

Transformations en chimie organique

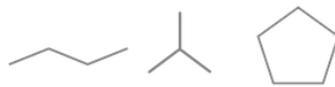
A. Aspect macroscopique des réactions de chimie organique

1. Modification de chaîne

a. Les différents types de chaîne carbonée (Rappel)

Une chaîne carbonée peut être :

- linéaire, ramifiée ou cyclique :



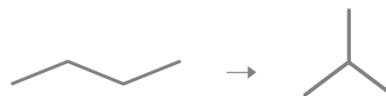
- saturée ou insaturée :



b. Modification de la structure de la chaîne carbonée

Pour modifier la structure de la chaîne carbonée en conservant le nombre d'atomes de carbone dans la molécule, on effectue un **reformage**. Ces réactions se produisent à haute température et haute pression en présence de catalyseurs.

L'**isomérisation** permet de transformer des alcanes linéaires en leurs isomères ramifiés :



La **déshydrogénation** permet de passer d'un alcane à un alcène :



La **cyclisation** permet de passer d'un alcane linéaire à un alcane cyclique :



c. Raccourcissement de la chaîne carbonée

Le **craquage** permet de fragmenter les molécules d'hydrocarbures. On passe ainsi d'un alcane de grande taille à un alcane plus petit et à un alcène pour équilibrer le nombre d'atomes de carbone.

Par exemple, dans l'industrie on réalise le craquage de l'hexane à 500°C en présence d'un catalyseur :

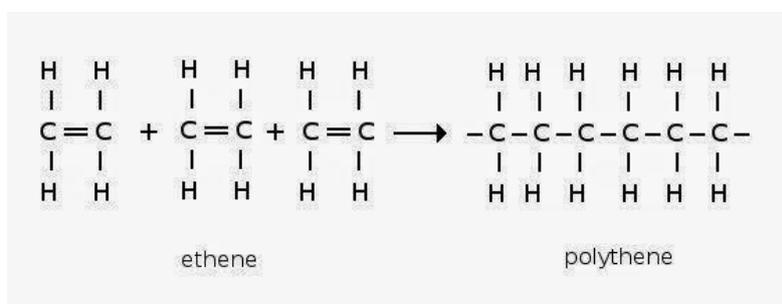


Le **vapocraquage**, réalisé autour de 800°C, avec une pression voisine de la pression atmosphérique et en présence de vapeur d'eau permet de favoriser la transformation des alcanes en alcènes.

d. Allongement de la chaîne carbonée

La polymérisation par polyaddition permet de rallonger la chaîne carbonée d'un composé organique possédant une double liaison carbone-carbone. On obtient alors une macromolécule.

Par exemple, la polyaddition de molécules d'éthène (ou éthylène) conduit au polymère, le polyéthylène :



2. Modification de groupe caractéristique

a. Les différents groupes caractéristiques (rappels)

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique	$-\text{O}-\text{H}$ Hydroxyle	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$ Carbonyle	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{matrix}$ Carbonyle	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{matrix}$ Carboxyle	>C=C< Alcène	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{C} \end{matrix}$ Ester	$-\text{N}<$ Amine	$\begin{matrix} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{N}- \\ \end{matrix}$ Amide

On a vu en classe de 1^{ère} que des réactions chimiques permettent de passer d'une fonction chimique à une autre en modifiant les groupes caractéristiques.

Par exemple, l'oxydation ménagée d'un alcool primaire donne un aldéhyde si l'oxydant est en défaut. S'il est en excès, l'aldéhyde est oxydé en acide carboxylique.

D'autre part, l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire donne une cétone.

b. Les grandes catégories de réactions en chimie organique

- Réaction de **substitution**

Un atome ou groupe d'atomes lié simplement à un atome de carbone est remplacé par un autre.

Exemple : hydrolyse de l'iodométhane.



- Réaction d'**addition**

Une fonction avec une double liaison se transforme en fonction à liaison simple. On passe d'un réactif avec une liaison double à un produit avec des liaisons simples.

Exemple : hydratation de l'éthène.



- Réaction d'**élimination**

Une liaison simple se transforme en liaison double. On passe d'une molécule avec des liaisons simples à deux molécules, une avec une liaison double et une éliminée.

Exemple : déshydratation de l'éthanol.



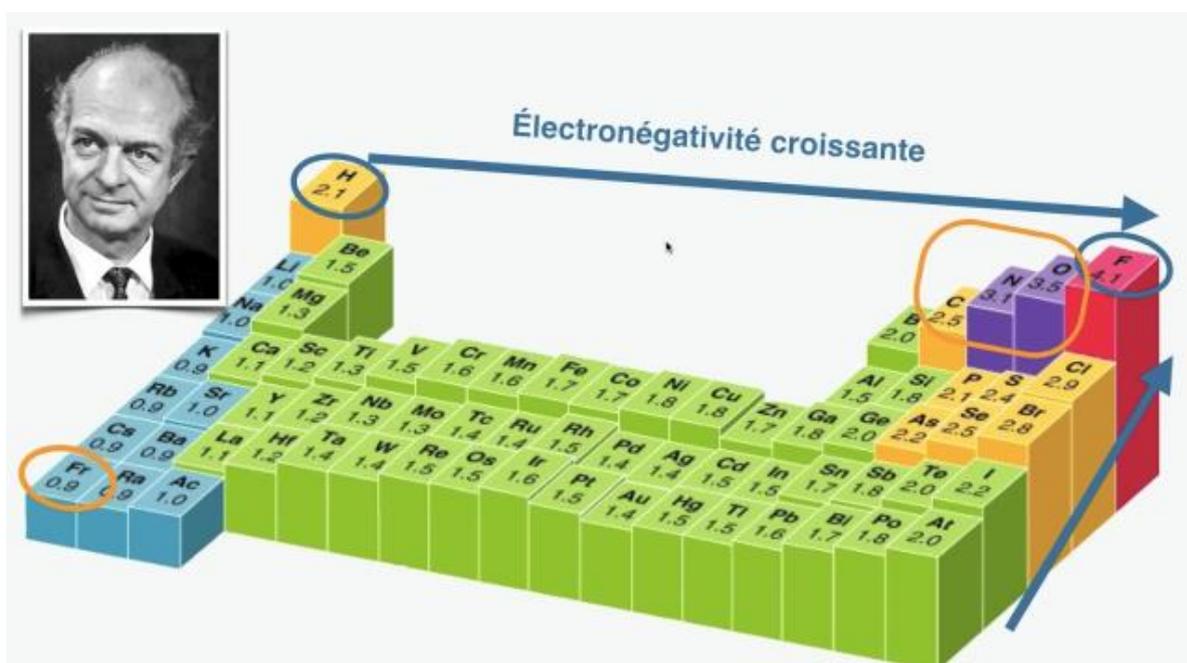
B. Aspect microscopique des réactions de chimie organique

1. Electronégativité et polarisation de liaison

a. Electronégativité

L'électronégativité est une grandeur sans dimension qui traduit la tendance d'un atome à attirer à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé.

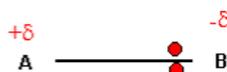
On utilise souvent l'échelle d'électronégativité de Pauling. L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut dans la classification périodique.



b. Polarisation d'une liaison

La liaison entre deux atomes A et B est polarisée si les électronégativités de ces deux atomes sont différentes.

On attribue la charge partielle δ^- à l'atome le plus électronégatif et la charge partielle δ^+ à l'atome le moins électronégatif.



Plus la différence d'électronégativité est importante, plus la liaison est polarisée et plus les charges partielles portées par les atomes liés sont élevées.

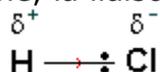
Remarque

Les électronégativités des atomes de carbone et d'hydrogène sont voisines, on considère que la liaison C-H n'est pas polarisée.

Exemples

Dans la molécule de diiode I_2 , les deux atomes sont identiques, la liaison n'est pas polarisée.

Dans la molécule de chlorure d'hydrogène HCl, le chlore a une électronégativité bien plus importante que l'hydrogène, la liaison est alors polarisée :



2. Sites donneurs et accepteurs d'électrons

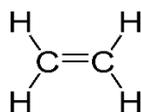
a. Site donneur d'électrons

Un site donneur de doublet d'électrons (site nucléophile), site de forte densité électronique, peut être localisé sur un atome porteur de doublet non liant ou porteur d'une charge électrique négative. Une liaison multiple constitue également un site donneur de doublet d'électrons.

Exemples

L'ion hydroxyde $H-O^-$ possède un site donneur de doublet d'électrons sur l'atome d'oxygène. Il s'agit d'un des trois doublets non liants.

L'éthène possède un site donneur de doublet d'électrons localisé entre les deux atomes de carbone.



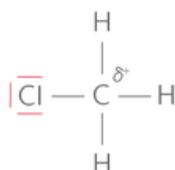
b. Site accepteur d'électrons

Un site accepteur de doublet d'électrons (site électrophile), site de faible densité électronique, peut être localisé sur un atome possédant une charge entière positive ou sur l'atome d'une liaison polarisée possédant une charge partielle positive δ^+ .

Exemples

L'ion H^+ est un site accepteur de doublet d'électrons.

Le carbone au centre du chlorométhane constitue un site accepteur de doublet d'électrons.

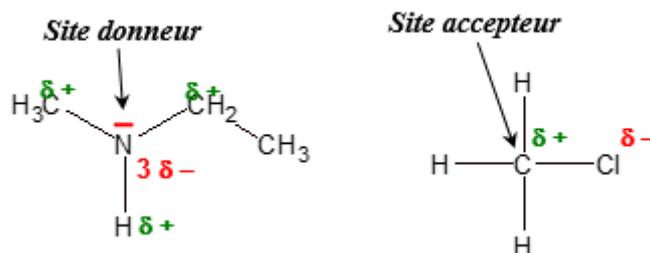


c. Mécanisme d'une réaction

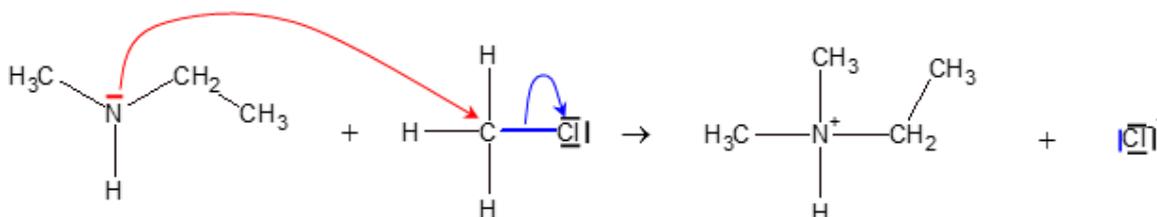
A l'échelle microscopique, la formation des produits peut nécessiter plusieurs réactions intermédiaires. Ces étapes sont décrites par un mécanisme réactionnel qui traduit l'ordre dans lequel se font les liaisons et les ruptures.

Le mouvement d'un doublet d'électrons est représenté par une flèche courbe. Elle part d'un doublet d'électrons d'un site donneur et pointe vers un site accepteur de doublet d'électrons.

Exemple



Ainsi, on observe la réaction suivante :



Lors d'une rupture de liaison covalente, les électrons de la liaison rompue vont vers l'atome le plus électronégatif.