



## Chapitre 12 : Quelles sont les principales modifications de structures réalisées en chimie organique ?

Pour fabriquer une grande partie des matériaux qui nous entourent, les carburants, les médicaments, etc., l'industrie chimique doit modifier les structures des espèces chimiques dont elle dispose en modifiant leur chaîne carbonée ou leurs groupes caractéristiques.

### I. Etude des modifications de structure au niveau macroscopique.

#### 1. Modification de chaîne.

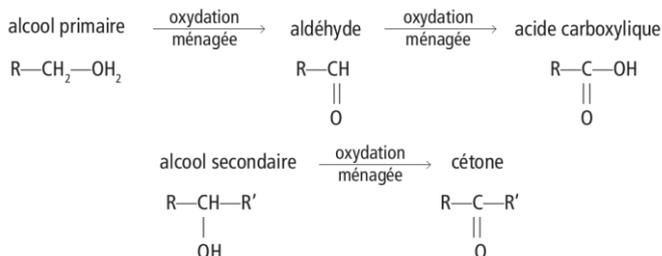
On modifie la chaîne carbonée :

- En gardant le même nombre d'atome de carbone, notamment le reformage utilisé dans l'industrie pétrolière permet d'obtenir un indice d'octane plus élevé (isomérisation / cyclisation / déshydrogénation).
- En diminuant le nombre d'atomes : le craquage permet de couper des molécules pour en former des plus petites, par craquage catalytique, ou par vapocraquage.
- En allongeant la chaîne carbonée, par exemple en réalisant une polyaddition, comme la polymérisation qui permet de répéter plusieurs fois un même motif

#### 2. Les modifications de groupes caractéristiques.

- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcools, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.

Les molécules organiques peuvent subir des modifications des groupes caractéristiques.



Rappel :

Fonction	alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	amine	amide
Groupe caractéristique	—OH	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\   \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\   \\ \text{O—} \end{array}$	—NH <sub>2</sub> ou —NH—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\   \\ \text{NH—} \end{array}$
Nom du groupe	hydroxyle	carbonyle	carbonyle	carboxyle	ester	amine	amide

Exemples / conclusions :

Équation de réaction	Commentaire	Modification de structure
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	La chaîne carbonée se raccourcit (craquage)	Chaîne
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_3$	Du groupe OH au groupe C=O	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	Du groupe Cl au groupe OH	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$	Du groupe C=C au groupe OH	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	Du groupe Br au groupe C=C	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(Cl)-CH}_3$	Du groupe C=C au groupe Cl	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Formation d'un groupe C=C	Groupe caractéristique
$\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$	Du groupe COOH au groupe COOC	Groupe caractéristique



## II. Les types de réactions

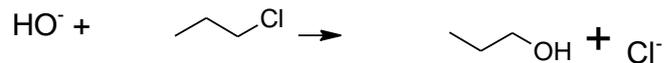
- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits

Type de réaction	Equation	Changement
substitution	$A-B + C \rightarrow A-C + B$	Remplacement d'un atome par un autre
addition	$B = C + A-D \rightarrow A-B-C-D$	Addition sur double ou triple liaison
élimination	$A-B-C-D \rightarrow B = C + A-D$	Création d'une liaison multiple par exemple

### 1. Réaction de 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'atome.

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



Exemple 2 : nitration du benzène.



### 2. Réaction d'addition

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

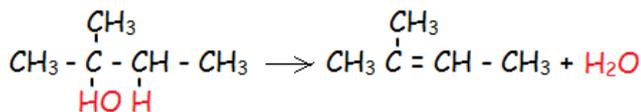
**Exemple:** la réaction d'addition du chlorure d'hydrogène sur le but-2-ène avec formation du 2-chlorobutane.



### 3. Réaction d'élimination

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



Exemple : déshydratation d'un alcool.



Exemples / conclusion :

Équation de réaction	Commentaire	Catégorie de réaction
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	La molécule a perdu des atomes ( $(\text{CH}_2)_3$ )	élimination
$\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_2\text{-CH}_3$	La molécule a perdu des atomes (1H d'1C, et 1H du OH)	élimination
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	La molécule remplace Cl par OH	substitution
$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)(OH)-CH}_3$	La molécule a gagné des atomes (H,OH)	addition
$\text{CH}_3\text{-CH(Br)-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$	La molécule a perdu des atomes (Br,H)	élimination
$\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(Cl)-CH}_3$	La molécule a gagné des atomes (H,Cl)	addition
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	La molécule a perdu des atomes (H,H)	élimination
$\text{CH}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3$	La molécule remplace OH par OCH <sub>3</sub>	substitution



### III. Etude des modifications de structure au niveau microscopique.

#### 1. Echelle d'électronégativité et polarité des liaisons

- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).

On rappelle qu'une molécule est un assemblage d'atomes liés par des liaisons covalentes. Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons, chacun apportant un électron.

En général, l'un des atomes de la liaison covalente attire plus fortement à lui que l'autre les électrons de la liaison. On dit qu'il est plus électronégatif.

On attribue une charge partielle négative  $\delta^-$  à l'atome le plus électronégatif et une charge partielle  $\delta^+$  à l'atome le moins électronégatif.

Par exemple, si l'atome A est plus électronégatif que l'atome B, on écrit :  $A \overset{\delta^-}{\text{---}} \overset{\delta^+}{B}$

On dit que la liaison A — B est polarisée.

L'électronégativité évolue dans le tableau périodique. Elle augmente de bas en haut et de gauche à droite.

Le fluor est donc l'élément le plus électronégatif, le césium le moins électronégatif (On ne prend pas en compte les gaz nobles situés dans la dernière colonne).

H																	He
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

#### 2. Sites donneurs ou accepteurs d'électrons.

- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

**Un site donneur d'électrons est un atome riche en électrons. Il peut s'agir d'un atome porteur d'une charge partielle négative  $\delta^-$  ou d'un atome possédant un ou plusieurs doublets non liants.**

**Un site accepteur d'électrons est un atome pauvre en électrons. Il est caractérisé par sa capacité à former une liaison avec un site donneur d'électrons**

#### 3. Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?

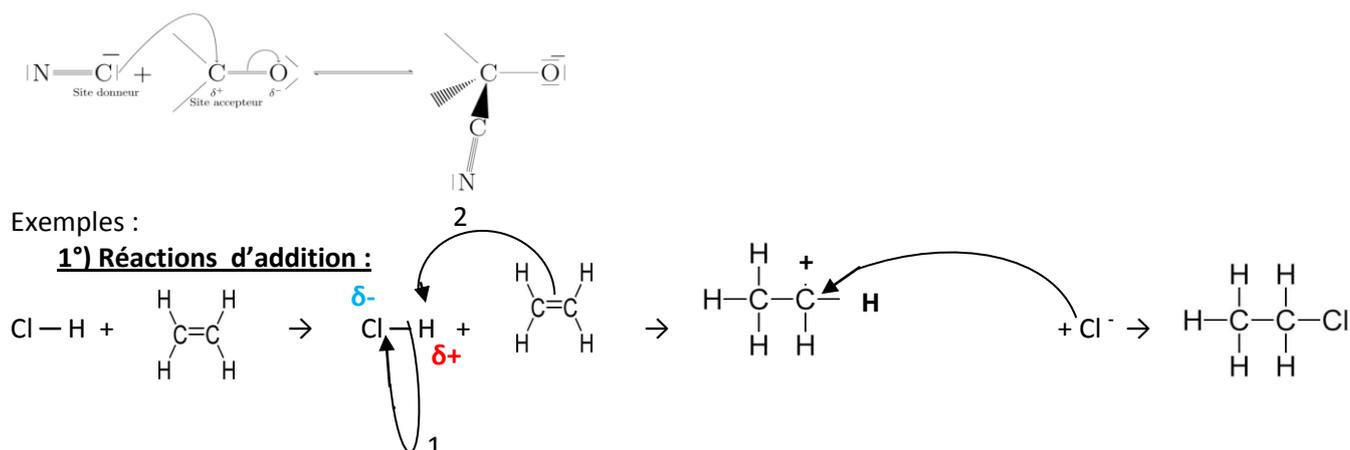
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

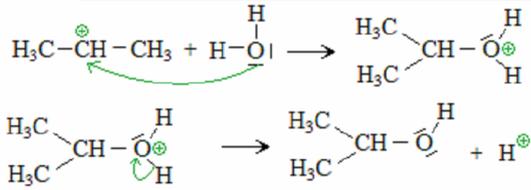
Le mécanisme réactionnel décrit, étape par étape, comment l'espèce organique de départ (le substrat) est transformée en le ou les produits de la réaction, sous l'action d'un réactif (dit nucléophile ou électrophile).

Le mécanisme d'une réaction montre comment les électrons, symbolisés par une flèche se déplacent (emportant les atomes auxquels ils sont liés) pour apporter une explication au déroulement de la réaction, c'est-à-dire aux liaisons qui se forment et aux liaisons qui se rompent.

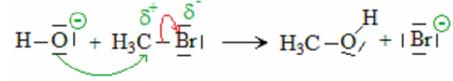
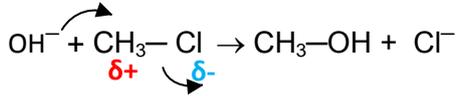
**On a coutume de représenter le déplacement des électrons par des flèches courbes. Par convention, les flèches sont toujours orientées du nucléophile (espèce possédant un site donneur d'électrons) vers l'électrophile (espèce possédant un site accepteur d'électrons).**

Pour expliquer le mécanisme d'une réaction, on représente par une flèche courbe un mouvement électronique : cette flèche part toujours d'un site donneur d'électrons vers un site accepteur d'électrons.





### 2°) Réactions de substitution :



### 3°) Réaction d'élimination :

