

ⵜⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⵍⵎⴰⴳⴷⴰⵏ
ⵜⴰⵎⴰⴳⴷⴰⵏⵜ ⵏ ⵍⵎⴰⴳⴷⴰⵏ
ⵏ ⵍⵎⴰⴳⴷⴰⵏ ⵏ ⵍⵎⴰⴳⴷⴰⵏ



المملكة المغربية
وزارة التربية الوطنية
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجهوي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء مكناس

Centre Régional des Métiers de l'Education et de la Formation de la Région Casablanca-Settat

Réaction, mécanisme réactionnels



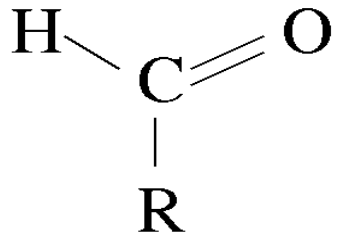


COMPOSE CARBONYLES : REACTION SUR LE CARBON ALPHA

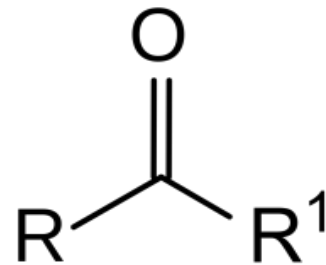
Généralités

Les aldéhydes et les cétones (dérivées carbonylée) comportent un groupement carbonyle $C=O$ lié à des substitutions carboné ou des hydrogènes

Formule générale des aldéhydes



Formule générale des aldéhydes



Généralités

Formule générale des aldéhydes

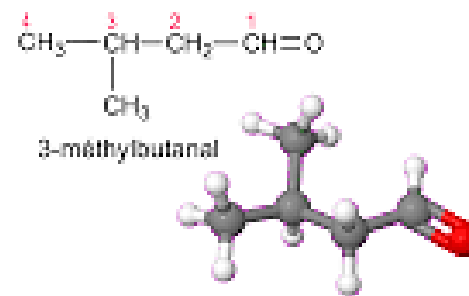
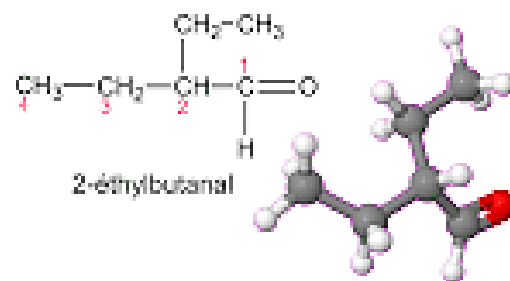
Aldéhyde

Formule générale



Carbone fonctionnel

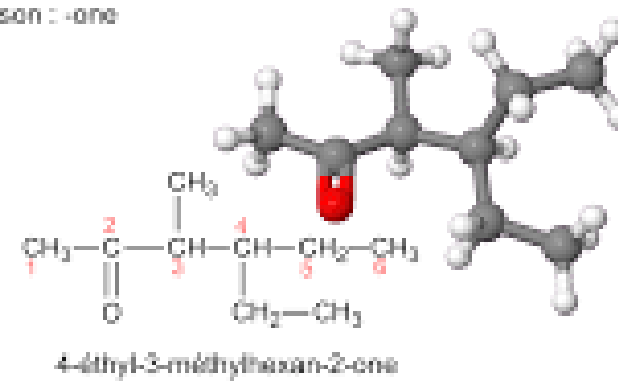
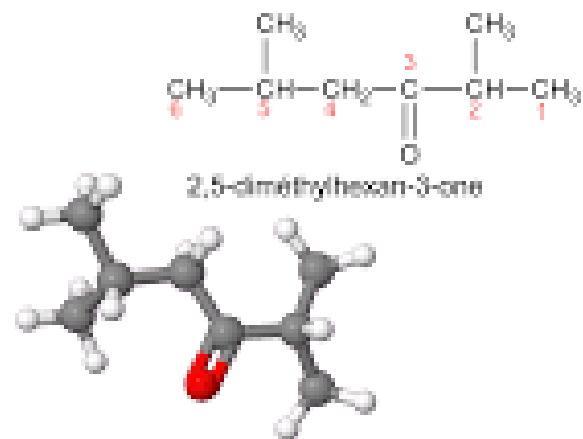
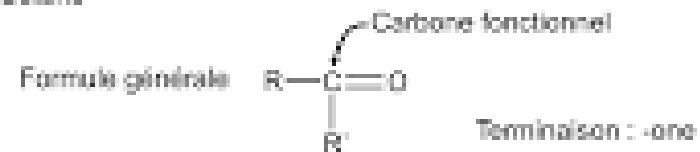
Terminaison : -al



Généralités

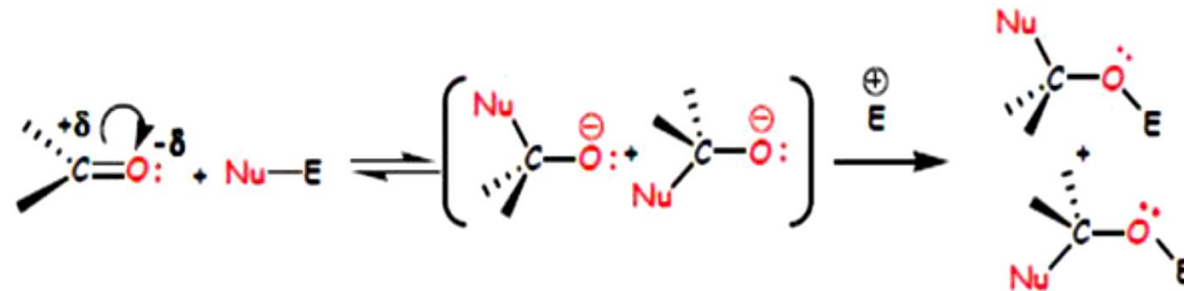
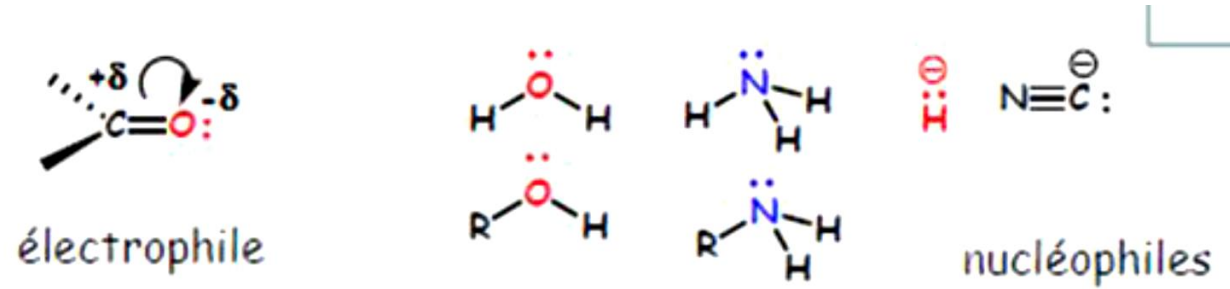
Formule générale des Cétone

Cétone



Réaction sur le carbone Alpha

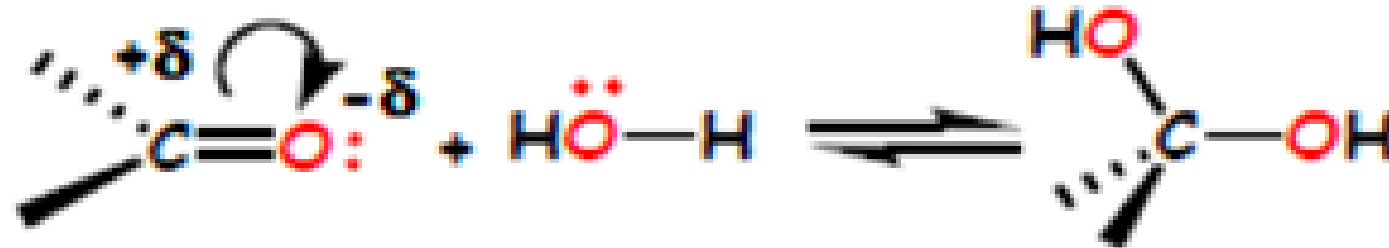
Réaction d'addition nucléophile (AdN)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

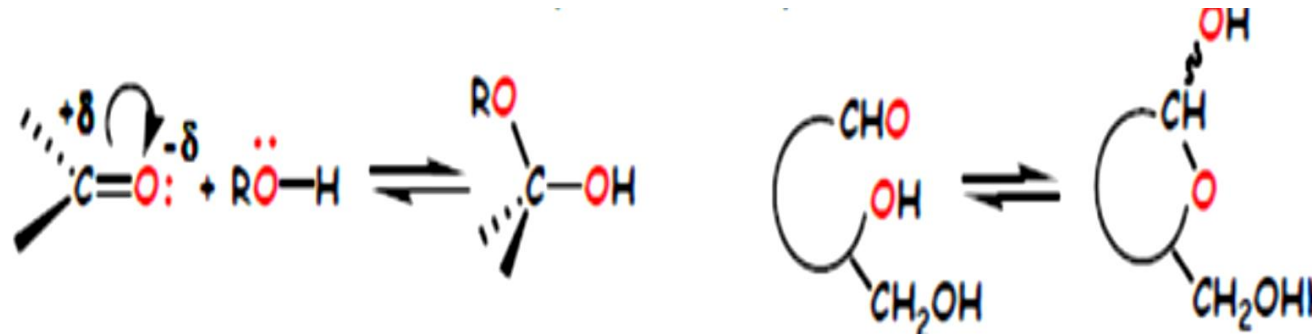
Réaction avec H₂O (hydratation)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

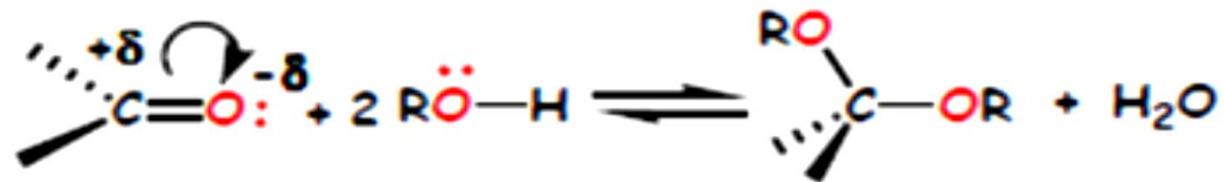
Réaction avec ROH (hémi-acétal)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

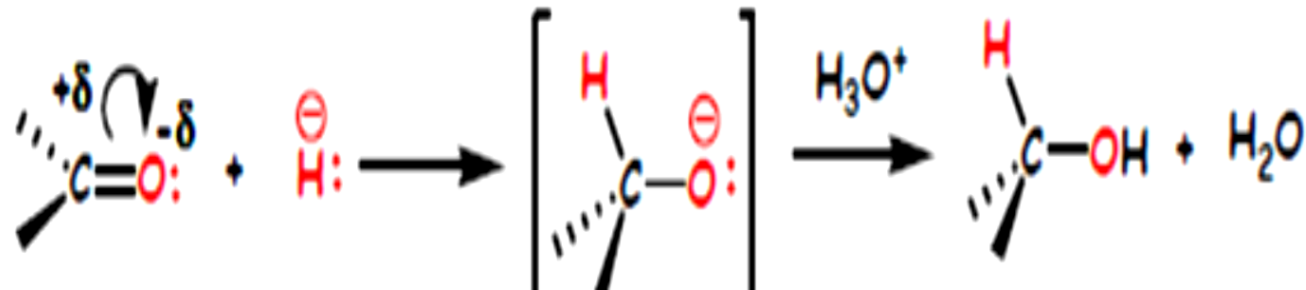
Réaction avec 2ROH (acétal)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

Réaction avec H⁻ (réduction) ; NaBH₄ : Na⁺ BH₄⁻

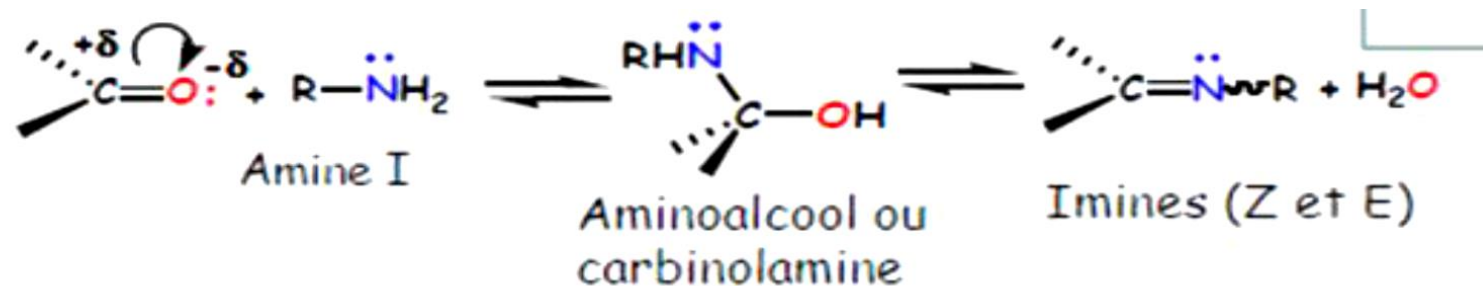


Remarque : H⁻ = H⁺ + 2e⁻

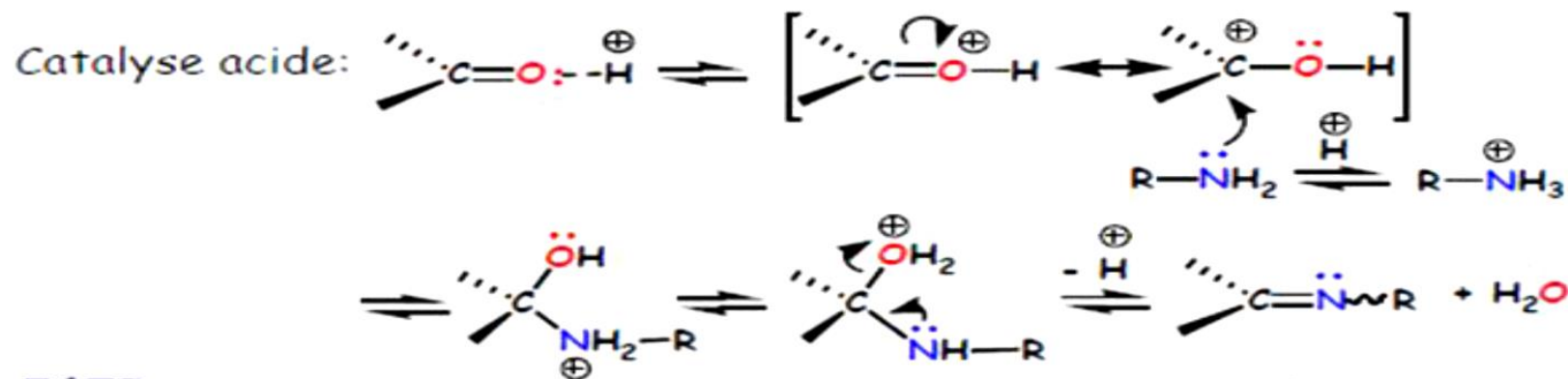
Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

Réaction avec les amines primaires (NH₃ ; RNH₂) : formation des imines

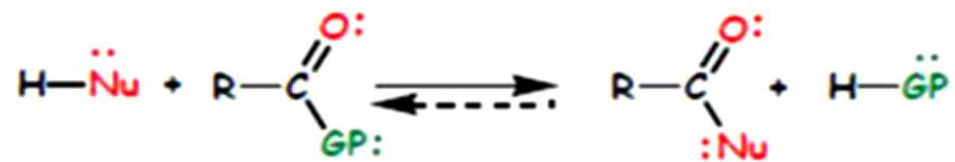
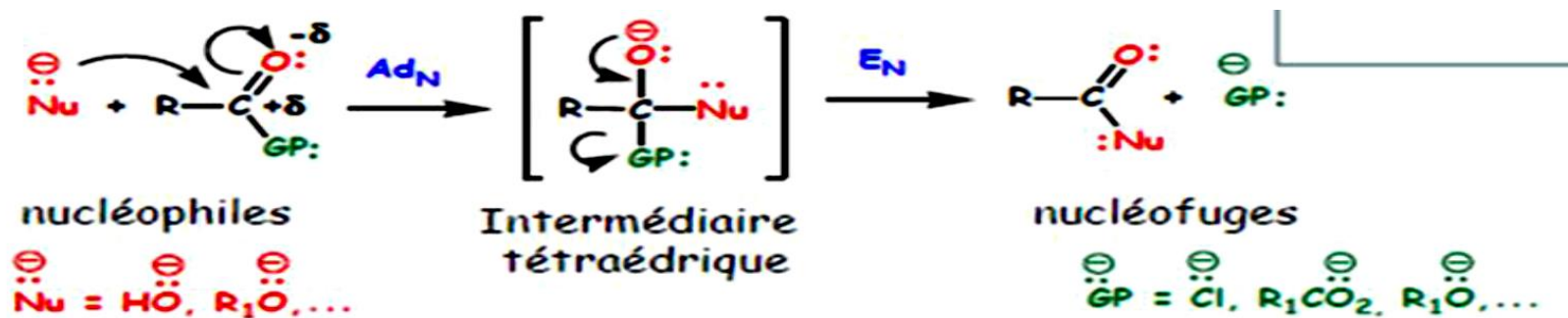


Mécanisme



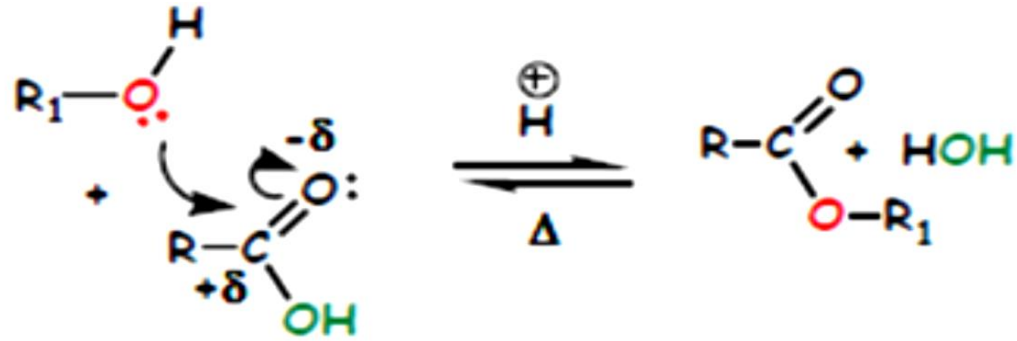
Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O (AdN) suivie d'une élimination (EN) : réaction de condensation



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'estérification

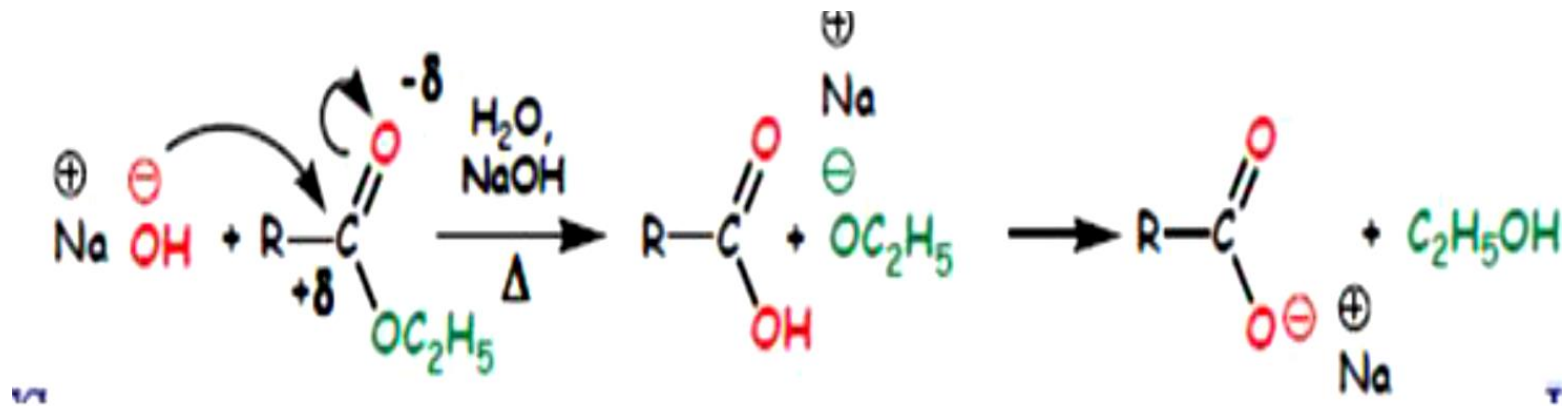


Réaction d'amidification



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction de saponification

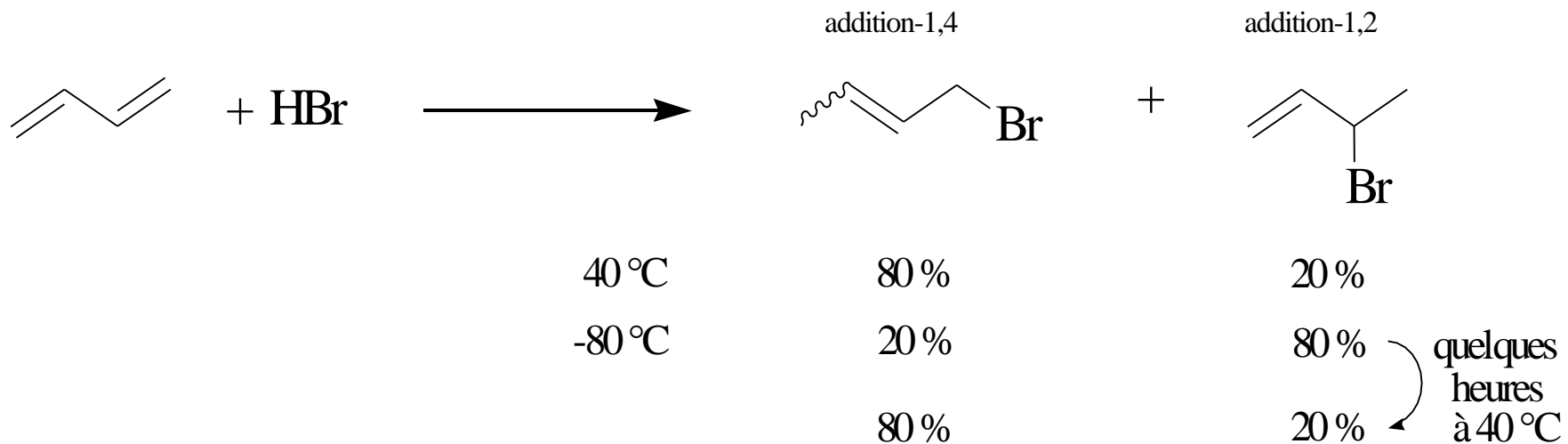




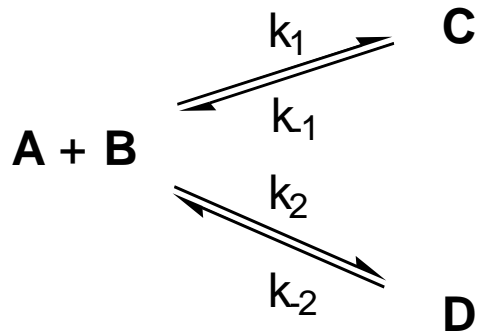
Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

Application à la chimie organique

Position du problème



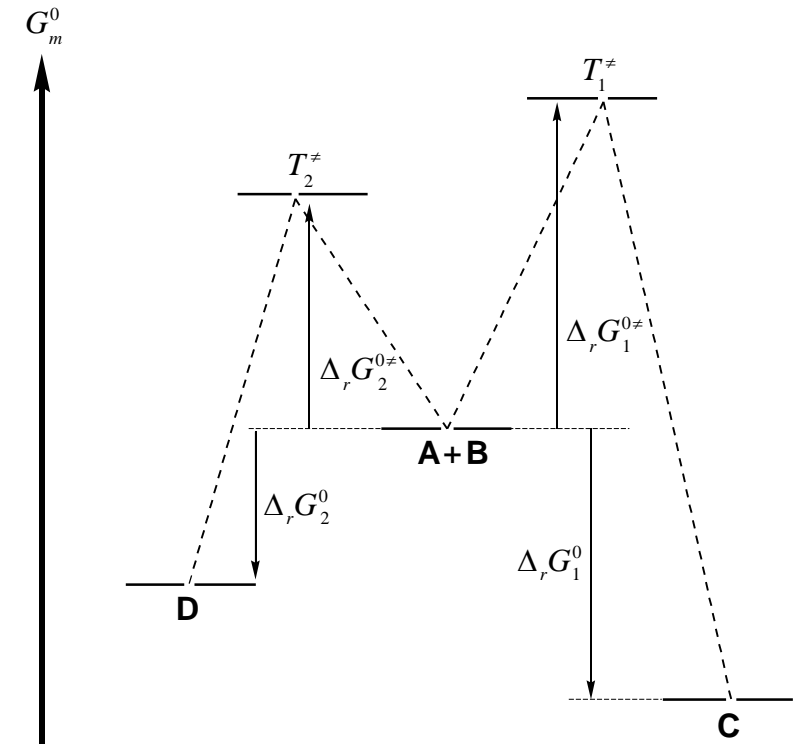
Réactions compétitives



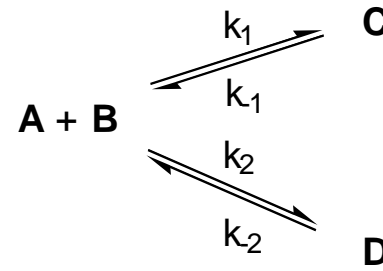
Hypothèses :

C plus stable que D : $|\Delta_r G_{r_1}^0| > |\Delta_r G_{r_2}^0|$

D se forme plus rapidement que C : $\Delta_r G_{r_1}^{0\ddagger} > \Delta_r G_{r_2}^{0\ddagger}$



Aspect théorique



1er cas : les équilibres ne sont pas atteints

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^{0\neq} - \Delta_r G_2^{0\neq})}{RT}}$$

$$\Delta_r G_1^{0\neq} > \Delta_r G_2^{0\neq}$$

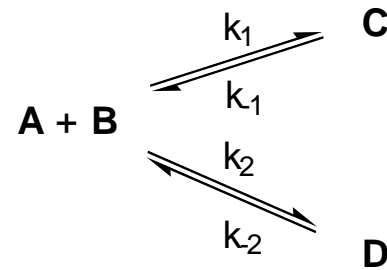
$$[D] > [C]$$

D est le produit majoritaire

D est le produit cinétique

La réaction est sous contrôle cinétique

Aspect théorique



2ème cas : les équilibres sont atteints

$$\frac{[C]}{[D]} = \frac{K_1^0}{K_2^0} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0)}{RT}}$$
$$\Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0 < 0$$

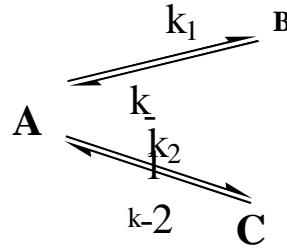
$$[C] > [D]$$

C'est le produit majoritaire
C'est le produit thermodynamique La réaction est sous contrôle thermodynamique

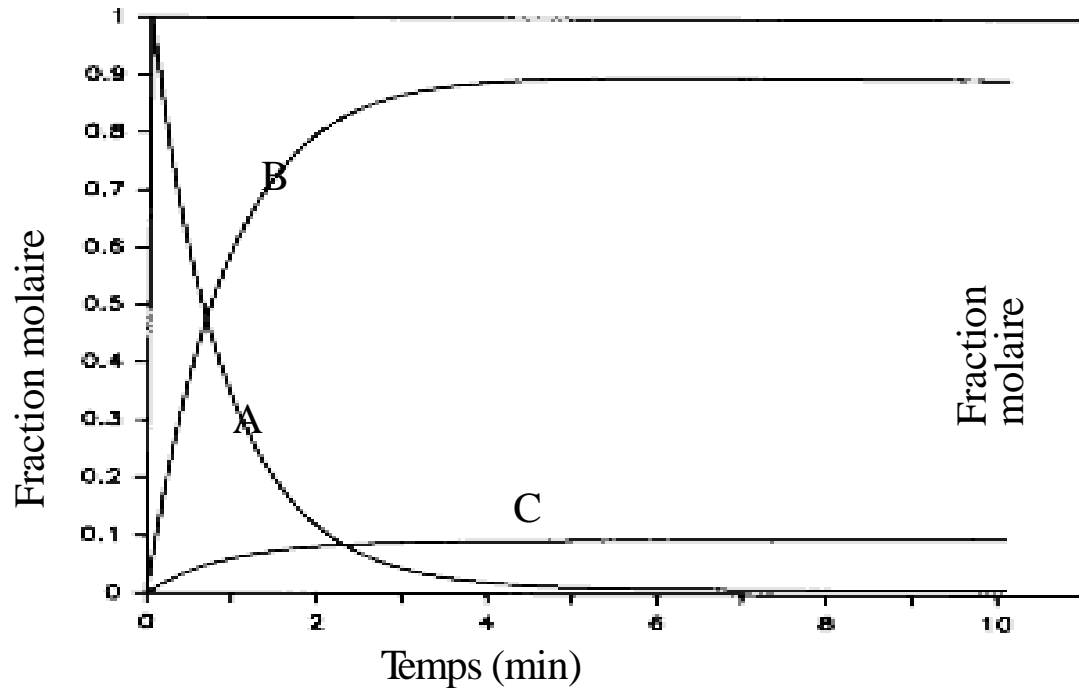
Influence du temps

Influence du temps : courbes cinétique

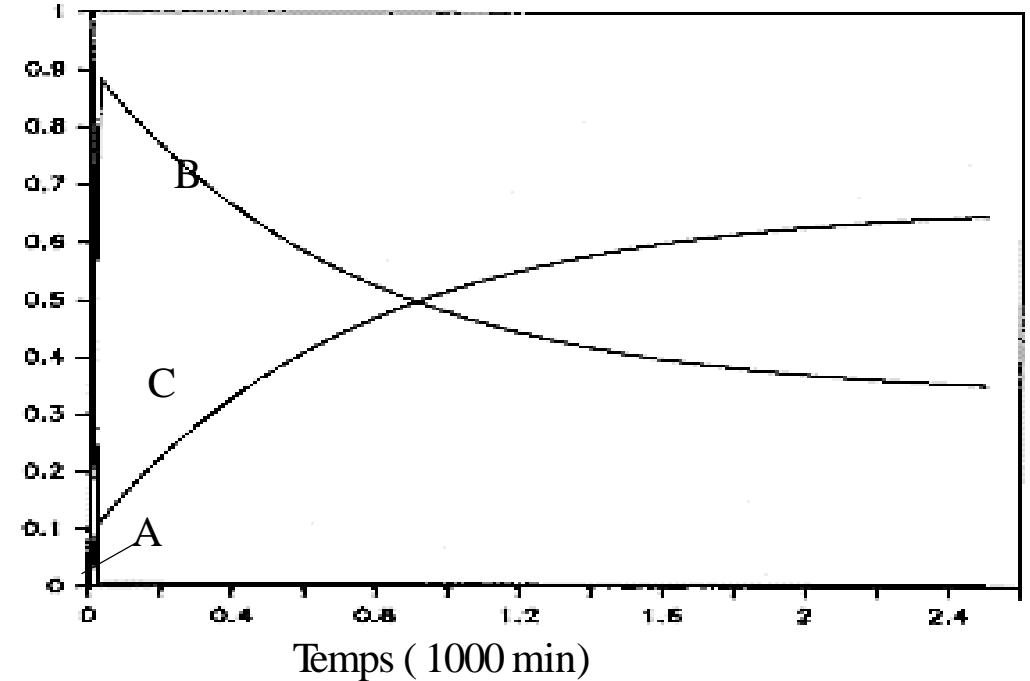
Proportions du réactif A et des produits B et C en fonction du temps



$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-2} = 0,0005 \text{ min}^{-1}$



Régime déterminé par le contrôle cinétique



Régime déterminé par le contrôle thermodynamique

Influence de la température

Lorsque la température augmente, les constantes de vitesse augmentent

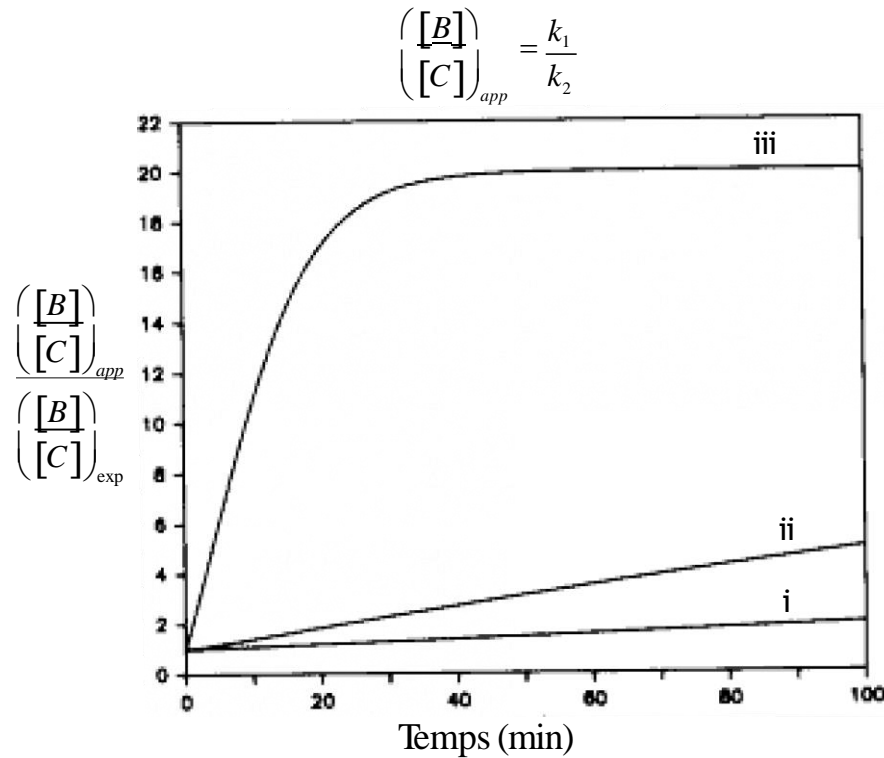
Loi d'Arrhénius
$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Cela, d'autant plus vite que l'énergie d'activation associée E_a est importante

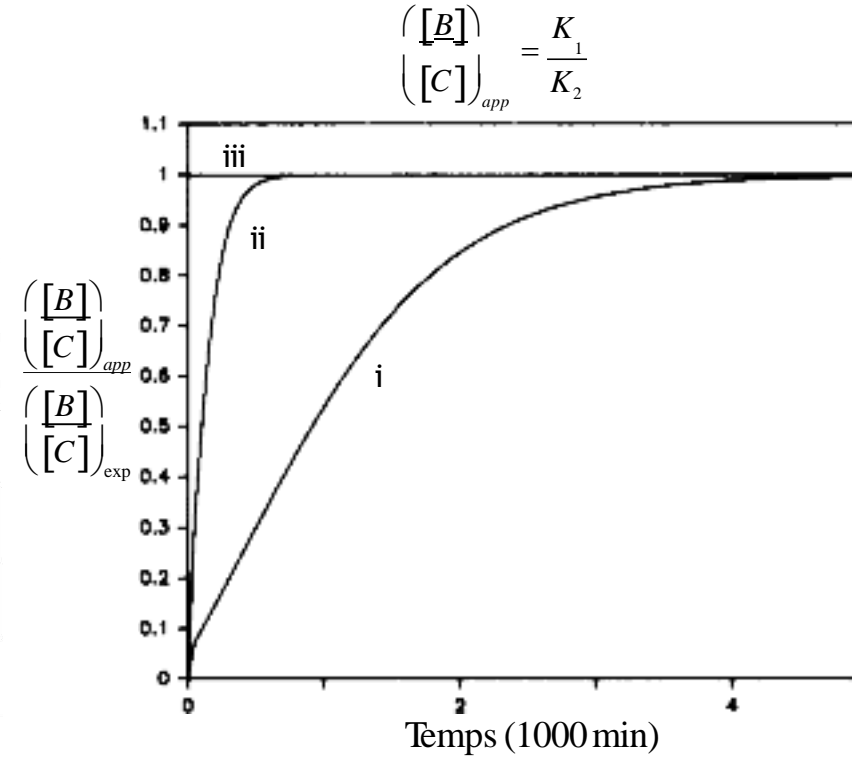
$$k_{T_2} = k_{T_1} e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$	$E_a = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_a = 200 \text{ kJ.mol}^{-1}$
$T_1 = 300 \text{ K } T_2 = 320 \text{ K}$	12	150
$T_1 = 300 \text{ K } T_2 = 350 \text{ K}$	300	100000

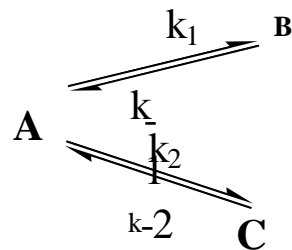
Courbes cinétiques



Validité du contrôle cinétique



Validité du contrôle thermodynamique



i

$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-1} = 0,01 \text{ min}^{-1}$
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-2} = 0,0005 \text{ min}^{-1}$

ii

$k_1 = 1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-1} = 0,05 \text{ min}^{-1}$
 $k_2 = 0,1 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-2} = 0,005 \text{ min}^{-1}$

iii

$k_1 = 100 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-1} = 1 \text{ min}^{-1}$
 $k_2 = 10 \text{ min}^{-1}$
 $k_{-2} = 0,05 \text{ min}^{-1}$

Réactions sous contrôle cinétique : Temps de réactions faibles

Températures basses

Réactions inverses lentes

Réactions sous contrôle thermodynamique

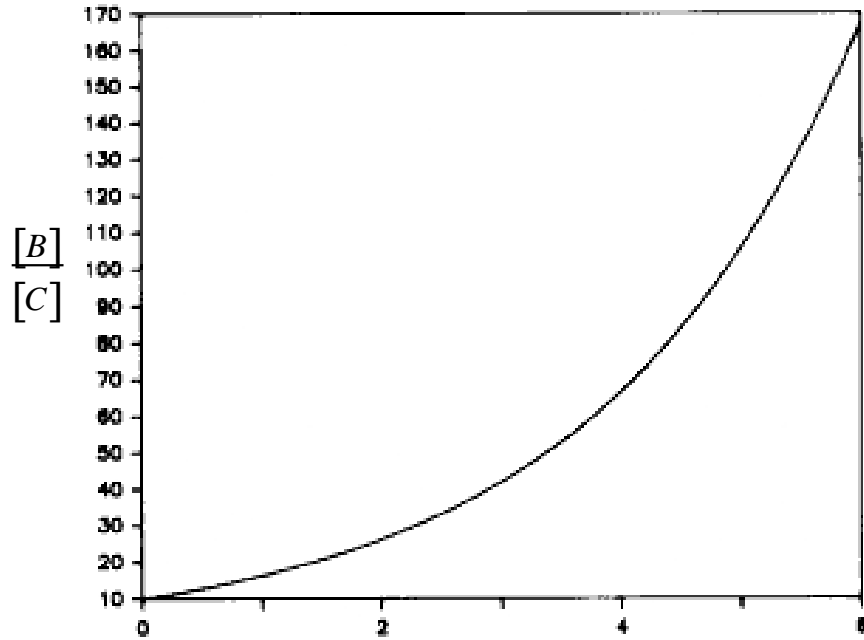
Temps de réactions importants

Températures élevées

Réactions directes et inverses rapides

ATTENTION : la concurrence entre le contrôle cinétique et le contrôle thermodynamique n'a lieu que si les réactions sont renversables

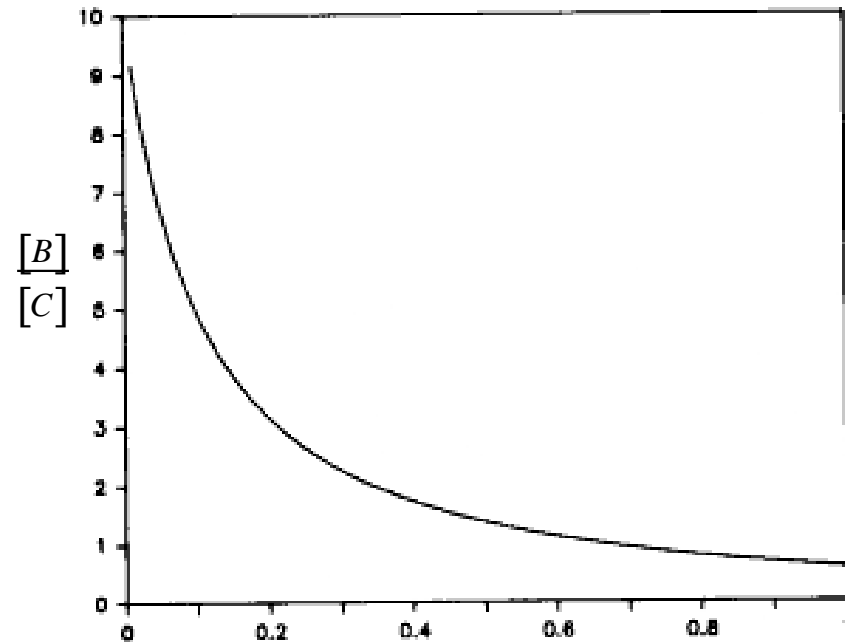
Courbes cinétiques



Temps (1000 min)

B \longrightarrow A bloqué

$$\begin{aligned}k_1 &= 1 \text{ min}^{-1} \\k_{-1} &= 0 \text{ min}^{-1} \\k_2 &= 0,1 \text{ min}^{-1} \\k_{-2} &= 0,0005 \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$



Temps (1000 min)

C \longrightarrow A bloqué

$$\begin{aligned}k_1 &= 1 \text{ min}^{-1} \\k_{-1} &= 0,01 \text{ min}^{-1} \\k_2 &= 0,1 \text{ min}^{-1} \\k_{-2} &= 0 \text{ min}^{-1}\end{aligned}$$

Réactivité chimique

Equation de Klopman-Salem (1968)

$$\Delta E = \underbrace{\sum_{\boxed{ab}} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab}}_{1^{er} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_{\substack{k \leq l \\ \boxed{kl}}} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R}}_{2^{ème} \text{ terme}} + \underbrace{\sum_{\substack{occ. \text{ vac.} \\ r}} \sum_{\substack{occ. \text{ vac.} \\ s}} - \sum_{\substack{\boxed{sr}}} \sum_{\substack{\boxed{rs}}} \frac{2(\sum C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{E_s - E_r}}_{3^{ème} \text{ terme}}$$

Avec :

- q_a, q_b : populations électroniques dans les orbitales a et b ;
- β, S : respectivement, intégrales de résonance et de recouvrement ;
- Q_k, Q_l : charges totales sur les atomes k et l ;
- ϵ : permittivité locale ;
- R_{kl} : distance entre les atomes k et l ;
- c_{ra}, c_{sb} : coefficient de l'orbitale atomique a (b) dans l'orbitale moléculaire r (s) d'une des espèces chimiques (c_{ra}) ou de l'autre (c_{sb}) ;
- E_r, E_s : énergie de l'orbitale moléculaire r (s) d'une des espèces chimiques ou de l'autre ;
- occ., vac. : respectivement (orbitale) occupée et vacante.

Contrôle cinétique

Intéractions stériques

Quantifiées par les rayons de Van der Waals

Intervient essentiellement quand les sites réactifs ont des encombrements différents

CONTROLE STERIQUE

Intéractions électrostatiques

Quantifiées par la loi de Coulomb

Intervient essentiellement pour des réactions mettant en jeu des réactifs chargés dont les orbitales, contractées, se recouvrent peu (intéractions Dur-Dur de la théorie de Pearson)

CONTROLE DE CHARGE (OU ELECTROSTATIQUE)

Intéractions orbitales

Quantifiées par le recouvrement entre les orbitales

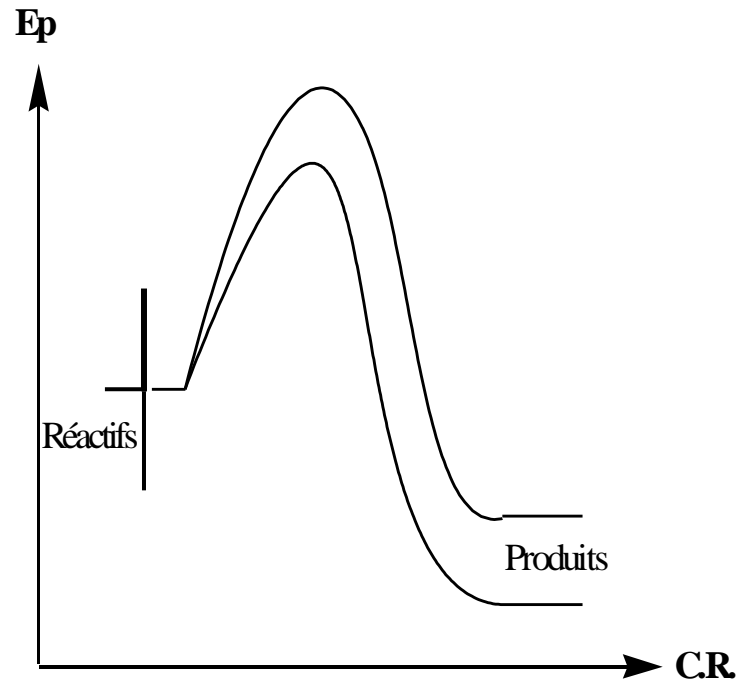
Intervient essentiellement pour des réactifs neutres dont les orbitales, diffuses, se recouvrent fortement (intéractions Mou-Mou de la théorie de Pearson)

CONTROLE FRONTALIER

Raisonnement à tenir

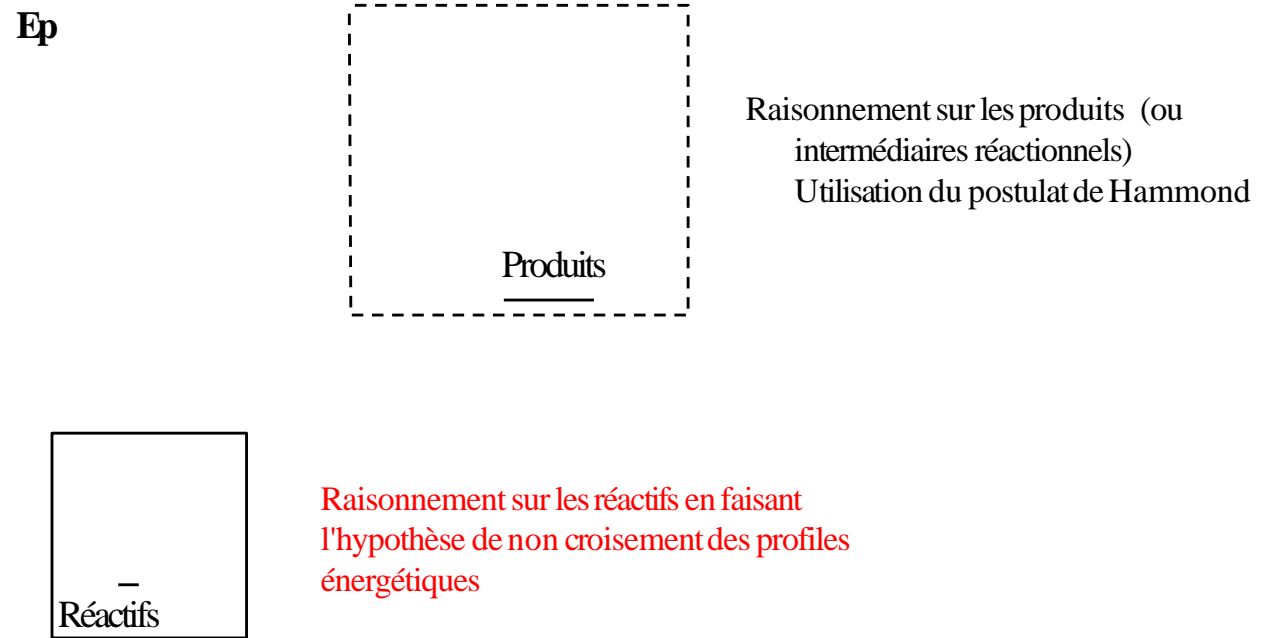
Pour l'étape dans laquelle intervient la sélectivité

- Etat de transition précoce (géométrie proche des réactifs) : au cours d'une étape exothermique



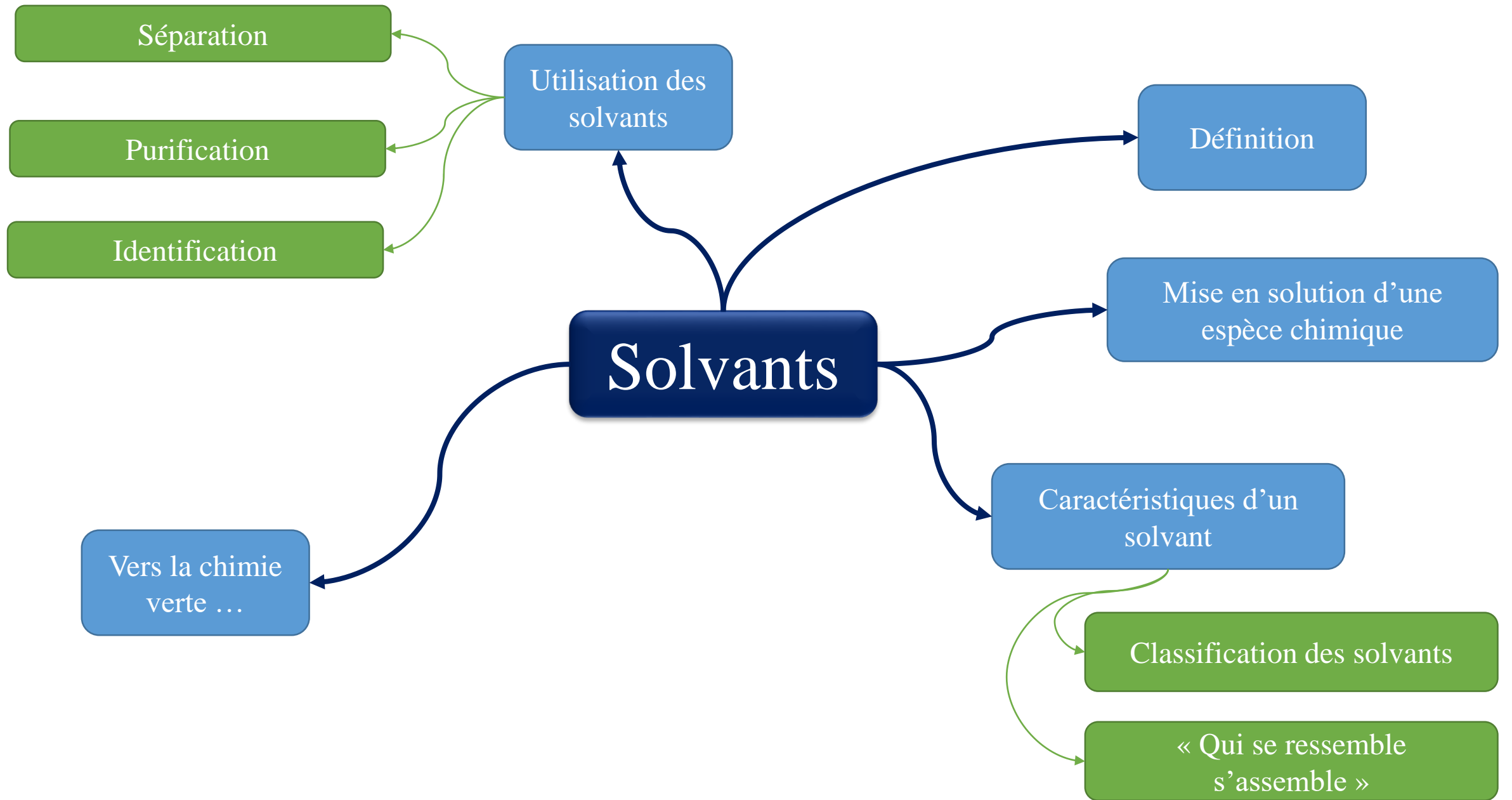
Raisonnement sur les réactifs

- Etat de transition tardif (géométrie proche des produits) : au cours d'une étape endothermique



C.R. école normale supérieure de lyon

SOLVANTS

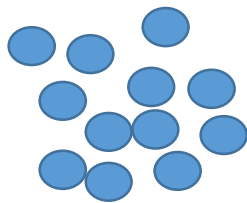


Définition



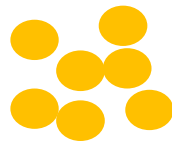
Les solvants sont des produits chimiques capables de dissoudre et de diluer d'autres substances sans les modifier ni se modifier eux-mêmes.

Un solvant est un liquide dans lequel on introduit une ou plusieurs substances – **les *solutés*** – de manière à constituer une phase homogène : **la *solution***



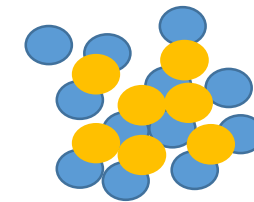
Solvant

substance en gros
excès



Soluté

substance en petite
quantité dans la
solution.



Solution

Classification des solvants

Classification des solvants selon leur structure moléculaire



Classification des solvants

Classification des solvants selon leur structure moléculaire

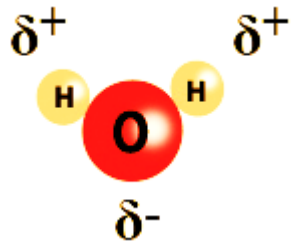
Classification des solvants	Exemples
Solvants polaires protiques	L'eau H ₂ O L'éthanol C ₂ H ₅ OH L'acide éthanoïque CH ₃ COOH
Solvants polaires aprotiques	Acétone
Solvants apolaires	Cyclohexane C ₆ H ₁₂ , Hexane, C ₆ H ₁₄ ,

Classification des solvants

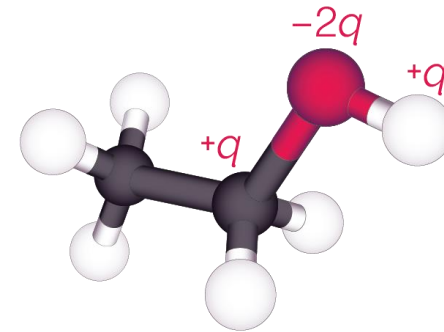
Classification des solvants selon leur structure moléculaire

Les solvants *protiques polaires* (également appelés solvants Protogénès) :

possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes.



Exemple de molécule d'eau



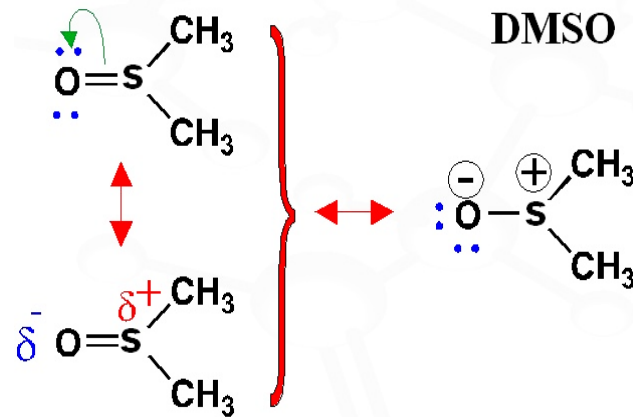
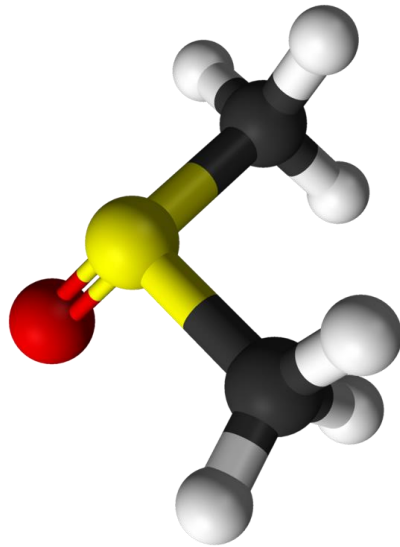
Exemple de molécule de l'éthanol

Classification des solvants

Classification des solvants selon leur structure moléculaire

Les solvants *aprotiques polaires*

possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes



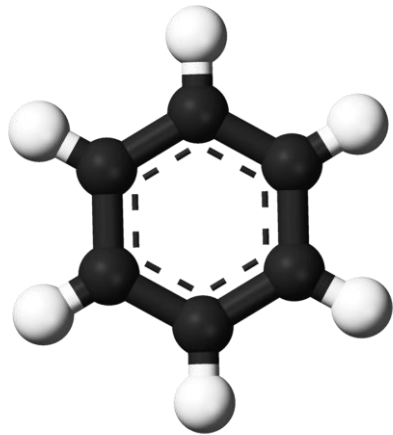
Exemple le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$),

Classification des solvants

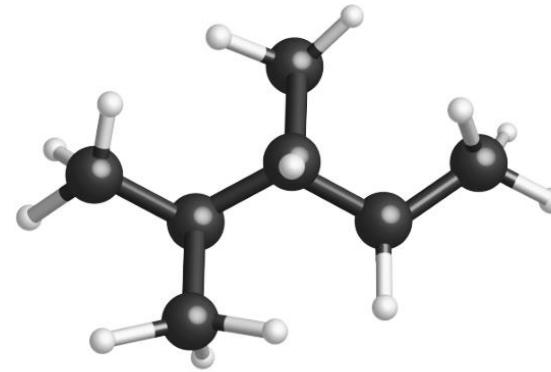
Classification des solvants selon leur structure moléculaire

Les solvants *aprotiques apolaires*

possédant un moment dipolaire permanent nul



benzène



alcanes ramifiés

Classification des solvants

Classification des solvants selon leur composition

Les solvants inorganiques

Ce sont des solvants ne contenant pas de carbone

- L'eau,
- les solutions aqueuses contenant des additives (tensioactifs, solution tampon.,,,)
- Acide sulfurique concentré

Sont les solvants inorganiques les plus connus.

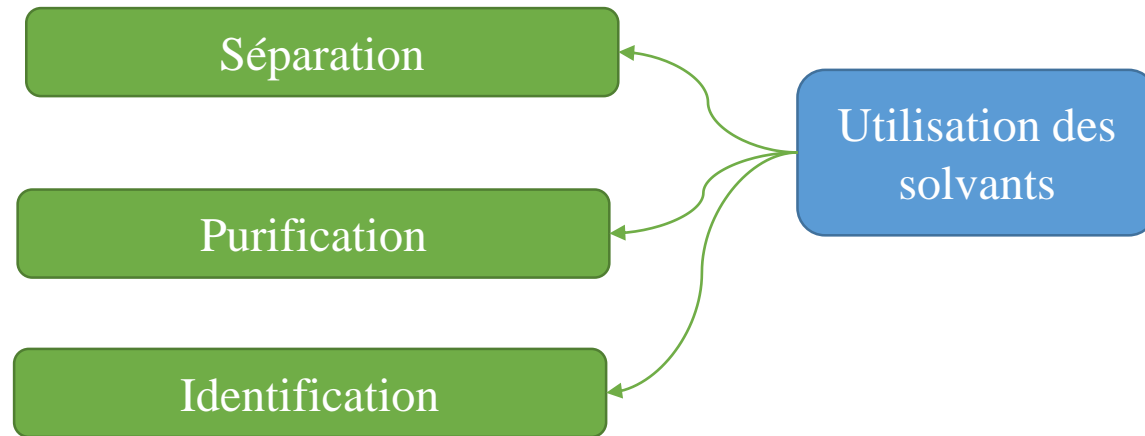
Classification des solvants

Classification des solvants selon leur composition

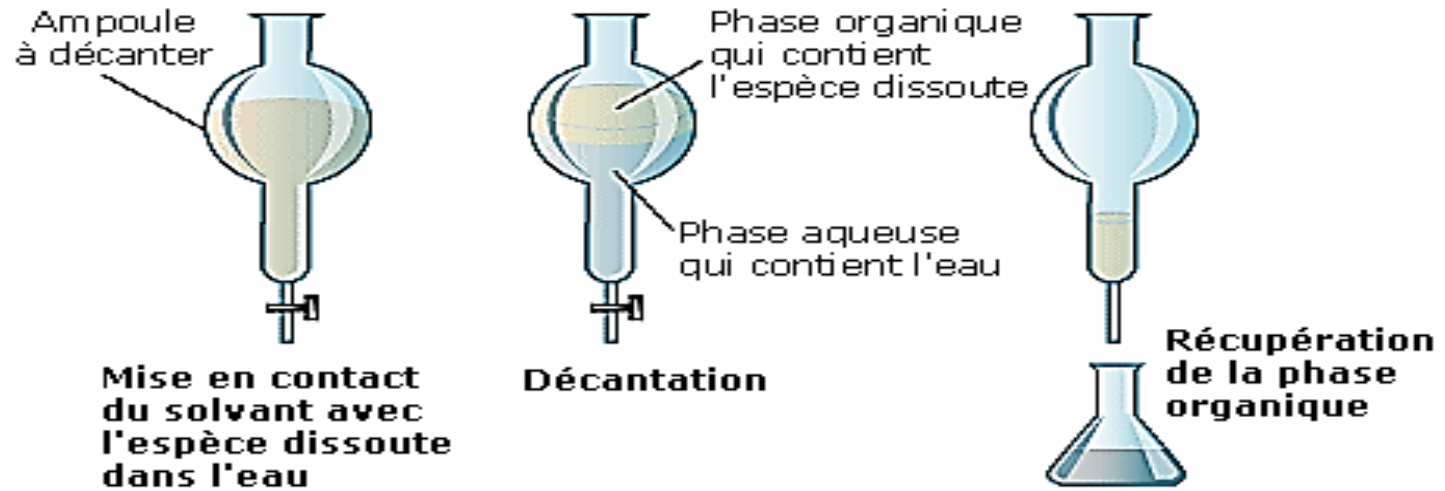
Les solvants organiques

Ce sont des solvants contenant du carbone. Ils sont classés en trois familles :

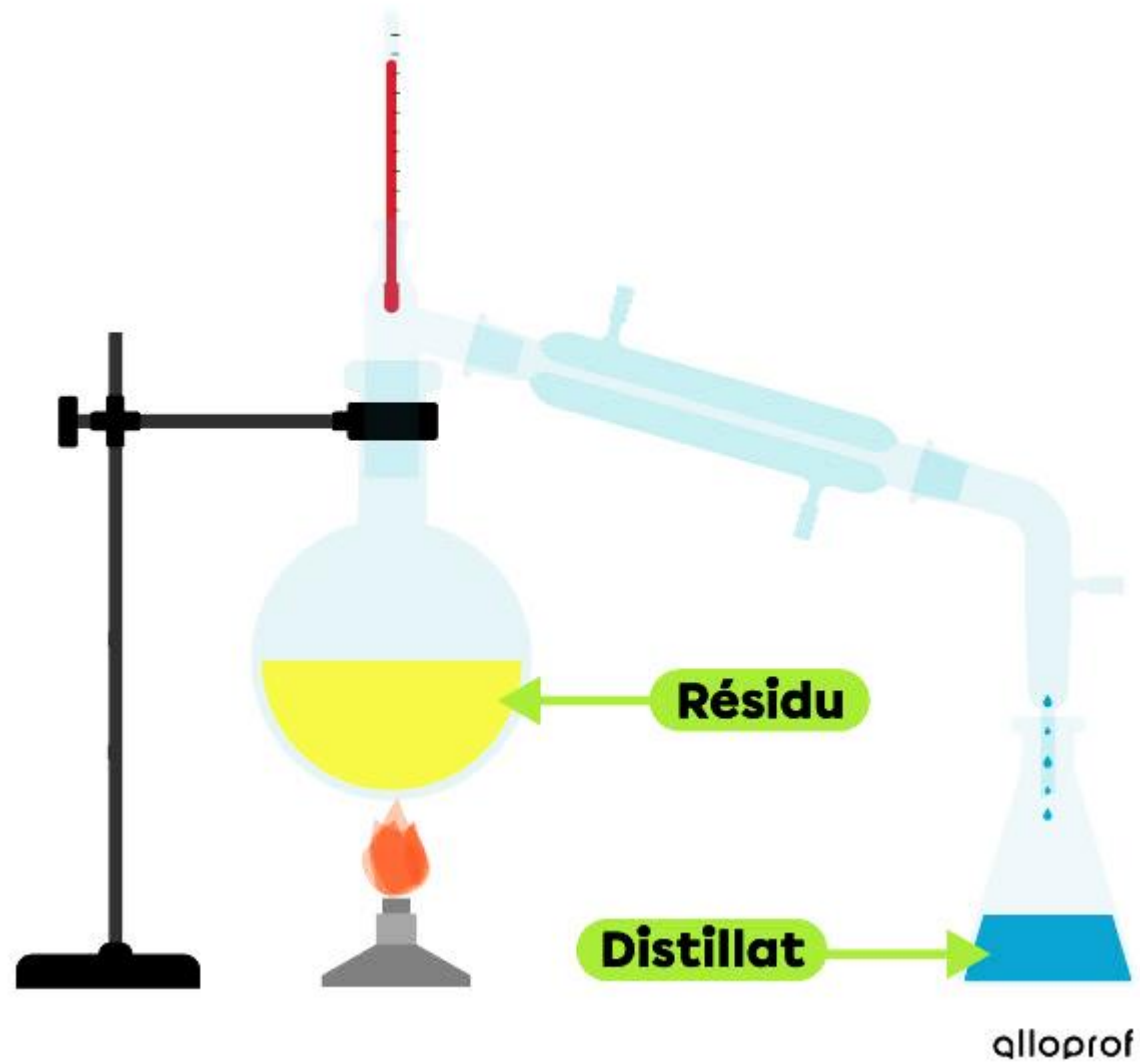
Les solvants hydrocarbures	Les solvants oxygénés	Les solvants halogénés
<ul style="list-style-type: none">▪ Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, alcènes▪ Les hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylène.	<ul style="list-style-type: none">▪ Les alcools : éthanol, méthanol▪ Les cétones : acétone▪ Les acides : acide acétique▪ Les esters : acétate d'éthyle▪ Les éthers : éther... mais aussi les éthers de glycol▪ Les autres solvants oxygénés : DMF, DMSO et HMPT	<ul style="list-style-type: none">▪ Les hydrocarbures halogénés (fluorés, chlorés, bromés ou iodés): perchloroéthylène, trichloréthylène, dichlorométhane chloroforme, tétrachlorométhane (nocifs pour la couche d'ozone).



Décantation



Hydro-distillation

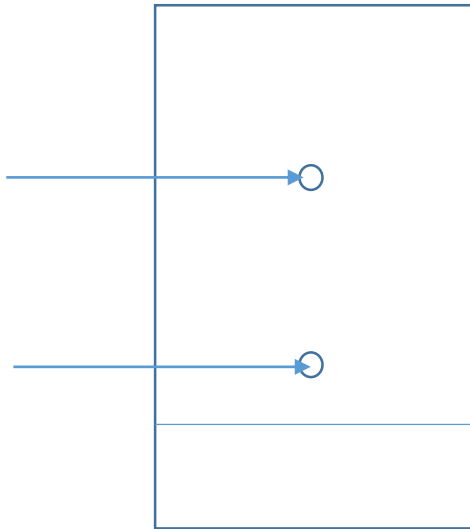


Identification

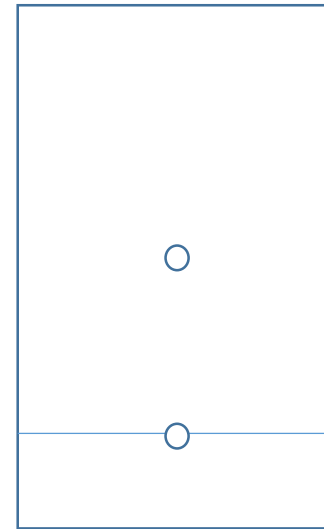
Chromatographie

Composé le
moins polaire

Composé le
plus polaire



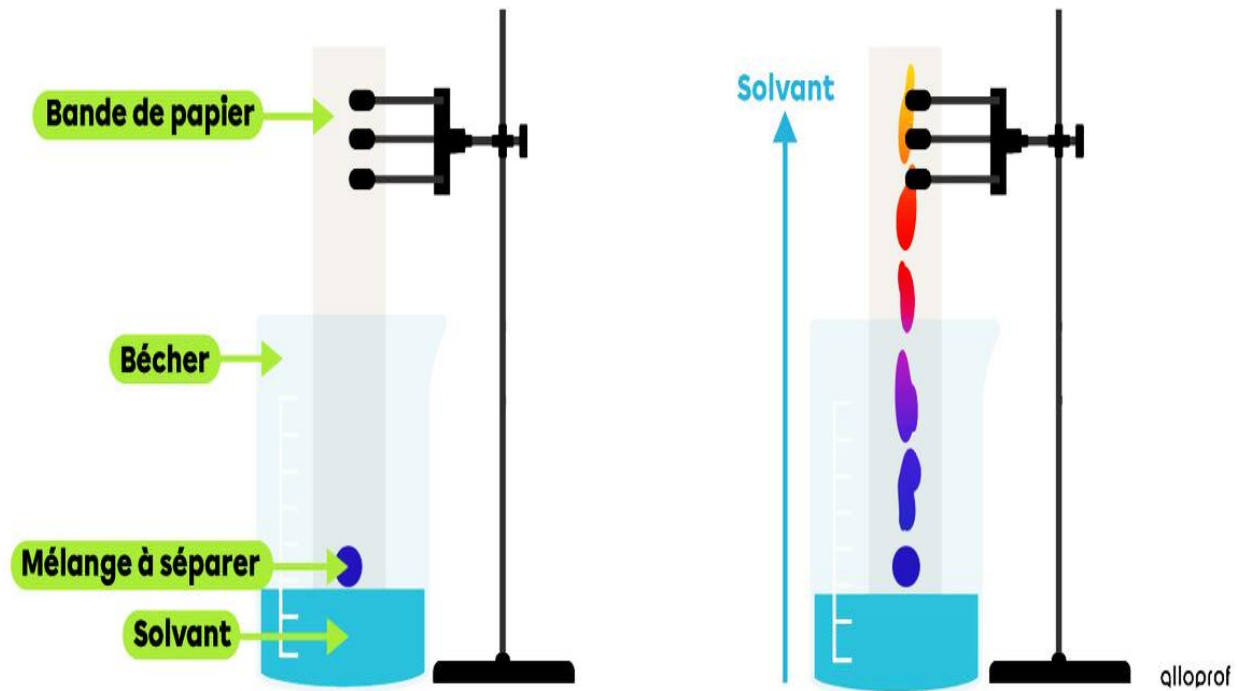
Eluant :
50% AcOEt, 50 %
hexane



Eluant :
10% AcOEt, 90%
hexane

Identification

Chromatographie :



Chimie verte

La chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

Solvants et auxiliaires moins polluants

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

Merci pour votre attention