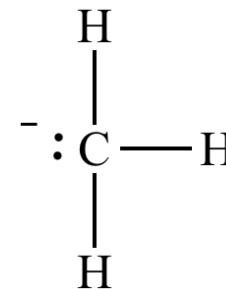
❖ Intermédiaires réactionnels

Les radicaux libres : Espèces électriquement neutres issues de la rupture **homolytique** d'une liaison. Ils sont très réactifs (et donc dangereux), car ils sont très instables !

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



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



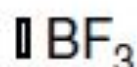
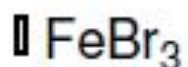
Électrophilie et nucléophilie

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

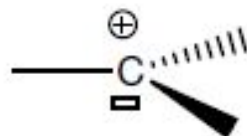
« c'est une espèce qui aime les électrons »

Quelques exemples :

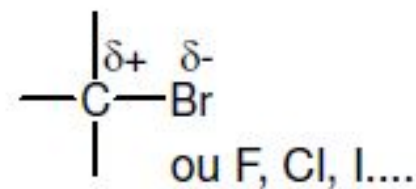
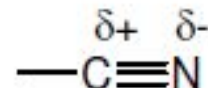
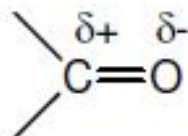
- Espèces neutres



- Espèces chargées positivement



- Espèces avec charge partielle δ^+



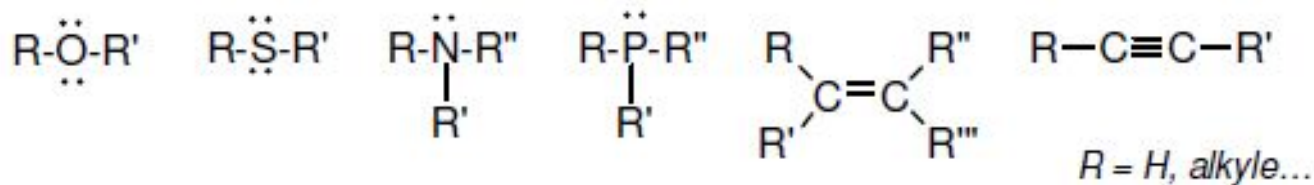
Électrophilie et nucléophilie

Un nucléophile est une espèce pouvant “donner” un doublet d’électron n ou π . C’est une entité riche en e^- chargé négativement ou neutre.

« qui peut donner des électrons »

Quelques exemples :

- Espèces neutres



- Espèces chargées négativement OH^- ; RO^- ; H^- ; X^- ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) ; $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}^-$; CN^- ; RCO_2^-

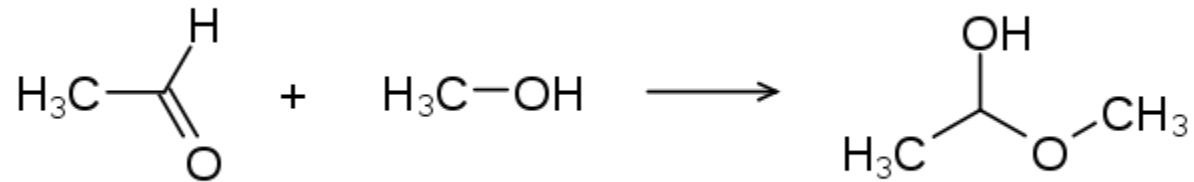
Les nucléophiles attaquent les sites pauvres d’un point de vue électronique.



Réactions en chimie organique

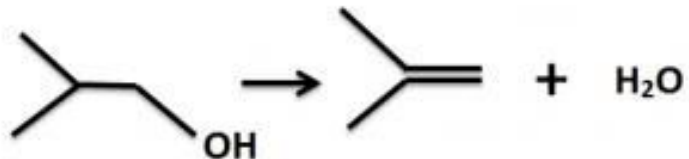
- Les réactions **d'addition** : $A + B \rightarrow A-B$

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** : $A-B \rightarrow A + B$

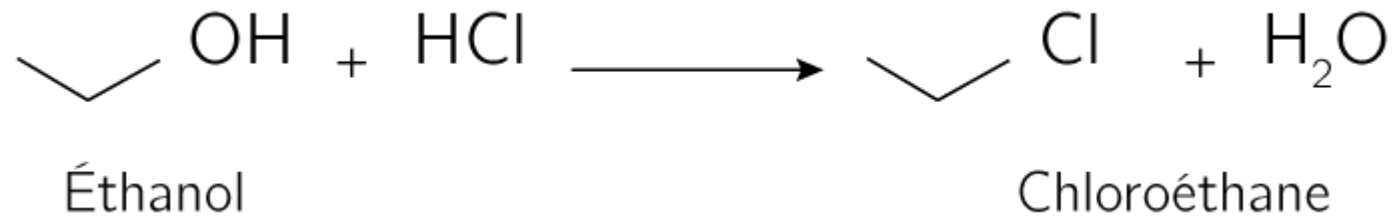
Une molécule perd des atomes, il en résulte la création d'une liaison supplémentaire.



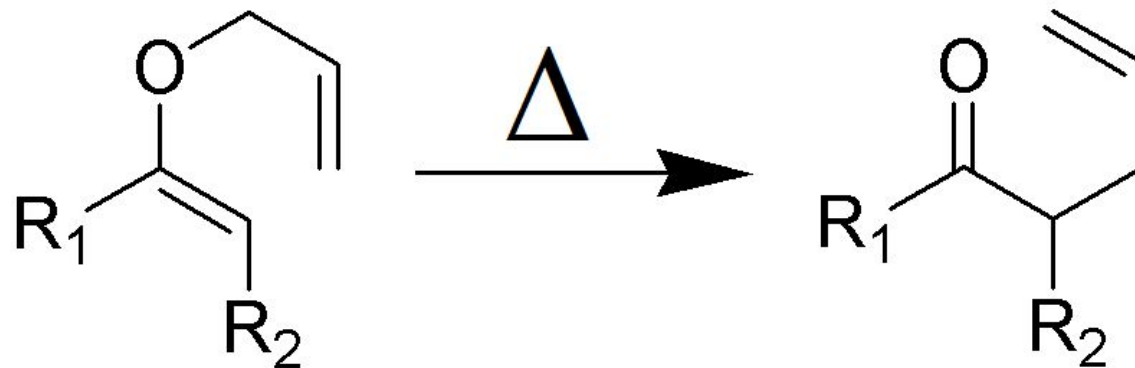
Réactions en chimie organique

- 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

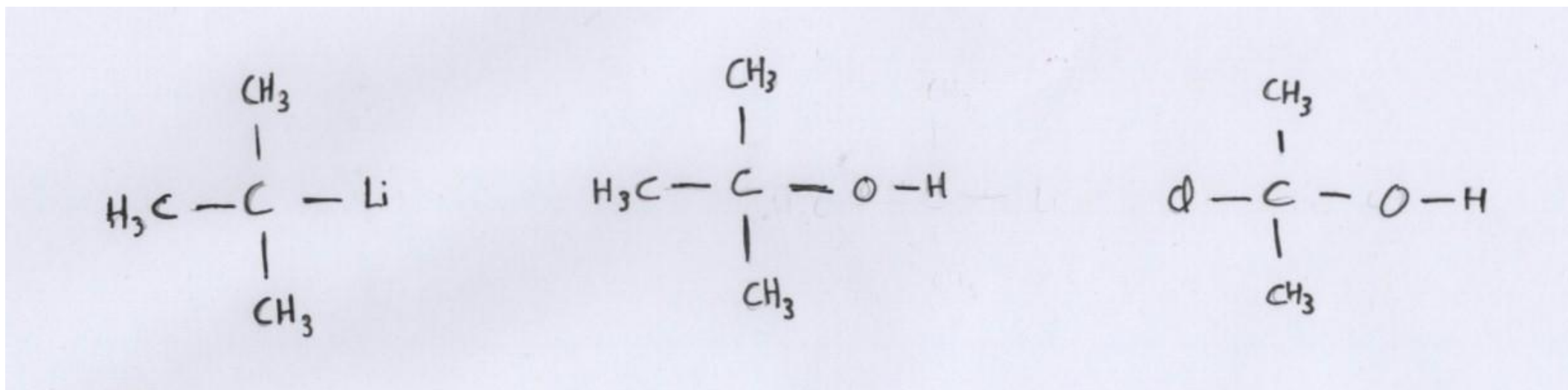


EXERCICES



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-BuOH

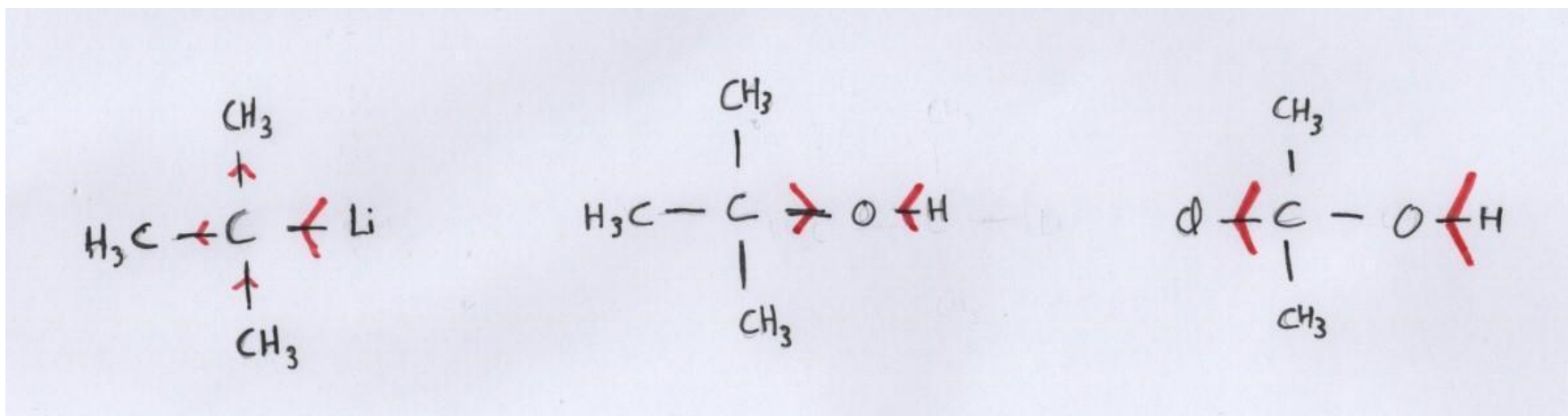
2-chloropropan-2-ol

- 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.



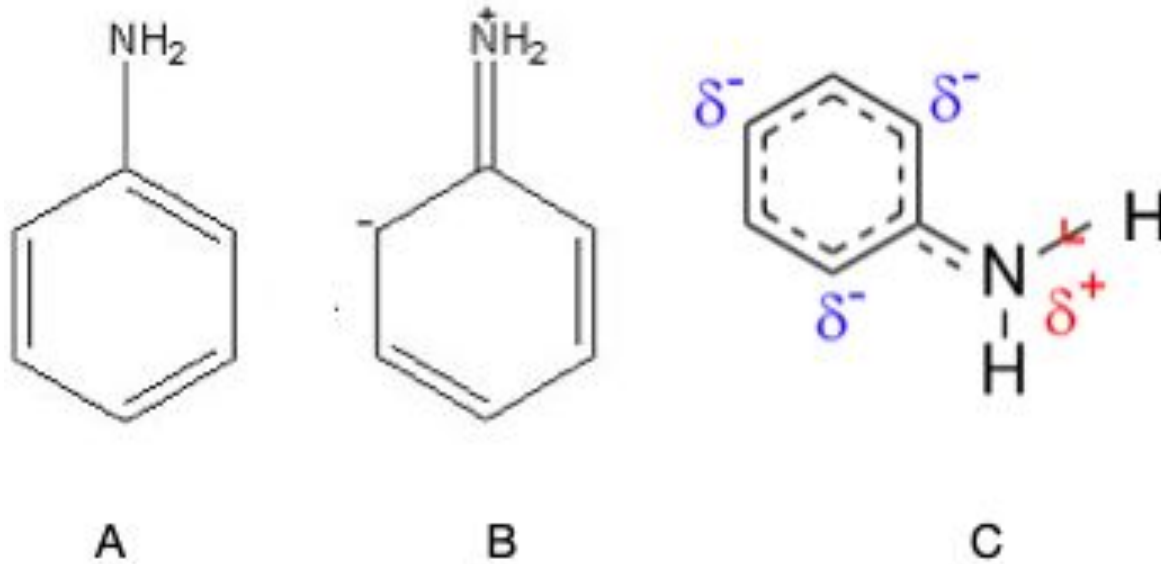
C) **FAUX**. Le lithium aura un effet inductif +I (donneur) sur le carbone adjacent car il est moins électronégatif que le carbone.

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 partielles δ^- présentes sur la molécule C permettent une électrophile locale.
- E) Toutes les propositions précédentes sont fausses.



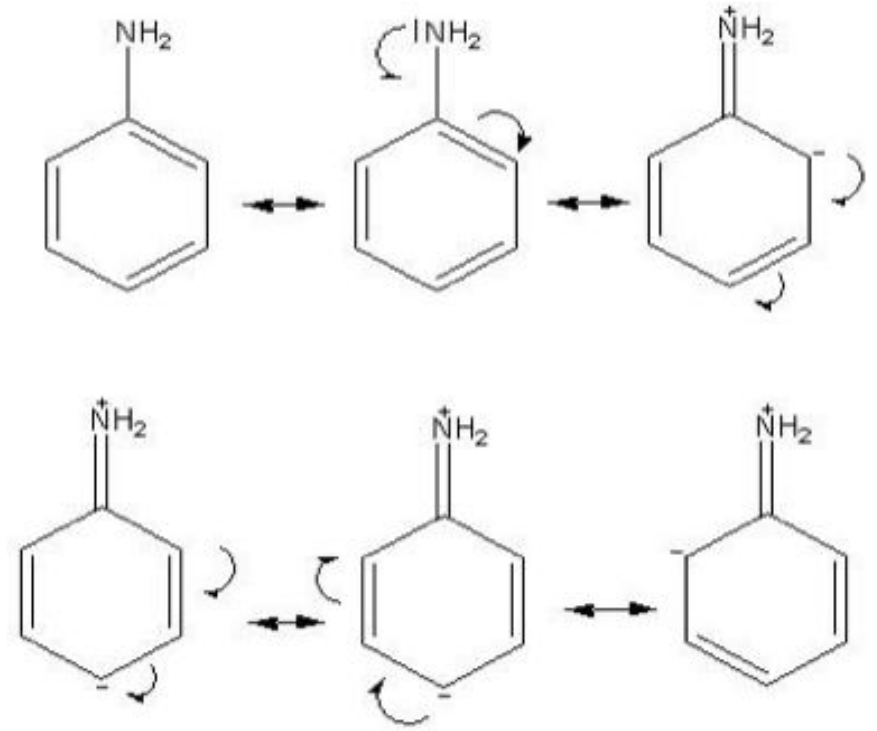
A) **VRAI**. La délocalisation des électrons grâce aux différents systèmes conjugués permettent en effet d'avoir l'existence de ces deux formes limites de la molécule d'aniline.

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



C'est fini !

