

Chapitre O1 : Introduction à la chimie organique

Table des matières

I	Quantifier les réactions en chimie organique	2
I.1	Description des réactifs	2
I.2	Le rendement	2
I.3	Le taux de conversion	4
II	Réactivité des molécules	4
II.1	L'acido-basicité	4
II.2	Nucléophilie et électrophilie	4
II.3	Nucléofugacité	6
III	Les étapes élémentaires possibles dans un mécanisme	7
III.1	Formalisme des étapes élémentaires	7
III.2	Étapes acido-basiques	7
III.3	Addition nucléophile élémentaire	7
III.4	Élimination élémentaire	8
III.5	Substitution nucléophile élémentaire	8
IV	Écrire un mécanisme en chimie organique	9
IV.1	Généralités	9
IV.2	Trouver le mécanisme associé à un bilan	9
IV.3	La déshydratation des alcools comme exemple	9
V	Les interactions entre les différentes fonctions	10
V.1	Principe	10
V.2	Les effets inductifs	10
V.3	Les effets mésomères	11
V.4	Application à l'acido-basicité	11

Savoirs-faire

- Déterminer un rendement
- Déterminer la réactivité d'une molécule à partir de sa structure
- Dessiner un mécanisme réactionnel complexe
- Identifier les étapes élémentaires dans un mécanisme
- Identifier des sélectivités et les relier au mécanisme

Introduction

La chimie organique est la partie de la chimie qui s'intéresse à l'étude et la synthèse des molécules organiques. Elle est à la base du développement de nouveaux matériaux, de médicaments ou encore d'énergie. On la retrouve dans la chimie fine (médicaments, cosmétique...) ou la chimie industrielle (pétrochimie, polymères...). La chimie organique est un nouveau domaine qui nécessite une parfaite maîtrise des thèmes *Architecture de la matière* et *Structure des molécules*.

I Quantifier les réactions en chimie organique

I.1 Description des réactifs

Définition: Equivalent d'un réactif

On appelle équivalent d'un réactif le rapport sans unité défini par :

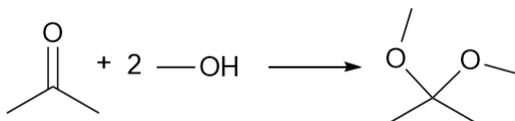
$$eq_i = \frac{n_i}{\nu_i \xi_{max}}$$

Remarques

- L'équivalent du réactif limitant est toujours 1.
- Les quantités stœchiométriques sont caractérisées par tous les équivalents égaux à 1.
- Les autres équivalents sont supérieurs ou égaux à 1.

Exemple

On considère la réaction d'acétalisation de l'acétone par le méthanol selon le bilan suivant :



On peut avoir les états initiaux suivants :

Espèce	Etat initial 1		Etat initial 2		Etat initial 3	
	Acétone	Méthanol	Acétone	Méthanol	Acétone	Méthanol
Quantité initiale (mol)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	10
Equivalent	2	1	1	1	1	50

Remarque

Les équivalents permettent alors de voir rapidement quel réactif est en excès et à quel point : léger excès ($\simeq 1,1$ eq) ou large excès (> 10 eq).

I.2 Le rendement

Définition: Rendement général

Le rendement de manière générale est défini par :

$$r = \frac{\text{Ce qui m'intéresse}}{\text{Ce que j'ai payé}}$$

Définition: Rendement en chimie

On appelle rendement et on note r la grandeur sans unité définie par :

$$r = \frac{n_{\text{Produit récupéré}}}{n_{\text{max, Produit}}}$$

Remarques

- Attention aux coefficients stœchiométriques .
- En pratique il y a toujours des pertes liées aux opérations de rinçage, de filtration, d'extraction, de purification etc... On a donc en réalité :

$$r < r_{\text{réaction}} = \frac{\xi}{\xi_{\text{max}}}$$

Un rendement peut être limité pour des raisons thermodynamiques ou cinétiques. Dans le premier cas, c'est la constante de réaction thermodynamique qui n'est pas assez grande. La réaction est alors équilibrée. Dans le 2e cas, c'est le manque de temps qui n'a pas permis de convertir tout le produit. Dans la réalité, il faut toujours synthétiser le plus vite possible avec le meilleur rendement possible. On peut alors jouer sur différents facteurs : température, pression, concentration, solvant etc... mais chacun de ces facteurs a un coût. D'autant plus qu'en général il y a plusieurs réactions et donc plusieurs étapes. On parle de synthèse multi-étape.

Formule

Le rendement d'une synthèse multi-étape est le produit des rendements de chaque étape :

$$r_{\text{tot}} = \prod_i r_i$$

Exemples

- On considère 10 étapes ayant chacune un rendement de 80%. Le rendement total vérifie alors :

$$r_{\text{tot}} = r_{\text{etape}}^{10} = 0,8^{10} = 0,11$$

- Le rendement est d'autant plus essentiel qu'il y a un grand nombre d'étapes ou une production importante. Il est donc très important de maximiser le rendement de chaque étape dans les synthèses organiques car certaines peuvent être produites à très grande échelle et donc le moindre pourcentage représente énormément. On peut prendre par exemple la synthèse de la morphine proposée par Gates en 1952. Elle contient 31 étapes pour un rendement de 0,06%. La production mondiale de morphine en 2013 était de 523 t.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 1

I.3 Le taux de conversion**Définition: Taux de conversion d'un réactif**

On appelle taux de conversion d'un réactif i et on note ρ_i la grandeur sans unité définie par :

$$\rho_i = \frac{n_{i,o} - n_{i,f}}{n_{i,o}}$$

Remarque

Il y a un taux de conversion pour chaque réactif. Dans le cas du réactif limitant, le taux de conversion est égal au rendement.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 2

II Réactivité des molécules

Afin de comprendre ce qu'il se passe, on cherchera à connaître la réactivité des molécules en présence, c'est-à-dire leur capacité à réagir avec certaines classes de molécules. C'est la compréhension de la réactivité des différentes molécules en présence qui permet de comprendre pourquoi telle réaction se fait et comment ou pourquoi telle étape n'est pas possible.

II.1 L'acido-basicité

Propriété

Les molécules organiques peuvent faire preuve d'acido-basicité.

Exemples

- *Fonctions acides* : Acide carboxylique, ammonium...
- *Fonctions basiques* : Carboxylates, amines, alcoolates ...

Propriété: Force d'un acide et d'une base

- Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stable.
- Une base est d'autant plus forte que son acide conjugué est stable.

Exemple

On peut considérer les acides halogenhydriques que l'on classe par ordre d'acidité croissante :



En effet, leur base conjuguée respective sont les halogénures I^- , Br^- , Cl^- et F^- . Or la charge est d'autant mieux acceptée que l'ion est gros et polarisable. L'ordre d'acidité est donc la conséquence de la stabilité relative de ces halogénures.

II.2 Nucléophilie et électrophilie

Définition: Nucléophilie

Un atome ou groupe d'atome est dit nucléophile s'il possède des électrons réactifs, généralement un doublet non liant ou une double liaison, pouvant former une liaison.

Exemple

Les amines, alcools, alcènes, alcoolates et carboxylates sont des nucléophiles par exemple.

Propriété

Un nucléophile est d'autant plus fort qu'il possède des électrons disponibles.

Exemple

Un alcool est moins nucléophile qu'un alcoolate car ce dernier possède un électron réactif supplémentaire.

Définition: Electrophilie

Un atome ou groupe d'atome est dit électrophile s'il peut facilement accepter des électrons afin de former une nouvelle liaison covalente.

Exemple

Les aldéhydes, cétones, esters et amides sont des électrophiles.

Propriété

L'atome ou le groupe d'atome sera d'autant plus électrophile qu'il peut facilement accepter des électrons.

Exemple

Par exemple le carbone d'une fonction cétone est moins électrophile que lorsque cette dernière est protonée sous la forme alkyloxonium.

Propriété

Dans des conditions cinétiques, le meilleur nucléophile réagira sur le meilleur électrophile.

Un autre effet qui joue sur la nucléophilie et sur l'électrophilie est l'encombrement. Plus le centre est encombré moins il sera nucléophile ou électrophile. On définit donc des classes de substrat pour les fonctions de type alcool, dérivé halogéné... :

Définitions: Classes de substrat

- Si l'atome portant la fonction est lié à une chaîne carbonée, on parle de fonction primaire.
- Si l'atome fonctionnel est lié à deux chaînes carbonées, on parle de fonction secondaire.
- Si l'atome fonctionnel est lié à trois chaînes carbonées, on parle de fonction tertiaire.

Notons que cette classification n'est valable que pour des chaînes alkyles, c'est-à-dire sans double liaison.

Exemple

Une amine primaire est toujours plus nucléophile qu'une amine secondaire et encore plus qu'une amine tertiaire.

On peut illustrer les différentes propositions précédentes à l'aide des résultats expérimentaux suivants. On rappelle que la nucléophilie et l'électrophilie sont des concepts cinétiques donc il convient d'étudier des constantes cinétiques. On obtient les résultats du tableau ci-après pour la réaction suivante :



Réactivité	Nucléophile	$\frac{k_{Nu}}{k_{MeOH}}$
Très bons	I^- , HS^- , RS^-	$>10^5$
Bons	Br^- , HO^- , RO^- , NC^- , N_3^-	10^4
Assez bons	Cl^- , NH_3	10^3
Médiocres	F^- , $RCOO^-$	$10^1 - 10^2$
Faibles	H_2O , ROH	1
Très faibles	$RCOOH$	10^{-2}

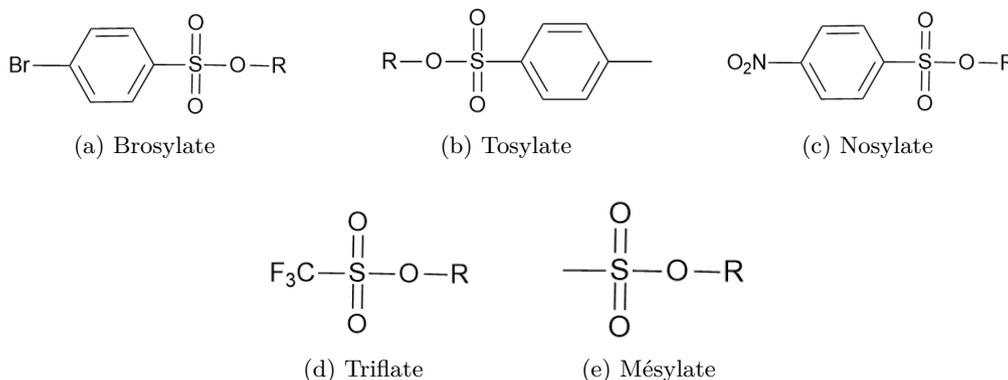
II.3 Nucléofugacité

Définition: Nucléofuge

Un atome ou groupe d'atome est dit nucléofuge s'il peut aisément quitter la molécule en emportant les deux électrons de la liaison qui le liait.

Exemple

Les halogènes et les alkyloxoniums ROH_2^+ sont de bons nucléofuges. On peut y ajouter les esters sulfoniques suivants :



Remarque

Un atome ou groupe d'atome est souvent à la fois basique au sens de Bronstéd et nucléophile. Cependant seule la nucléophilie est affectée par l'encombrement stérique. Une molécule très encombrée ne peut pas être nucléophile. Ainsi le butyllithium ($BuLi$) est beaucoup plus nucléophile que le tert-Butyllithium ($(CH_3)_3CLi$).

Propriété

Un groupe partant est d'autant meilleur que le groupe parti est stable.

Exemple

On compare la méthylamine $MeNH_2$ et l'ion méthylammonium $MeNH_3^+$. Les groupes partants respectifs sont NH_2^- et NH_3 . Or le groupe part NH_3 est plus stable que NH_2^- . Donc NH_3^+ est un meilleur groupe partant que NH_2 .

☞ Pour s'entraîner: Exercices 3 et 4

III Les étapes élémentaires possibles dans un mécanisme

L'écriture du mécanisme d'une réaction repose sur l'enchaînement d'étapes élémentaires choisies dans la liste suivante. Il faut donc bien connaître chacune de ces étapes.

III.1 Formalisme des étapes élémentaires

Propriété

Les étapes élémentaires sont *a priori* considérées comme réversibles donc elles sont écrites avec le symbole \rightleftharpoons et pas autre chose.

Remarque

Dans de rares cas où, pour une réelle raison précise (et connue), l'étape n'est pas réversible, on peut utiliser une flèche simple : \rightarrow .

Propriété

Les déplacements des électrons sont symbolisés par des flèches. Voici les règles à respecter :

- Le déplacement de deux électrons est indiqué par une flèche à double hameçon : \rightarrow
- Le déplacement d'un seul électron est indiqué par une flèche à simple hameçon : \rightarrow ou \rightarrow
- Une flèche part toujours d'un doublet électronique, liant ou non liant.
- Une flèche aboutit sur un atome pour créer une nouvelle liaison ou sur une liaison pour en augmenter la multiplicité.
- Toute destruction ou création de liaison doit être annoncée par une flèche.

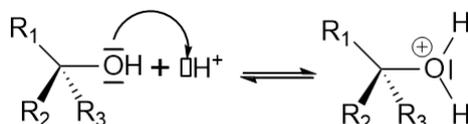
Remarque

Le doublet qui va réagir, et donc l'endroit d'où part la flèche, est porté par le nucléophile (ou la base). L'endroit où arrive la flèche est l'électrophile (ou l'acide). Pour comprendre une étape, il suffit alors de réfléchir en amont sur la réactivité des espèces.

III.2 Étapes acido-basiques

De la même manière que dans le chapitre des solutions aqueuses, les molécules organiques peuvent contenir des fonctions acido-basiques. Il s'agit d'un type particulier d'addition.

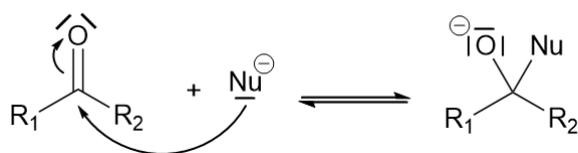
Mécanisme: Réaction acido-basique



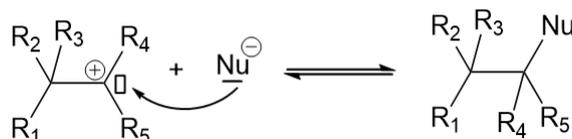
III.3 Addition nucléophile élémentaire

Il y a deux possibilités : sur une insaturation ou sur une lacune électronique.

Mécanisme: Addition élémentaire sur une insaturation



Mécanisme: Addition élémentaire sur une lacune électronique



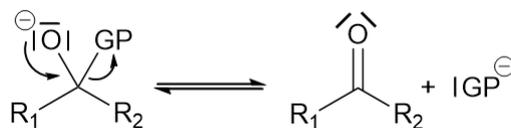
Remarque

C'est bien le nucléophile qui apporte les électrons et l'électrophile qui les reçoit.

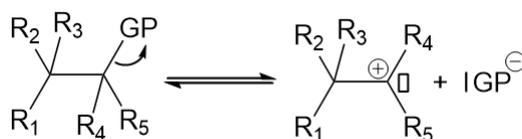
III.4 Elimination élémentaire

Il s'agit de l'étape inverse de l'addition. On retrouve les deux possibilités finales : avec insaturation ou avec lacune électronique.

Mécanisme: Elimination élémentaire et formation d'une insaturation



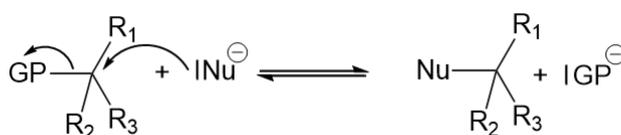
Mécanisme: Elimination élémentaire et formation d'une lacune électronique



III.5 Substitution nucléophile élémentaire

Il s'agit de faire les deux étapes précédentes en une.

Mécanisme: Substitution élémentaire



IV Écrire un mécanisme en chimie organique

IV.1 Généralités

Toute transformation chimique possède un mécanisme, même s'il n'est pas connu nécessairement. C'est dans ce mécanisme que réside un grand nombre d'informations sur la sélectivité, la cinétique, les moyens d'optimiser la réaction, la force motrice de la réaction, les catalyseurs etc... Les mécanismes sont constitués d'étapes élémentaires : réaction acido-basique, addition, élimination, substitution... C'est la connaissance de ces étapes élémentaires qui permet l'écriture des mécanismes. L'enchaînement des étapes de bases se fait toujours en respectant la réactivité des molécules mises en jeu, c'est pour cela qu'il est primordial de trouver cette réactivité avant même de dérouler le mécanisme.

Propriété

Toute étape élémentaire doit être équilibrée. En particulier, aucun doublet électronique ne doit apparaître ou disparaître. Ils se déplacent simplement.

IV.2 Trouver le mécanisme associé à un bilan

Méthode: Trouver un mécanisme réactionnel

Afin de trouver le mécanisme réactionnel, on suit la méthode :

- Etudier le bilan pour déterminer les liaisons créées ou rompues. Procéder par comparaison.
- Identifier la réactivité des réactifs et éventuellement du catalyseur.
- En déduire la première étape après analyse.
- Identifier la réactivité des espèces nouvelles.
- Recommencer les deux étapes précédentes.

Remarque

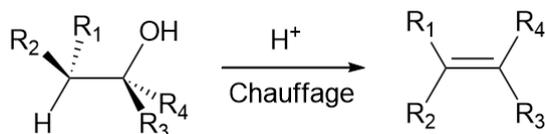
Dans un mécanisme, il est fréquent que l'étape 2, par exemple, génère la réactivité des molécules impliquées dans l'étape 3. Ainsi, il faut après chaque étape analyser à nouveau la réactivité des intermédiaires nouvellement créés.

✎ Pour s'entraîner: Exercice 5

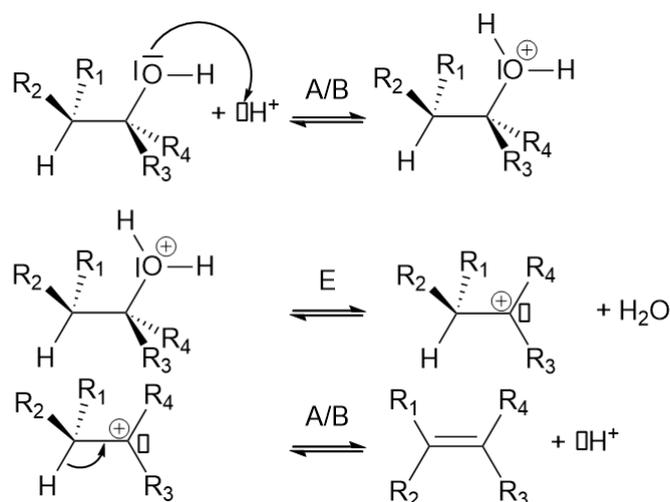
IV.3 La déshydratation des alcools comme exemple

Exemple

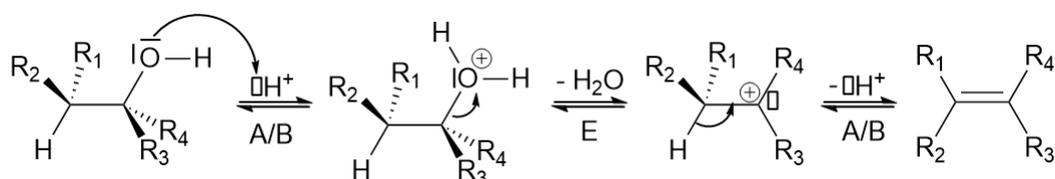
Le déshydratation des alcools possède le bilan suivant :



On constate la suppression d'une fonction alcool et la création d'une fonction alcène. Le tout se déroule en milieu acide. Le mécanisme fait réagir l'alcool d'abord en tant que base, puis en tant que nucléofuge. L'alcane formé réagit alors en tant qu'acide grâce à la formation de la double liaison C=C. C'est donc un mécanisme en trois étapes avec une étape acido-basique (A/B), une élimination (E) et une deuxième étape acido-basique (A/B). Le mécanisme est le suivant :



On simplifie souvent l'écriture d'un mécanisme afin d'éviter la réécriture de molécules. On a par exemple le même mécanisme en version simplifiée :



Propriété

Dans un mécanisme en version simplifiée, toutes les étapes sont équilibrées, au besoin en indiquant un réactif entrant (avec un +) ou un produit sortant (avec un -) au dessus de la double flèche.

V Les interactions entre les différentes fonctions

V.1 Principe

Propriété

De par une proximité, deux fonctions dans une même molécule peuvent changer leurs propriétés respectives, en les exacerbant ou les inhibant. Cela influe donc directement sur la nucléophilie ou l'électrophilie des différentes fonctions en interaction.

V.2 Les effets inductifs

Propriété: Effet inductif

Un effet inductif est un effet à courte portée, soit une ou deux liaisons. Il repose sur la différence d'électronégativité entre deux atomes adjacents.

On parle d'effet inductif attracteur $-I$ de l'atome le plus électronégatif sur le moins électronégatif ou encore d'effet inductif donneur $+I$ du plus électropositif vers le plus électronégatif, selon le point de vue adopté. On peut ainsi comprendre si un atome ou un groupe d'atome est appauvri ou enrichi en électron. Un effet inductif a donc un effet direct sur la nucléophilie ou l'électrophilie.

Exemple

Les halogènes exercent toujours de forts effets inductifs attracteurs -I.

V.3 Les effets mésomères**Propriété: Effet mésomère**

Lorsqu'une fonction chimique est comprise dans un système conjugué ou a proximité directe, ses propriétés peuvent être modifiées.

Selon si la fonction chimique reçoit des électrons du système conjugué ou en donne, on parle d'effet mésomère attracteur +M ou donneur -M. C'est l'ensemble du système conjugué qui est mis à contribution, quelque soit sa taille.

Propriété

Les effets mésomères l'emportent toujours sur les effets inductifs.

Remarque

Les halogènes ne participent jamais à la mésomérie même lorsque cela semble possible. Ainsi, leur effet inductif est toujours plus fort.

Exemple

Un phénolate est toujours moins nucléophile qu'un alcoolate. En effet, l'oxygène a un effet +M sur le cycle du fait de la conjugaison. Il est donc appauvri en électrons ce qui diminue sa nucléophilie.

V.4 Application à l'acido-basicité**Définition: H acide**

On appelle H acide un atome d'hydrogène facilement déprotonable. Un H est d'autant plus acide que la base conjuguée formée lors de son départ est stable.

On rappelle que la stabilisation d'une charge se fait par effet mésomère en priorité (si possible) puis par effet inductif.

Exemples

- Les phénols sont plus acides que les alcools (pKa de 10 contre 18).
- L'acide trichloroéthanoïque est plus acide que l'acide éthanoïque (pKa de 0,3 contre 4,8). De même, l'acide trifluorométhylesulfonique F_3CSOOH est plus acide que l'acide méthylsulfonique H_3CSOOH . Leurs pKa respectifs sont -13,7 vs -1,9. Cela est lié aux effets inductifs attracteurs des fluors qui stabilisent la charge - du trifluorosulfonate, base conjuguée du 1er acide.

Exemple

R-Phénol	H	Me	OMe	NH ₂	Cl	Br	NO ₂
pKa	10	10,3	10,2	10,5	9,4	9,3	7,2

On se référera au tableau des pKa des fonctions organiques usuelles pour classer les caractères acides et basiques des fonctions. On y observe des pKa extrêmement différents. On notera que ces pKa sont des

ordres de grandeurs uniquement. En effet, pour permettre la mesure ils ont été mesurés dans un solvant différent que l'eau puis ont été rapporté à l'eau. Les calculs utilisés ont donc de nombreux biais.

Conclusion

La chimie organique repose sur un certain nombre de concepts qu'il faut bien comprendre. Ensuite, il suffit de comprendre la réactivité des composés mis en jeu, en prenant éventuellement en compte les effets inductifs et mésomères, afin de prévoir les différentes réactions possibles. En 1ere année, tous les mécanismes sont construits avec les étapes de ce chapitre. Il faut donc bien maîtriser les étapes de base pour faciliter la compréhension et l'anticipation sur les mécanismes plus compliqués à venir. La maîtrise des formes de Lewis est impérative afin de détecter ses erreurs et de pouvoir proposer des flèches réactionnelles cohérentes. En chimie organique, vous avez deux choix : par coeur ou la compréhension. Tout repose sur la compréhension de ce chapitre.