

**Transformation en chimie organique****Compétences**

- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits
- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie)
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

**Plan****1- Les modifications visées par le chimiste**

- 1.1- Modification de la chaîne carbonée
- 1.2- Modification de groupe caractéristique

**2- Des catégories de réaction**

- 2.1- Substitution
- 2.2- Addition
- 2.3- Élimination

**3- Aspects microscopiques**

- 3.1- Polarisation d'une liaison
- 3.2- Site donneur ou accepteur de doublet d'électrons
- 3.3- Étude de quelques mécanismes réactionnels

# 1- Les modifications visées par le chimiste

## 1.1- Modification de la chaîne carbonée

### 1.1.1- fragmentation d'une chaîne carbonée

#### a) le craquage catalytique

L'opération dite de **craquage catalytique** permet de casser à l'aide d'un catalyseur les grosses molécules d'hydrocarbures. On obtient des molécules plus petites, généralement des alcanes et des alcènes

Cette réaction fut brevetée par **Eugène Houdry** en 1928. Elle s'effectue à 500°C à pression atmosphérique. Des **catalyseurs** à base de **platine-molybdène** sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de craquage. Les produits obtenus sont donc des molécules plus légères telles que :

- des gaz de chauffe ;
- de la matière première, par exemple l'éthylène ;
- des essences. Cependant ces essences distillées ne sont pas utilisables dans les moteurs sans **reformage catalytique** préalable.

**Exemple:** écrire la réaction de craquage de l'hexane en propane et propène:

#### b) le vapocraquage

**Le vapocraquage** est un craquage permettant d'obtenir des alcènes en présence de vapeur d'eau.

Cette réaction est effectuée à 800 °C, à pression atmosphérique.

Intérêt : Ces alcènes sont principalement à la base de l'industrie des **matières plastiques** (**polyéthylène**, **polypropylène**, etc.).

**Exemple:** écrire la réaction de vapocraquage du butane en éthène et dihydrogène en formule topologique.

### 1.1.2- modification de la structure de la chaîne carbonée

**Le reformage catalytique** permet de modifier la structure d'une chaîne carbonée. Cette réaction s'effectue à température et pression élevées.

Intérêt : Les essences produites par craquage catalytique ne sont pas utilisables dans les moteurs sans **reformage catalytique** préalable. Le reformage permet d'obtenir des dérivés benzéniques et du dihydrogène.

Exemples de reformage :

- l'isomérisation permet de transformer un alcane à chaîne linéaire en son isomère de constitution ramifiée.

Écrire la réaction d'isomérisation de l'octane (**indice IO** = 0) en 2,2,4-triméthylpentane (indice IO = 100) en formule topologique.

*Remarque : L'indice d'octane est un nombre qui exprime la résistance d'un carburant utilisé dans un moteur à allumage commandé à l'auto-allumage (allumage sans intervention de la bougie). Par définition, il correspond au pourcentage d'iso-octane contenu dans un mélange d'iso-octane et d'heptane mesuré*

- la cyclisation permet d'obtenir des cyclanes souvent ramifiés et du dihydrogène.

Écrire la réaction de cyclisation de l'hexane (IO = 0) en méthylcyclopentane ( IO =81).

- la déshydrocyclisation permet d'obtenir des dérivés benzéniques et du dihydrogène.

Écrire la réaction de déshydrocyclisation de l'hexane en benzène (IO = 107).

### 1.1.3- allongement de la chaîne carbonée

2 types de réaction:

- **l'alkylation** qui consiste à allonger la chaîne d'un alcane en le faisant réagir avec un alcène

Intérêt? Produire des espèces chimiques à fort indice d'octane.

**Exemple** : Écrire en formule topologique la réaction entre le méthylpropène et le méthylpropane qui donne du 2,2,4-triméthylpentane

- la **polymérisation** par polyaddition (ajout de plusieurs molécules généralement identiques) permet de rallonger la chaîne carbonée. Elle conduit à une macromolécule appelée **polymère** composé à partir de n molécules appelées **monomères**.

**Exemple:** Ecrire la réaction de polymérisation de n molécules de monomère éthène.

## 1.2- Modification de groupe caractéristique

Nous avons vu précédemment des modifications possibles de la chaîne carbonée. Une réaction chimique peut également modifier le groupe caractéristique de l'espèce chimique. Voici les quelques groupes caractéristiques que vous devez connaître.

Rappel:

fonction	groupe caractéristique	fonction	groupe caractéristique
acide carboxylique	Groupe .....	alcène	alcène
alcool	groupe .....	Ester	ester
aldéhyde	groupe .....	Amine	amine
cétone	groupe .....	Amide	amide

**Exemple:** écrire la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque sous l'action du dioxygène:

Le groupe caractéristique ..... est transformé en groupe caractéristique .....

## 2- Des catégories de réaction

### 2.1- Substitution

Une **substitution** est une réaction au cours de laquelle un atome ou groupe d'atomes est **remplacé** par un autre atome ou groupe d'atomes.

**Exemple:** Ecrire la réaction de substitution entre les ions hydroxyde et le chloropropane qui donne du propan-1-ol et un ion chlorure



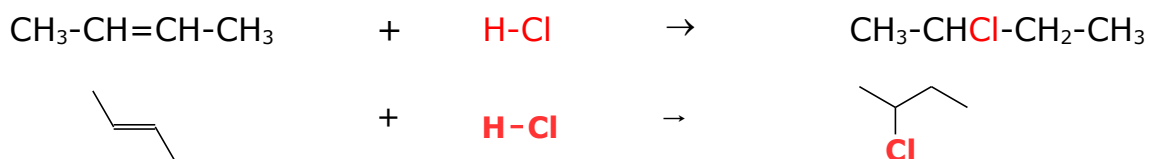
**Applications :** écrire les réactions et identifier les atomes (ou groupe d'atomes) substitués

- 1) 2-chloropropane + ion hydroxyde  $\rightarrow$  propan-2-ol +  $\text{Cl}^-$
- 2) propan-2-ol +  $\text{NH}_3 \rightarrow$  propan-2-amine +  $\text{H}_2\text{O}$
- 3) 1-bromopropane +  $\text{CN}^- \rightarrow \text{Br}^- +$
- 4) ethanol + chlorure d'hydrogène  $\rightarrow$  chloroéthane +  $\text{H}_2\text{O}$

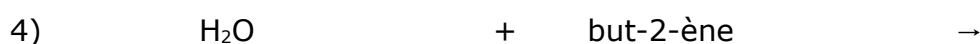
### 2.2- Addition

Dans une **réaction d'addition**, un atome (ou un groupe d'atome) vient se **fixer** sur des atomes initialement liés par une **double ou une triple liaison** (dans le cadre du programme de TS).

**Exemple:** écrire la réaction d'addition du chlorure d'hydrogène sur le but-2-ène avec formation du 2-chlorobutane.



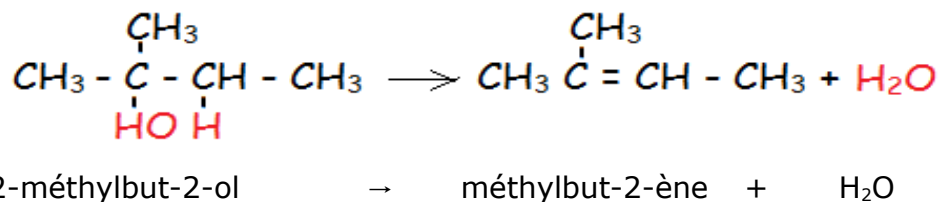
**Applications** Écrire les formules topologiques et compléter les équations



### 2.3- Elimination

Dans le cadre de la TS, une réaction d'**élimination** est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux atomes ou **groupes d'atomes** voisins sont **retirés** d'une molécule. Entre les 2 atomes porteurs de ces groupes d'atomes se forme une **double** ou une **triple liaison**.

**Exemple:** écrire la réaction d'élimination du 2-méthylbutan-2-ol qui donne du méthylbut-2-ène et de l'eau.



#### Applications

1) déshydratation du 3-méthylpentan-2-ol

2) déshydratation du propan-2-ol

3) Elimination sur 2-chloropropane



# 3- Aspects microscopiques

**Introduction:** pour comprendre les différents types de réaction (élimination, substitution, addition), le chimiste organicien décompose les bilans macroscopiques en différentes étapes. Chaque étape décrit le déplacement des électrons et des atomes provoquant la formation ou la rupture des liaisons covalentes, qui donnent naissance aux produits de la réaction. L'ensemble de ces étapes microscopiques s'appelle un **mécanisme réactionnel**.

## 3.1- Polarisation d'une liaison

### 3.1.1- électronégativité d'un élément chimique

Dans les solides moléculaires, les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Lorsque les deux atomes sont identiques, la paire d'électrons formant la liaison est répartie de manière symétrique entre les deux atomes. Cependant, certains atomes ont plus ou moins tendance à attirer les électrons de la liaison covalente à eux : **on dit que ces atomes sont plus électronégatifs**.

**L'électronégativité** est une grandeur relative qui traduit **l'aptitude d'un atome A à attirer les électrons** de la liaison covalente le liant à un atome B.

L'échelle d'électronégativité la plus employée est celle de [Pauling](#). Cliquer sur [l'animation suivante](#) et déterminer comment varie l'électronégativité d'un élément chimique en fonction de sa place dans le tableau périodique.

**L'électronégativité** d'un élément chimique dans la classification périodique varie de la manière suivante:

- sur une ligne, de gauche à droite, l'électronégativité augmente.
- sur une colonne l'électronégativité diminue de haut en bas

Tableau d'électronégativité (source Wikipédia)

H 2,2																		He
Li 0,98	Be 1,57										B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98			Ne
Na 0,93	Mg 1,31										Al 1,61	Si 1,9	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16			Ar
K 0,82	Ca 1	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,9	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96		Kr
Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 2,1	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66		Xe 2,6
Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2	At 2,2		Rn
Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus		Uuo

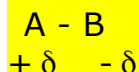
**Exemple:** sur l'échelle de Pauling, le fluor (F), l'élément le plus électronégatif, a une électronégativité de 4. Le Francium (Fr), l'élément le moins électronégatif, a une électronégativité de 0,7

### 3.1.2- polarisation d'une liaison

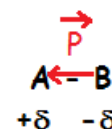
Soit 2 atomes A et B, liés par une liaison covalente, tel que l'électronégativité de A soit inférieure à celle de B. Le doublet d'électron n'est pas localisé entre les deux atomes mais il est plus fortement attiré par l'atome de plus forte électronégativité, l'atome B!

On attribue à l'atome B une charge partielle négative  $\delta^-$  (en coulomb symbole C) et à l'atome A une charge partielle positive  $\delta^+$  opposée à  $\delta^-$  mais de valeur absolue égale:  $\delta^+ = -\delta^-$

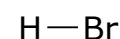
La liaison covalente est alors **appelée liaison covalente polarisée**. Elle est notée:



**Remarque :** 2 charges électriques, égales en valeur absolue et de signes opposés, constituent un **dipôle électrique caractérisé par un moment dipolaire**  $\vec{p}$ . Le moment dipolaire a pour direction la droite passant par les centres des atomes. Il est orienté de la charge partielle négative vers la charge partielle positive.



**Exemple:** A l'aide du tableau périodique dessiner la molécule de bromure d'hydrogène HBr et la position des charges partielles. Dessiner également le moment dipolaire  $\vec{p}$ .



Ex n°5 p313

### 3.2- Site donneur ou accepteur de doublet d'électrons

#### 3.2.1- représentation de Lewis d'une molécule

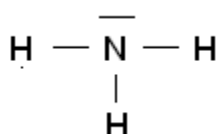
Au sein de la molécule on distingue 2 types de doublet d'électrons:

- **le doublet liant** constitué de deux électrons mis en commun dans une liaison covalente.

- **le doublet non liant** formé de deux électrons de la couche externe des atomes. Les doublets non liants ne participent pas aux liaisons entre atomes.

La représentation de Lewis permet de représenter les doublets liants et non liants d'une molécule. Les doublets liants se représentent par un trait entre les symboles des atomes et les doublets non liants se représentent par un trait à côté du symbole de cet atome.

**Exemple :** la molécule d'ammoniaque de formule brute  $\text{NH}_3$  a pour représentation de Lewis :



Elle comporte 3 liaisons covalentes, donc 3 doublets liants et un doublet non liant sur l'atome d'azote. Chaque atome d'hydrogène possède 2 électrons ; la règle du duet est respectée

L'atome d'azote possède 3 doublets liants et un doublet non liant, il possède donc 8 électrons ; la règle de l'octet est respectée.

### 3.2.2- Comment établir la représentation de Lewis d'une molécule ?

Méthode :	Exemple
1) Ecrire le nom et la formule brute de la molécule.	Dioxyde de carbone : CO <sub>2</sub>
2) Ecrire la configuration électronique de chaque atome.	${}_6\text{C} : (\text{K})^2 (\text{L})^4$ ${}_8\text{O} : (\text{K})^2 (\text{L})^6$
3) En déduire le nombre $n_e$ d'électrons sur la couche externe des atomes mis en jeu.	$n_e (\text{C}) = 4$ $n_e (\text{O}) = 6$
4) En déduire le nombre $n_l$ de liaisons covalentes que doit établir l'atome pour acquérir une structure en octet ou en duet.	$n_l (\text{C}) = 8 - 4 = 4$ $n_l (\text{O}) = 8 - 6 = 2$
5) Calculer le nombre total $n_t$ d'électrons externes de la molécule. En déduire le nombre $n_d$ de doublets externes.	$n_t = (1 \times 4) + (2 \times 6) = 16$ $n_d = 16 / 2 = 8$
6) Répartir les doublets de la molécule en doublets liants et non liants en respectant les règles du duet et de l'octet.	Représentation de Lewis de la molécule CO <sub>2</sub>  $\langle \text{O} = \text{C} = \text{O} \rangle$

### 3.2.3- site donneur de doublet d'électrons (nucléophile)

**Un site donneur de doublet d'électrons** est un lieu d'une espèce chimique présentant un **excès de charges négatives**.

Exemple de sites donneurs:

- un atome présentant une charge partielle négative
- une liaison multiple (double, triple ..)
- un anion



**Exemple:** donner la structure de Lewis de l'ion hydroxyde, de la molécule d'eau et de l'éthène et indiquer les sites donneur de doublet d'électrons.





### 3.2.4- site accepteur de doublet d'électrons (électrophile)

**Un site accepteur de doublet d'électrons** est un lieu d'une espèce chimique présentant un **défaut de charges négatives**.

Exemple de sites accepteurs:

- un atome présentant une charge partielle positive
- un cation



**Exemple:** donner la structure de Lewis de la molécule d'acide éthanoïque et du cation ammonium  $\text{NH}_4^+$  et indiquer les sites accepteurs de doublet d'électrons.



Ex n°9 p313

## 3.3- Étude de quelques mécanismes réactionnels

### 3.3.1- Alkylation des amines

Au cours d'une étape d'un mécanisme réactionnel les mouvements des doublets d'électrons traduisent la formation et la rupture de liaisons chimiques. Ces mouvements sont représentés par des flèches reliant le site donneur d'électrons vers le site accepteur.

Ecrire la réaction entre la N,N-diéthylethylamine et le chlorométhane qui donne un ion chlorure et un cation  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{CH}_3$

#### **Explication du mécanisme réactionnel:**

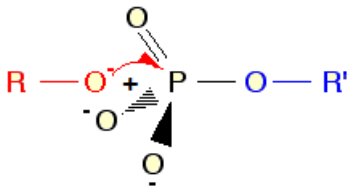
L'atome d'azote possède un site donneur d'électrons du fait de son doublet non liant. Le carbone est moins électronégatif que l'atome de chlore auquel il est lié. Par conséquent il constitue un site accepteur de doublet d'électrons. La réaction qui se produit résulte de l'interaction entre le site donneur et accepteur d'électrons. On représente une flèche orientée du doublet non liant vers le site accepteur. Cette flèche permet de comprendre la formation de la liaison covalente entre l'atome d'azote et le groupement méthyle. Le chlore s'approprie le doublet d'électron et se transforme en ion chlorure.

Ecrire la réaction en utilisant la représentation de Lewis des molécules et la flèche représentative de l'interaction entre le site donneur et accepteur.

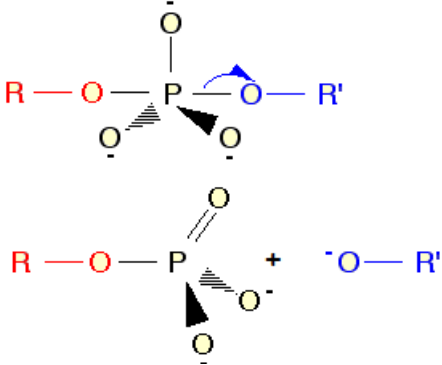
### 3.3.2- mécanisme réactionnel de substitution

Sur l'animation suivante [mécanisme de substitution](#). Quel est le site accepteur quel est le site donneur? Pourquoi appelle-t-on ce type de réaction une substitution?

#### Étape 1



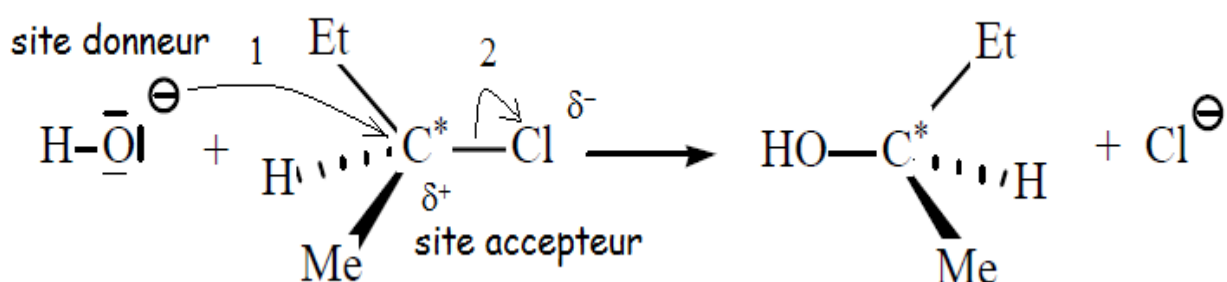
#### Étape 2



L'oxygène de l'ion éthanoate est un site donneur d'électrons. Le phosphore P est un site accepteur car il est moins électronégatif que les atomes d'oxygène auquel il est lié. Il porte donc une charge partielle  $\delta^+$ . Une simple liaison va s'établir P et O. Dans une seconde étape le groupement -OR' va arracher le doublet d'électron qui le lie au phosphore. C'est une réaction de substitution au cours de laquelle le groupe RO<sup>-</sup> se substitue au groupe -OR'.

### 3.3.3- Définition du mécanisme réactionnel

Une réaction chimique peut se décomposer, à l'échelle microscopique, en plusieurs réactions chimiques. L'ensemble de ces réactions est appelé le mécanisme réactionnel. A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons. Un mouvement de doublet d'électrons est représenté par une **flèche courbe** reliant le **site donneur** d'électrons vers le **site accepteur**.



Ex n°12-13 p313  
ex n°19 p316