

٢٠٢٤-٢٠٢٥ | ٤٠٤٨٨٥٤ | ٠٥٣٦٥٣٤٠٣
٠٥٣٦٥٣٤٠٣ | ٠٥٣٦٥٣٤٠٣ | ٠٥٣٦٥٣٤٠٣
٠٥٣٦٥٣٤٠٣ | ٠٥٣٦٥٣٤٠٣ | ٠٥٣٦٥٣٤٠٣



المملكة المغربية
وزارة التربية الونصية
والتعليم الأولي والرياضة

المركز الجموي لمهن التربية والتكوين لجهة الدار البيضاء سطات

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

Réaction, mécanisme réactionnels

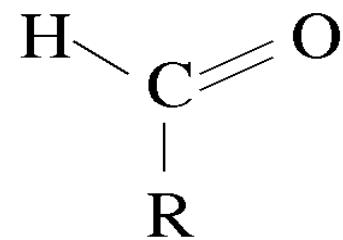


COMPOSE CARBONYLES : REACTION SUR LE CARBON ALPHA

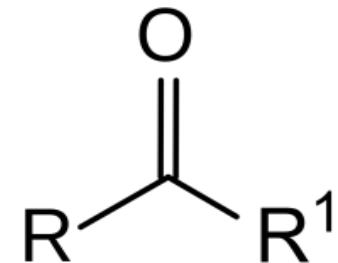
Généralités

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

Formule générale des aldéhydes

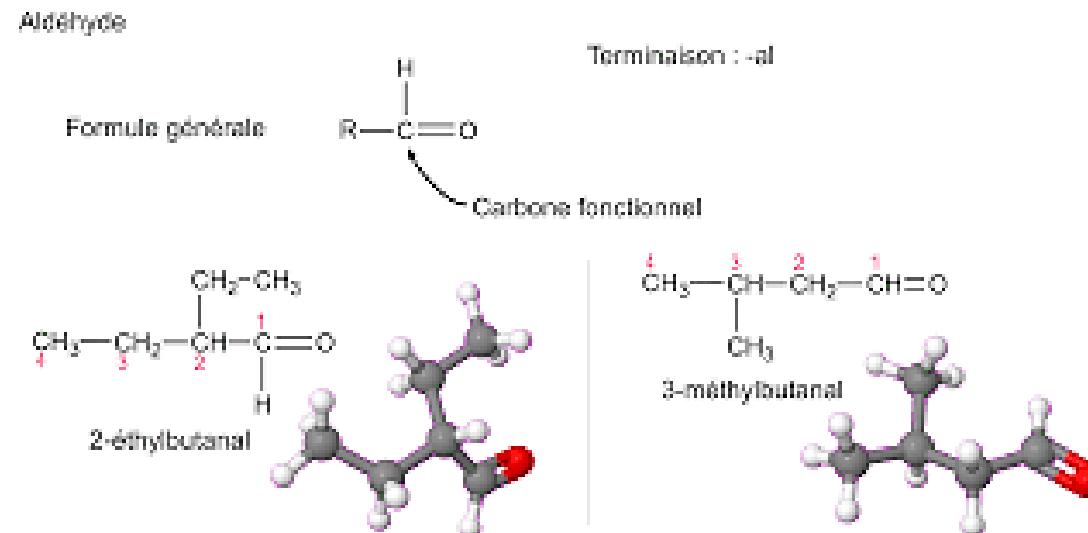


Formule générale des aldéhydes



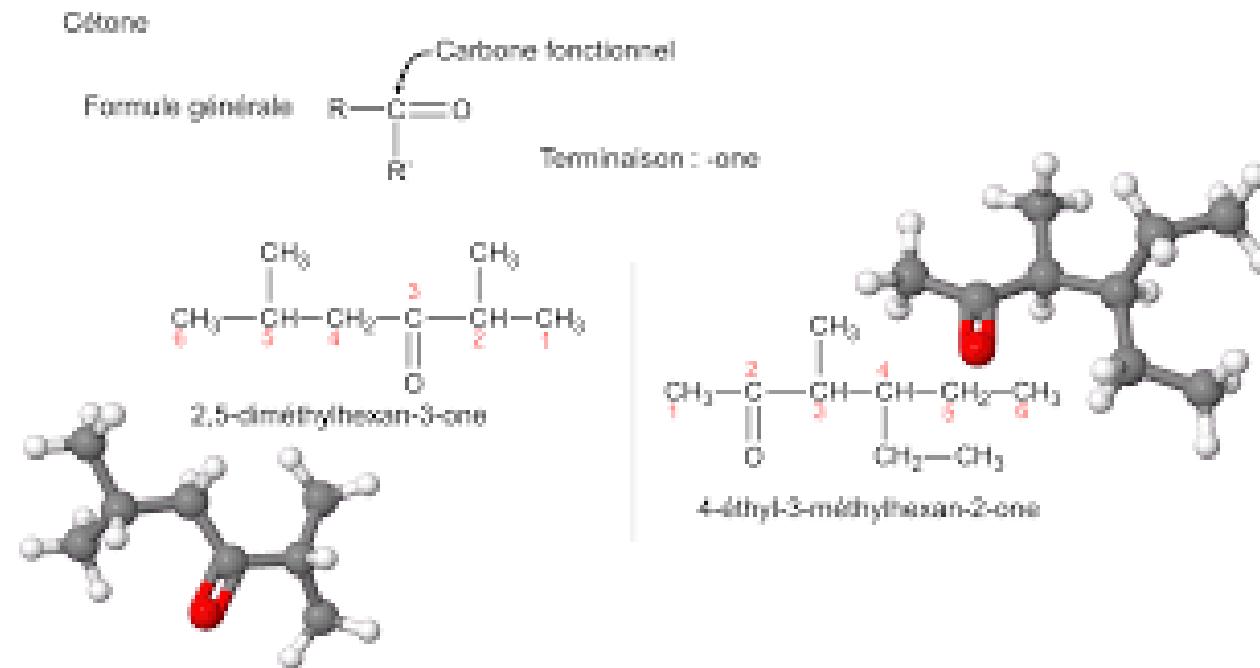
Généralités

Formule générale des aldéhydes



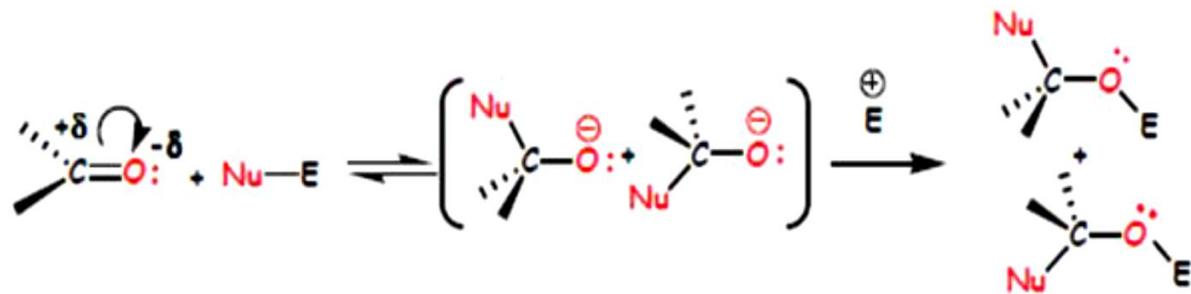
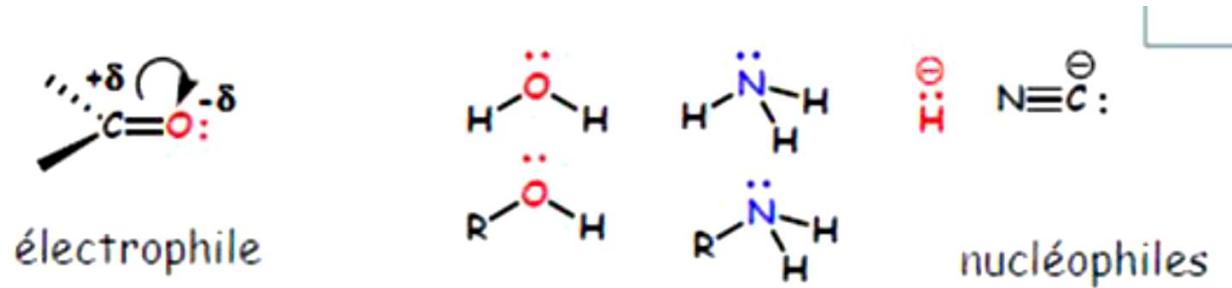
Généralités

Formule générale des Cétone



Réaction sur le carbone Alpha

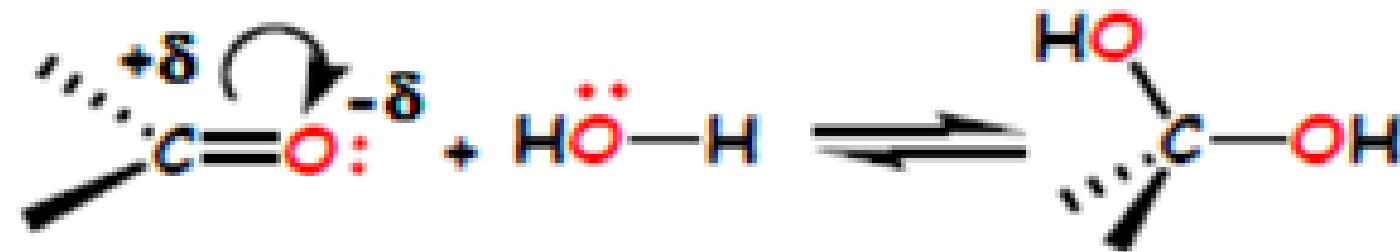
Réaction d'addition nucléophile (AdN)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

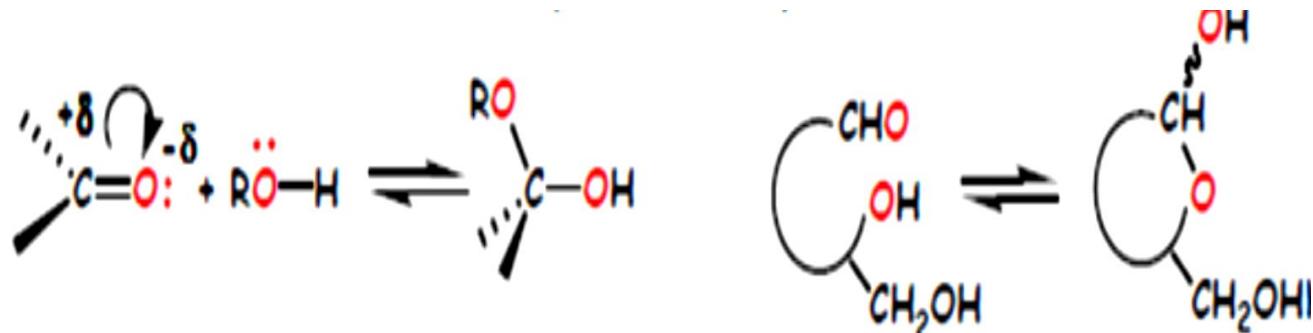
Réaction avec H₂O (hydratation)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

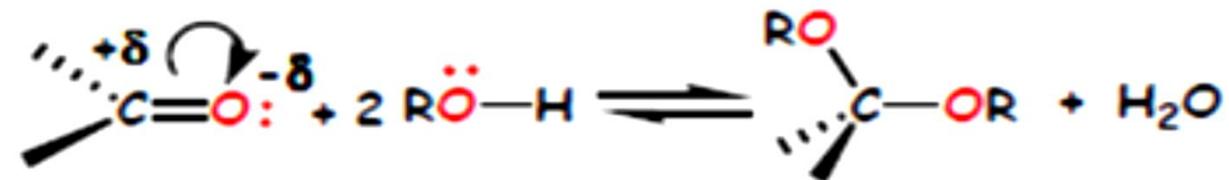
Réaction avec ROH (hémi-acétal)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

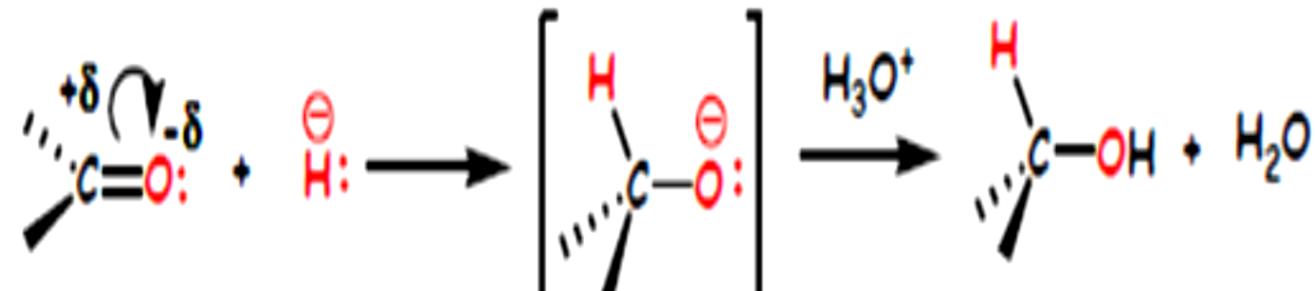
Réaction avec 2ROH (acétal)



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

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

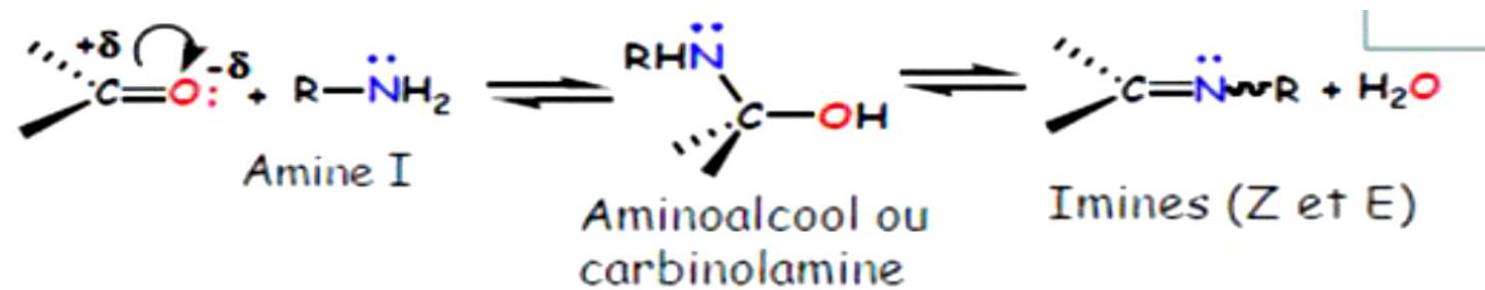


Remarque : $H^- = H_+ + 2e^-$

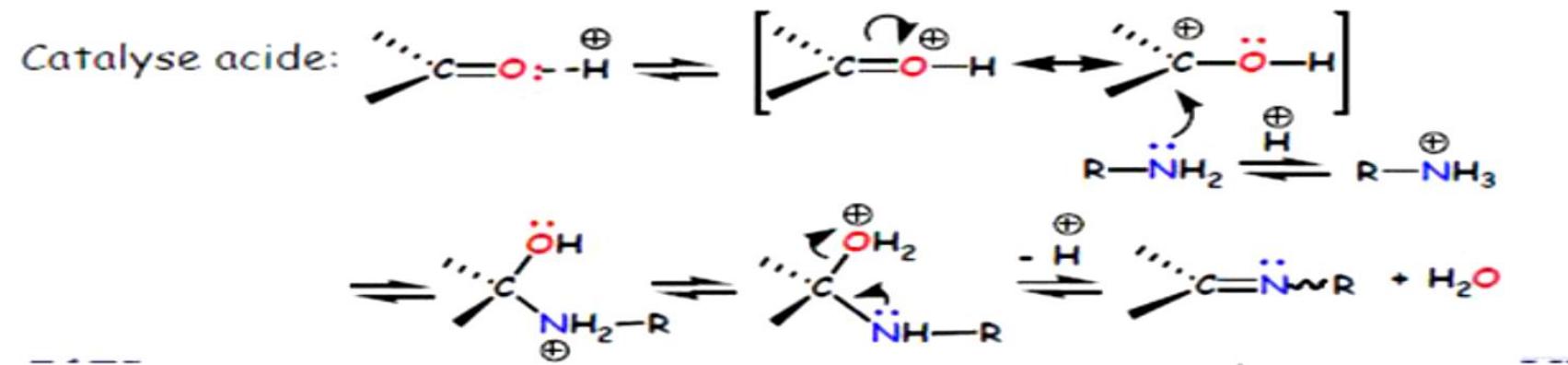
Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'addition nucléophile sur C=O

Réaction avec les amines primaires (NH_3 ; RNH_2) : formation des imines

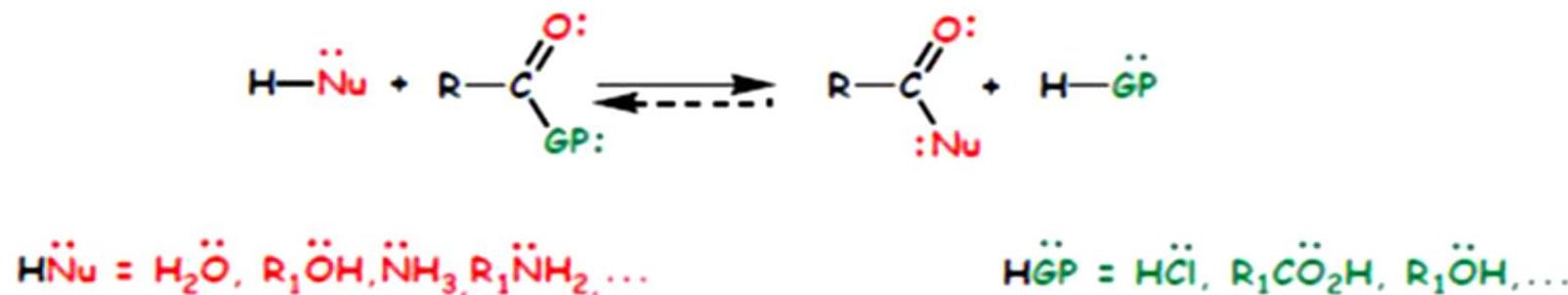
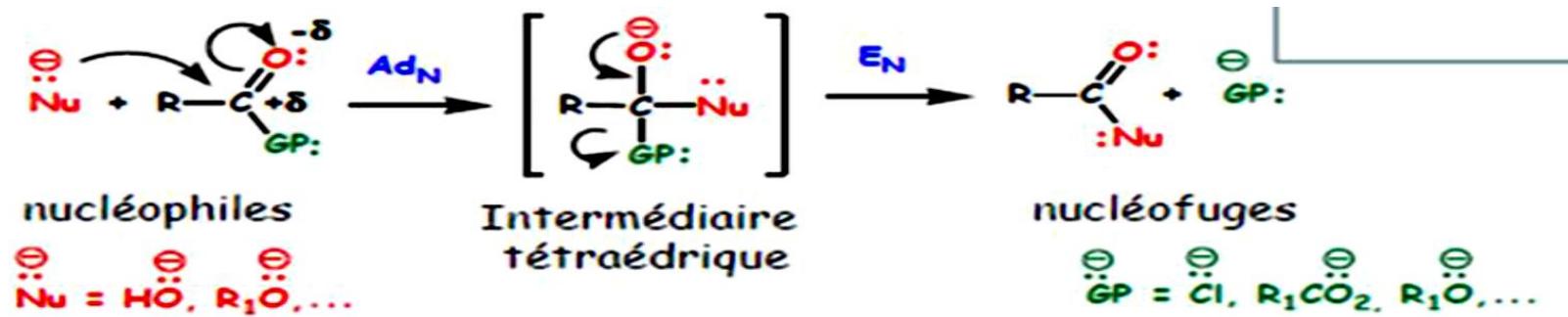


Mécanisme



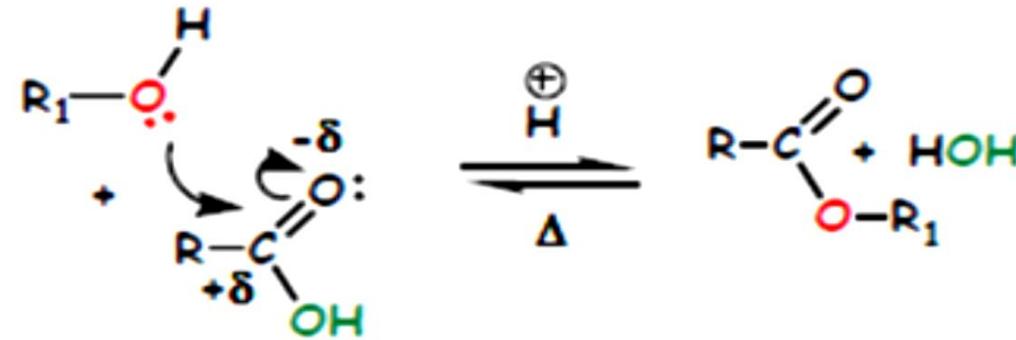
Réaction sur le carbone Alpha

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



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction d'estérification

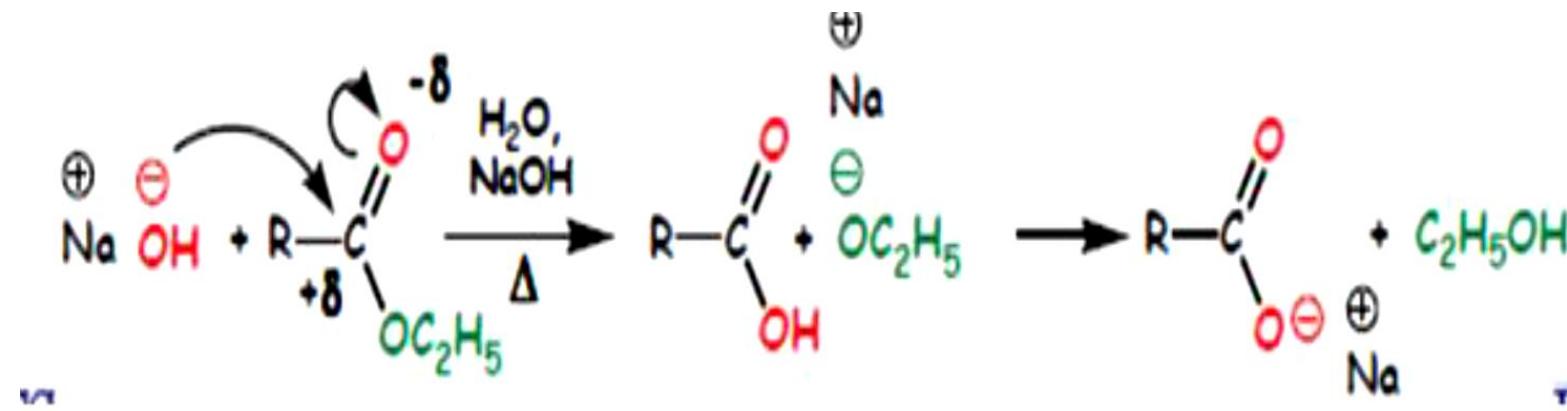


Réaction d'amidification



Réaction sur le carbone Alpha

Réaction de saponification

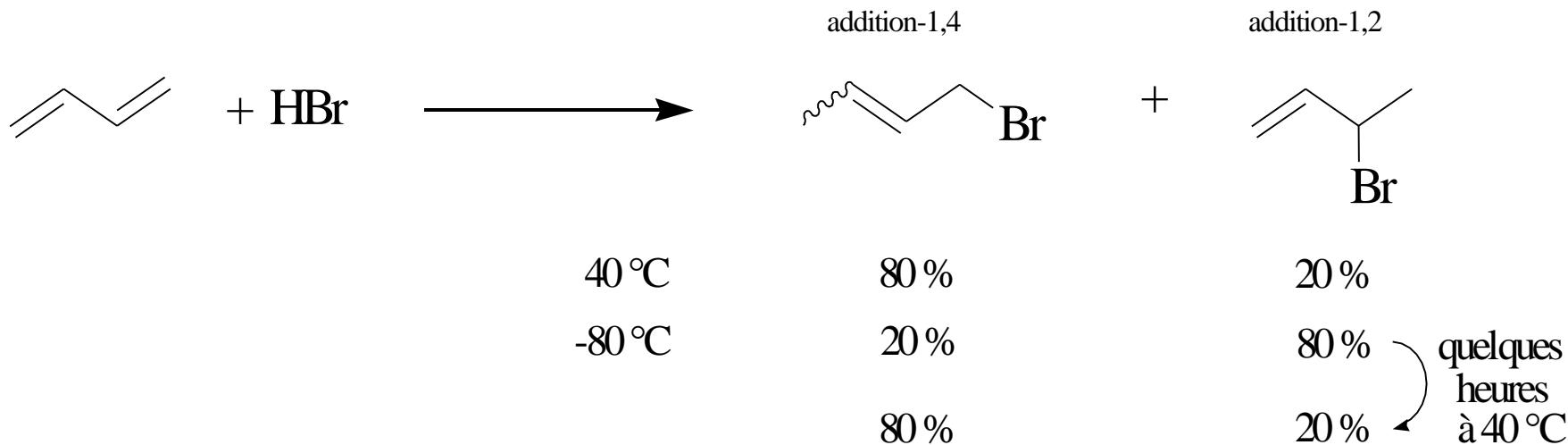




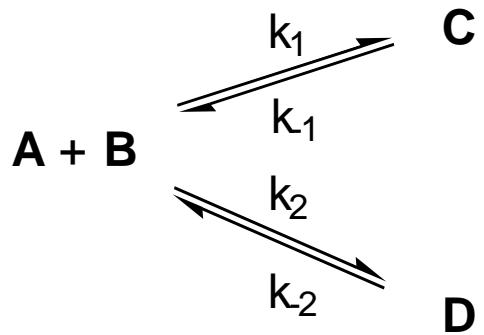
Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique

Application à la chimie organique

Position du problème



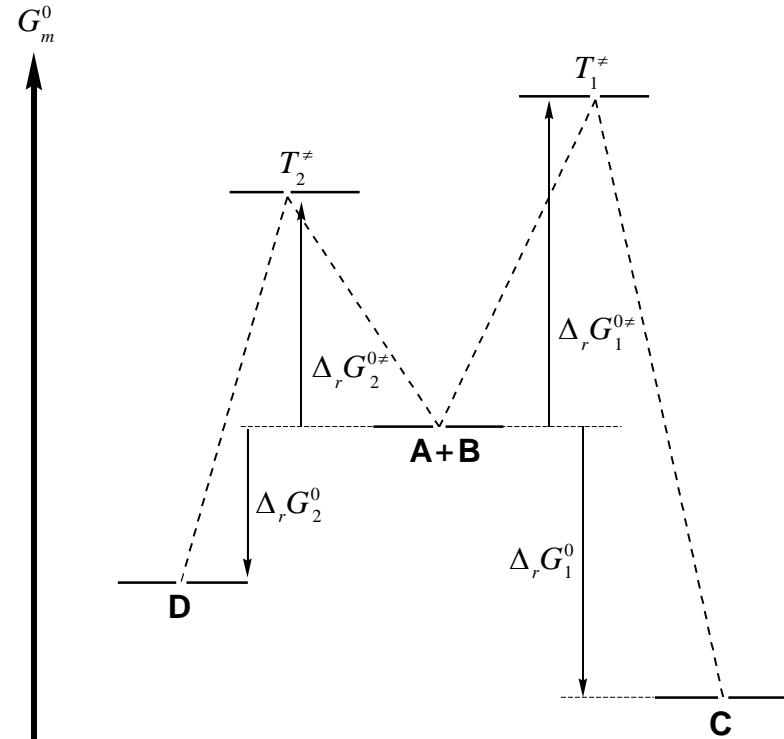
Réactions compétitives



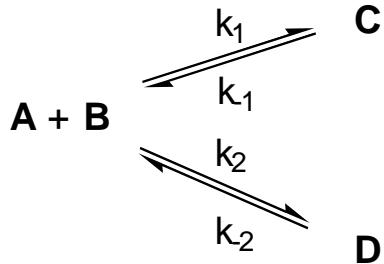
Hypothèses :

C plus stable que D : $|\Delta_r G_1^0| > |\Delta_r G_2^0|$

D se forme plus rapidement que C : $|\Delta_r G_{r-1}^{0\neq}| > |\Delta_r G_2^{0\neq}|$



Aspect théorique

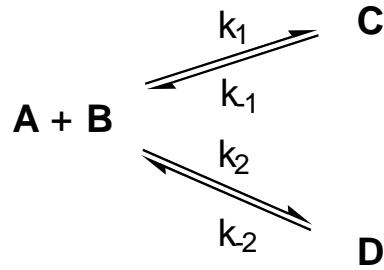


1er cas :les équilibres ne sont pas atteints

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[C]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^{0\neq} - \Delta_r G_2^{0\neq})}{RT}} \\ \Delta_r G_1^{0\neq} > \Delta_r G_2^{0\neq} \end{array} \right\} [D] > [C]$$

D est le produit majoritaire
D est le produit cinétique
La réaction est sous contrôle cinétique

Aspect théorique



2ème cas :les équilibres sont atteints

$$\left. \begin{array}{l} \frac{[C]}{[D]} = \frac{K_1^0}{K_2^0} = e^{-\frac{(\Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0)}{RT}} \\ \Delta_r G_1^0 < \Delta_r G_2^0 < 0 \end{array} \right\} [C] > [D]$$

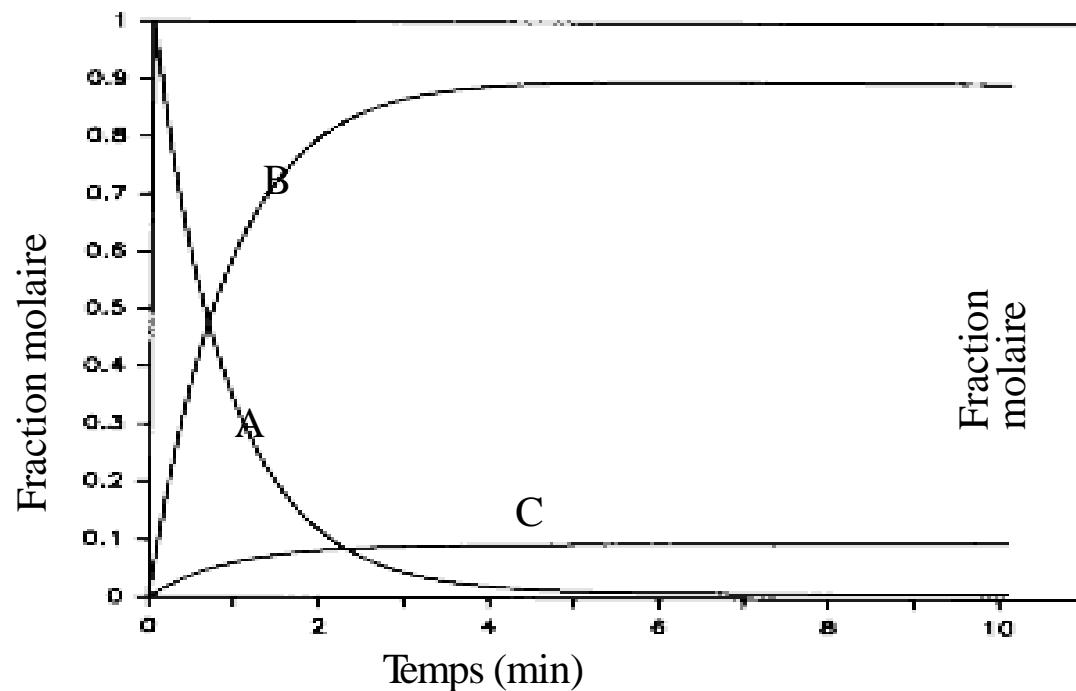
C'est le produit majoritaire

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

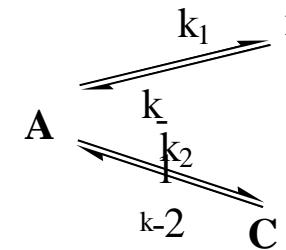
Influence du temps

Influence du temps : courbes cinétique

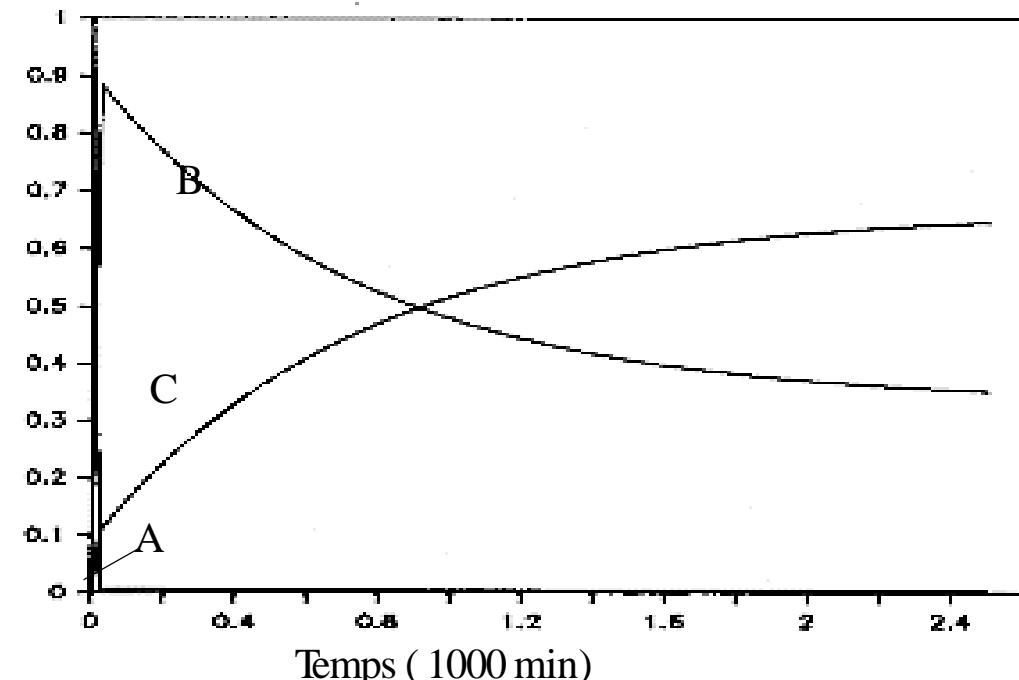
Proportions du réactif A et des produits B et C en fonction du temps



Régime déterminé par le contrôle cinétique



$$\begin{aligned} k_1 &= 1 \text{ min}^{-1} \\ k_1 &= 0,01 \text{ min}^{-1} \\ k_2 &= 0,1 \text{ min}^{-1} \\ k_2 &= 0,0005 \text{ min}^{-1} \end{aligned}$$



Régime déterminé par le contrôle thermodynamique

Influence de la température

Lorsque la température augmente, les constantes de vitesse augmentent

Loi d'Arrhénius

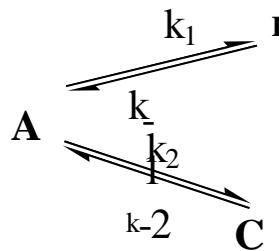
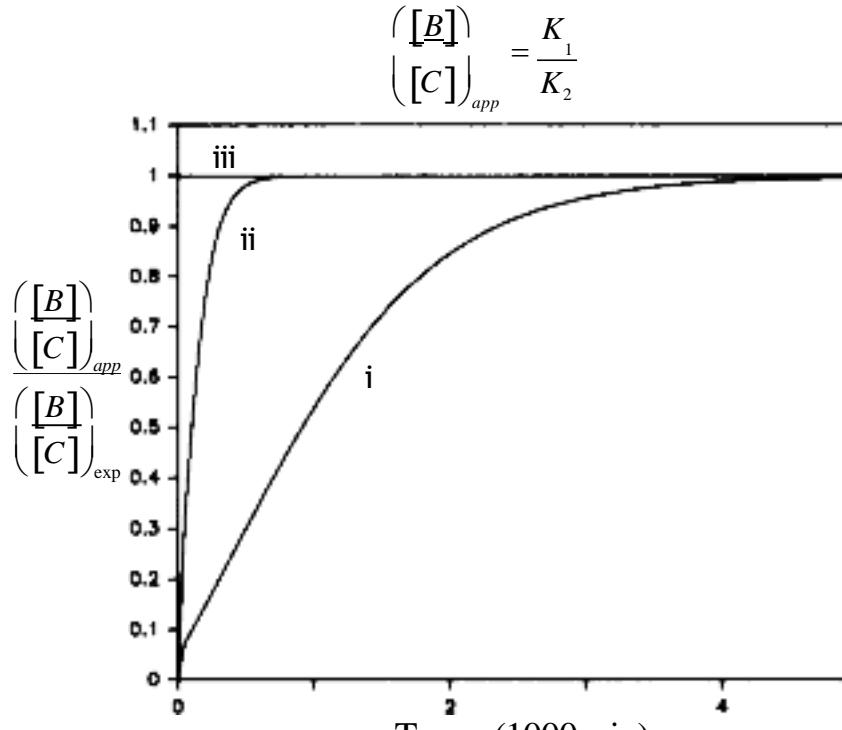
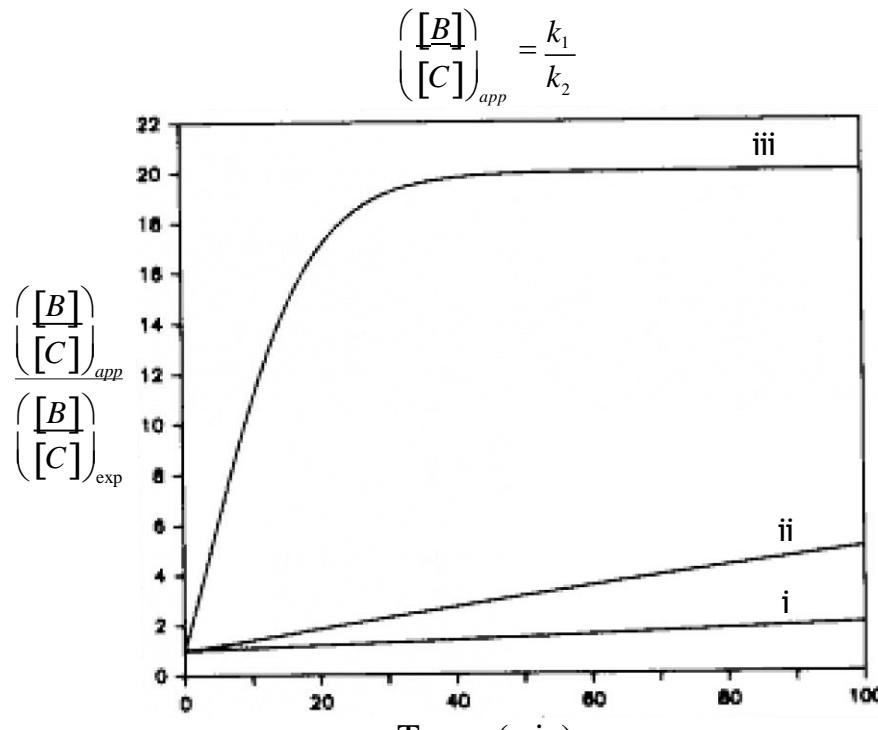
$$\frac{d \ln(k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

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



i

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

ii

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

iii

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

Réactions sous contrôle cinétique : Temps de réactions faibles

Températures basses

Réactions inverses lentes

Réactions sous contrôle thermodynamique

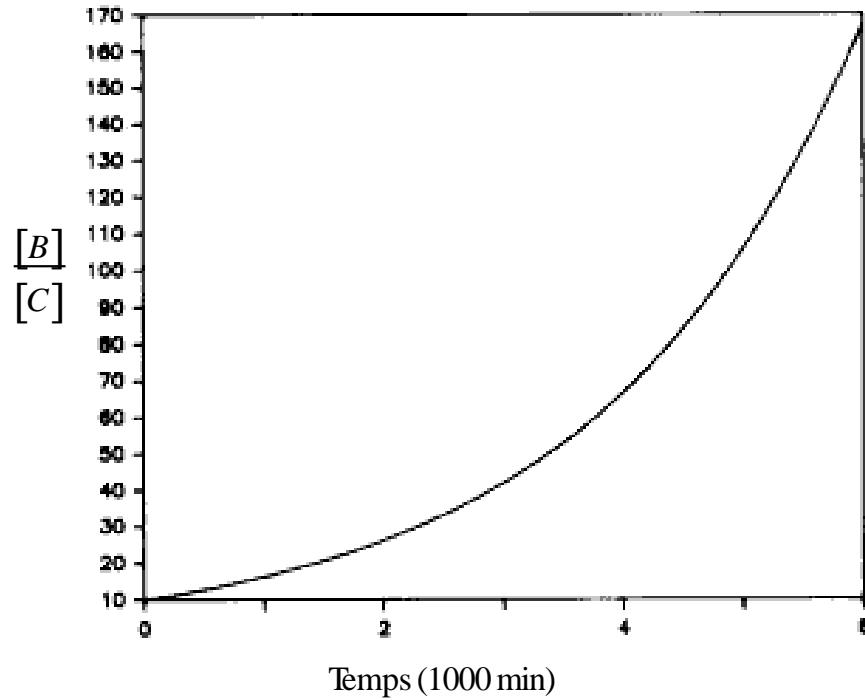
Temps de réactions importants

Températures élevées

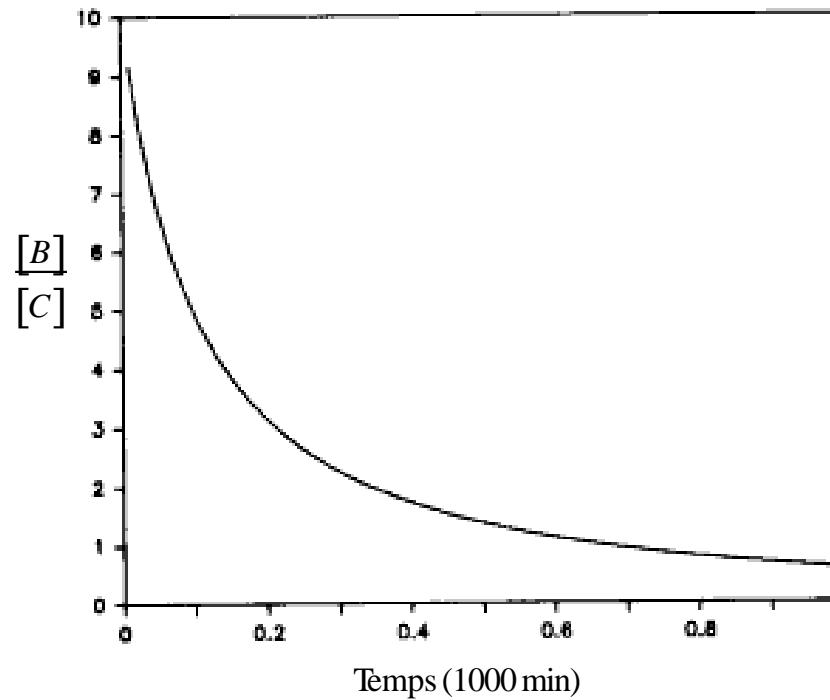
Réactions directes et inverses rapides

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

Courbes cinétiques



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



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

Réactivité chimique

Equation de Klopman-Salem (1968)

$$\Delta E = \sum_{ab} (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k \neq l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon_k R} + \sum_r \sum_s^{\text{occ. vac.}} - \sum_s \sum_r^{\text{occ. vac.}} \frac{2(\sum_a C_{ra} C_{sb} \beta_{ab})^2}{E_s - E_r}$$

Avec :

- q_a, q_b : populations électroniques dans les orbitales a et b ;
 - \square, 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 (interactions Dur-Dur de la théorie de Pearson)

CONTROLE DE CHARGE (OU ELECTROSTATIQUE)

Intéractions orbitalaires

Quantifiées par le recouvrement entre les orbitales

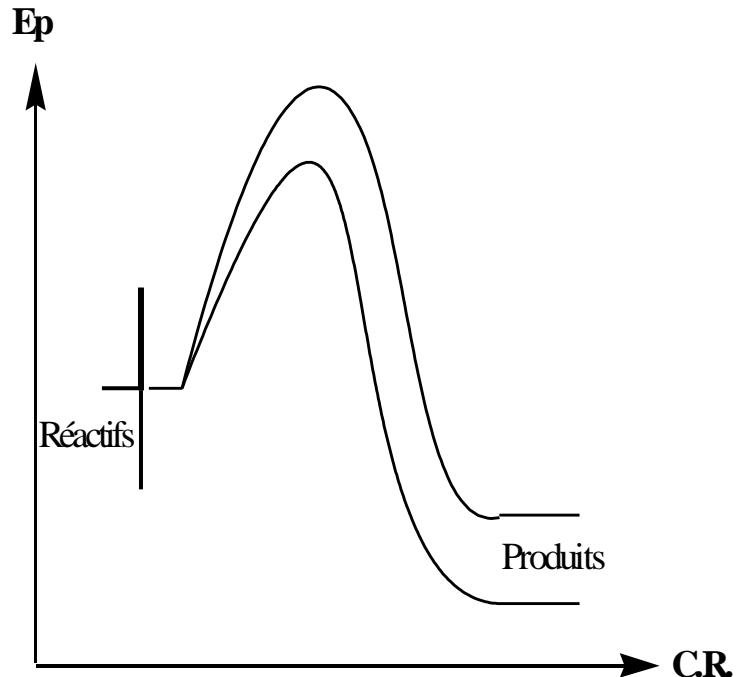
Intervient essentiellement pour des réactifs neutres dont les orbitales, diffuses, se recouvrent fortement (interactions Mou-Mou de la théorie de Pearson)

CONTROLE FRONTALIER

Raisonnement à tenir

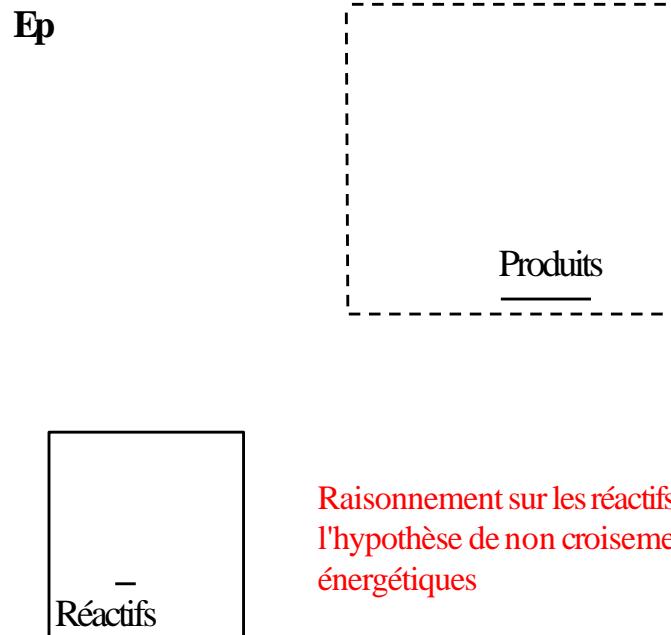
Pour l'étape dans laquelle intervient la sélectivité

- 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



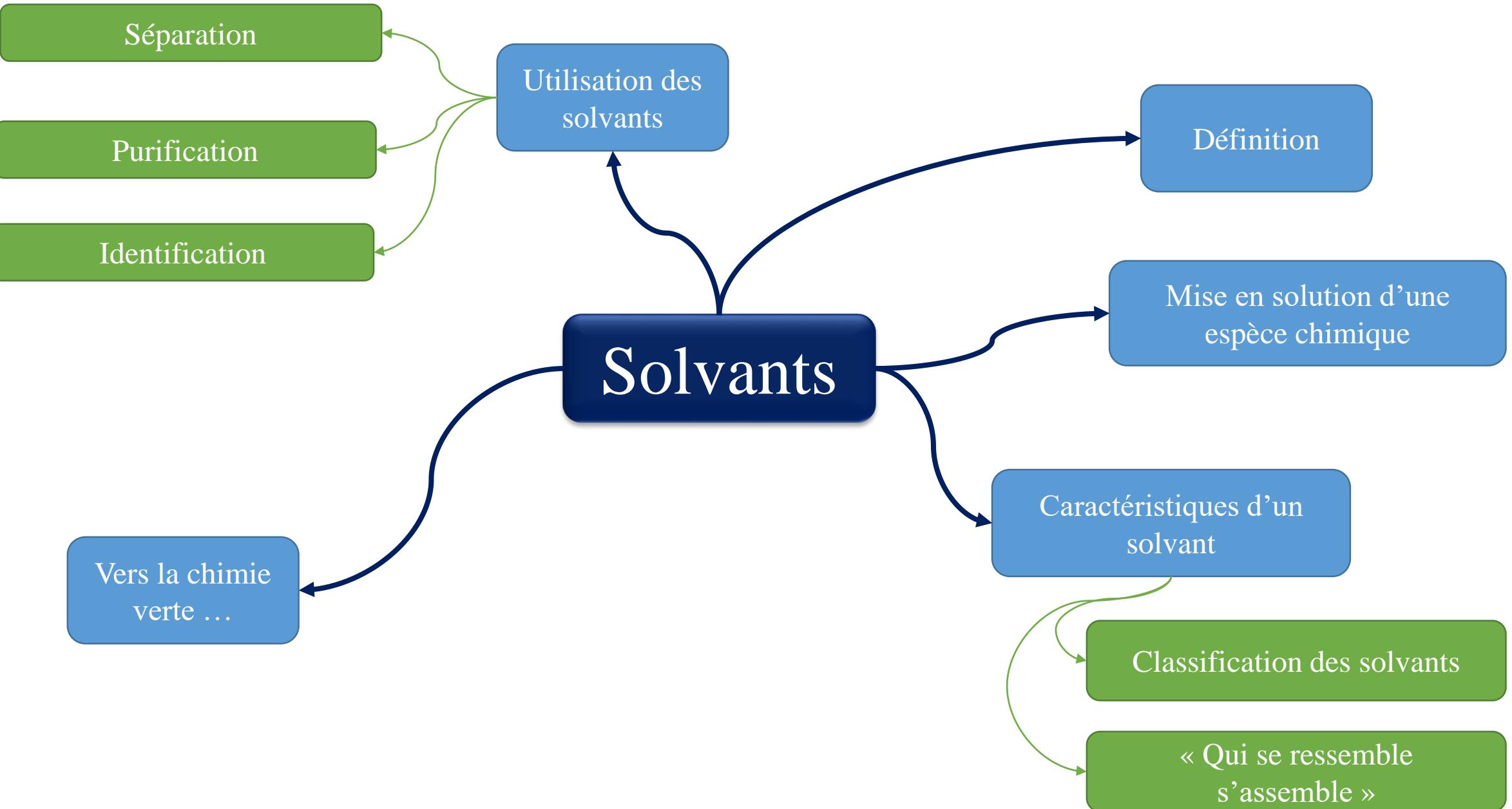
Raisonnement sur les réactifs en faisant l'hypothèse de non croisement des profils énergétiques

Raisonnement sur les produits (ou intermédiaires réactionnels)
Utilisation du postulat de Hammond

C.R. école normale supérieure de Lyon

SOLVANTS

LYO
N

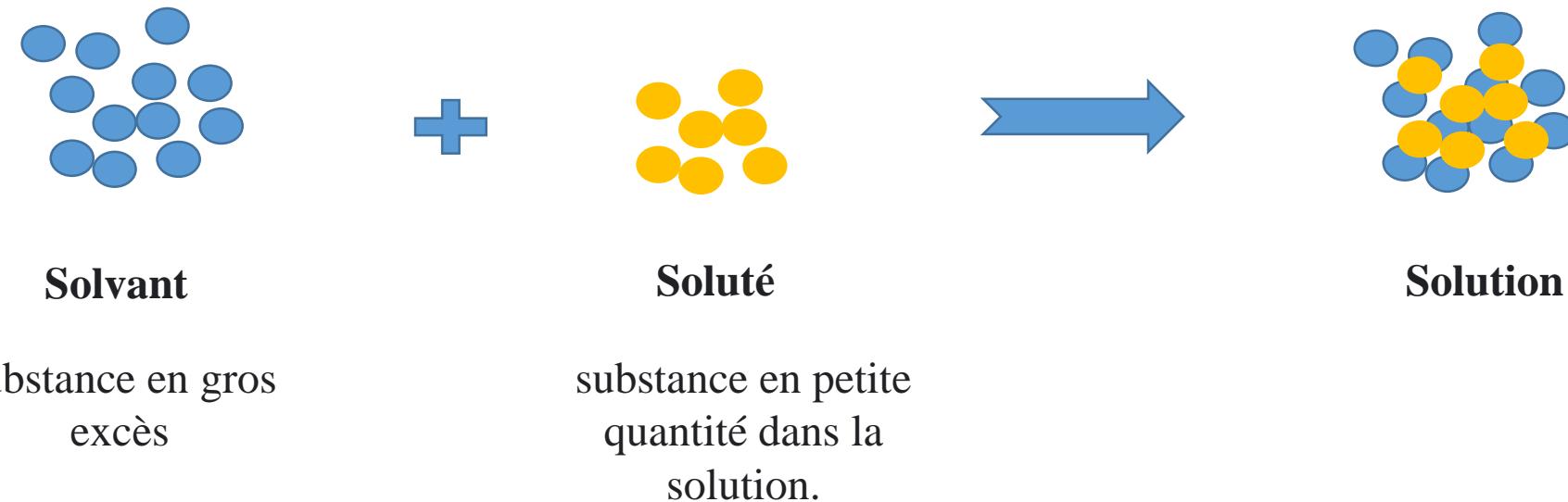


Définition



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**



Classification des solvants

Classification des solvants selon leur structure moléculaire

*Portiques
polaires*

*Aprotiques
polaires*

*Aprotiques
apolaires*

Classification des solvants

Classification des solvants selon leur structure moléculaire

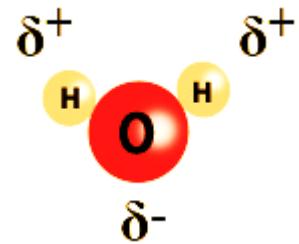
Classification des solvants	Exemples
Solvants polaires protiques	L'eau H_2O L'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ L'acide éthanoïque CH_3COOH
Solvants polaires protiques	Acétone
Solvants apolaires	Cyclohexane C_6H_{12} , Hexane, C_6H_{14} ,

Classification des solvants

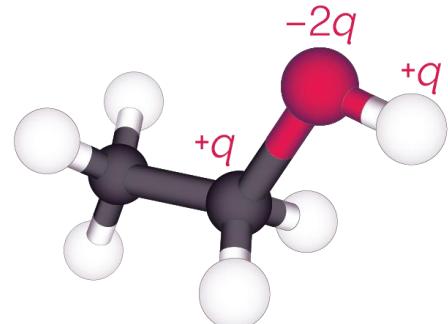
Classification des solvants selon leur structure moléculaire

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

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



Exemple de molécule d'eau



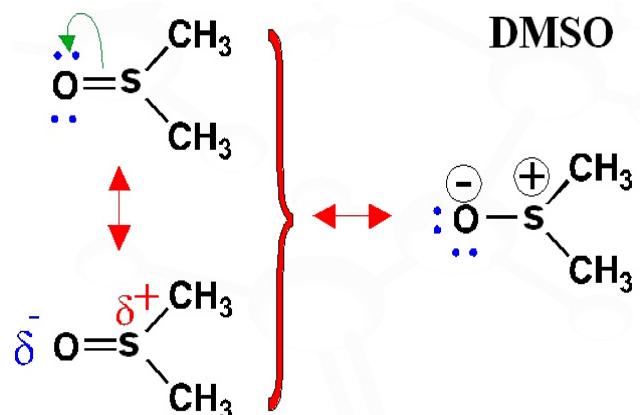
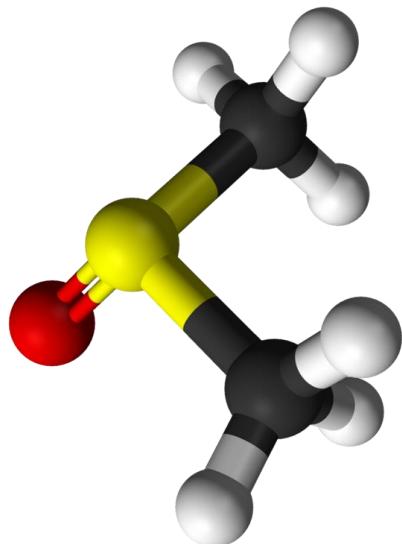
Exemple de molécule de l'éthanol

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



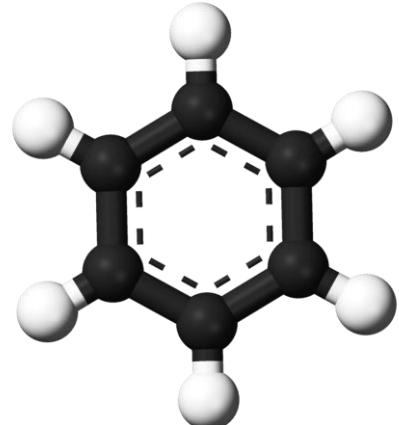
Exemple le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$),

Classification des solvants

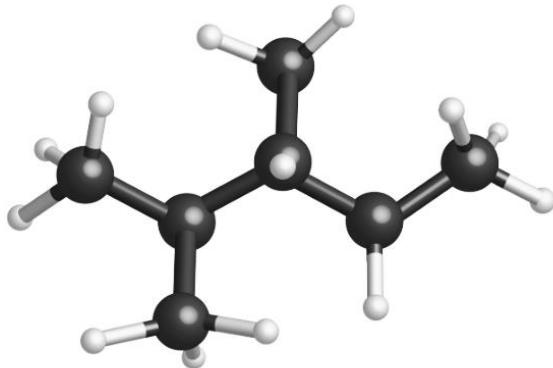
Classification des solvants selon leur structure moléculaire

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 additifs (tensioactifs, solution tampon.,,,)
- Acide sulfurique concentré

Sont les solvants inorganiques les plus connus.

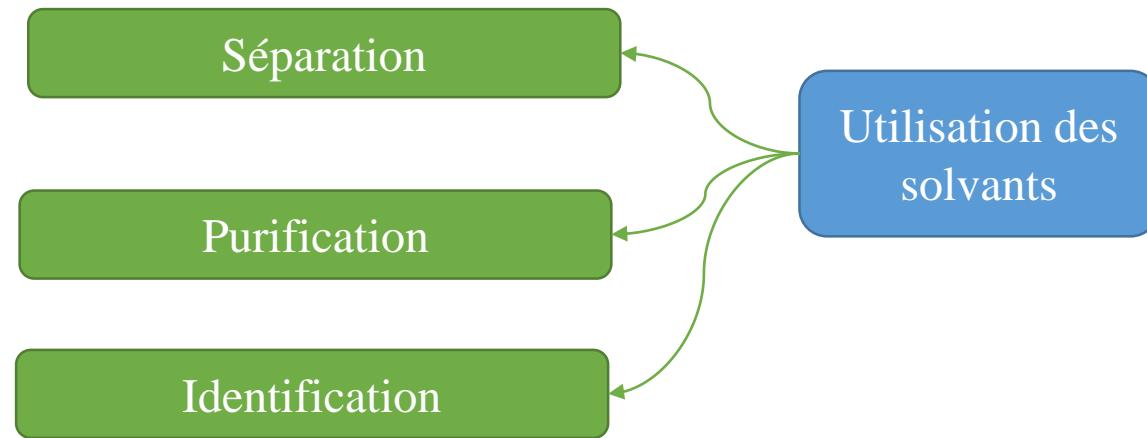
Classification des solvants

Classification des solvants selon leur composition

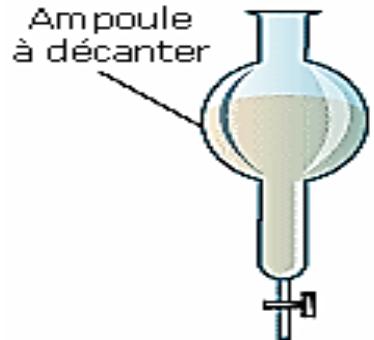
Les solvants organiques

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

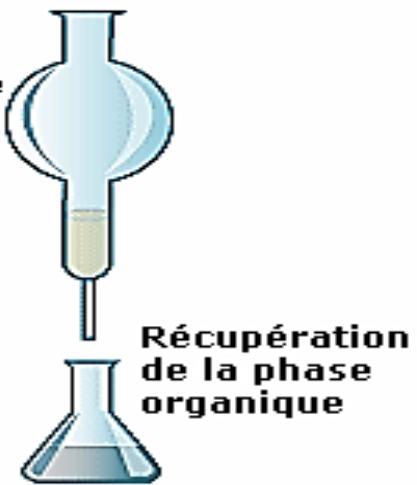
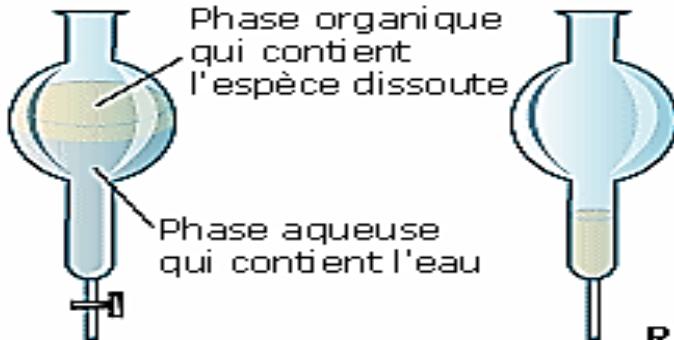
Les solvants hydrocarbures	Les solvants oxygénés	Les solvants halogénés
<ul style="list-style-type: none">▪ Les hydrocarbures aliphatiques : alcanes, alcènes▪ Les hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylène.	<ul style="list-style-type: none">▪ Les alcools : éthanol, méthanol▪ Les cétones : acétone▪ 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).



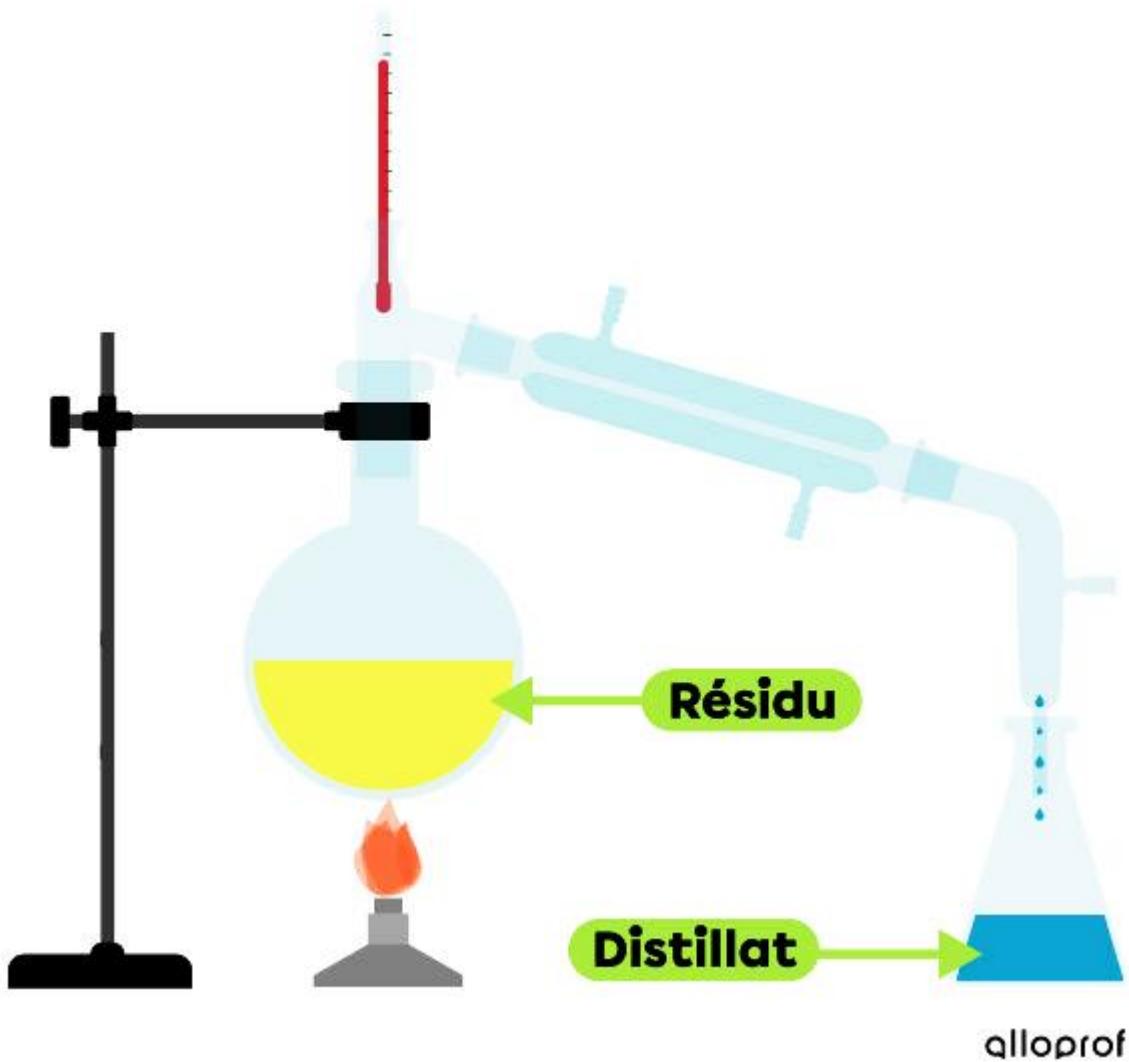
Décantation



**Mise en contact
du solvant avec
l'espèce dissoute
dans l'eau**



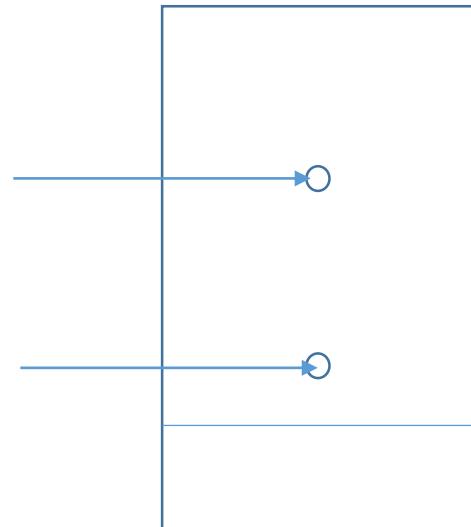
Hydro-distillation



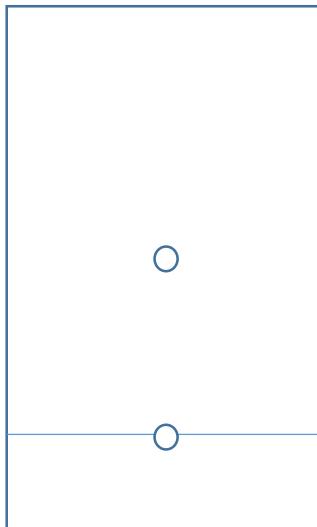
Identification

Chromatographie

Composé le moins polaire



Composé le plus polaire

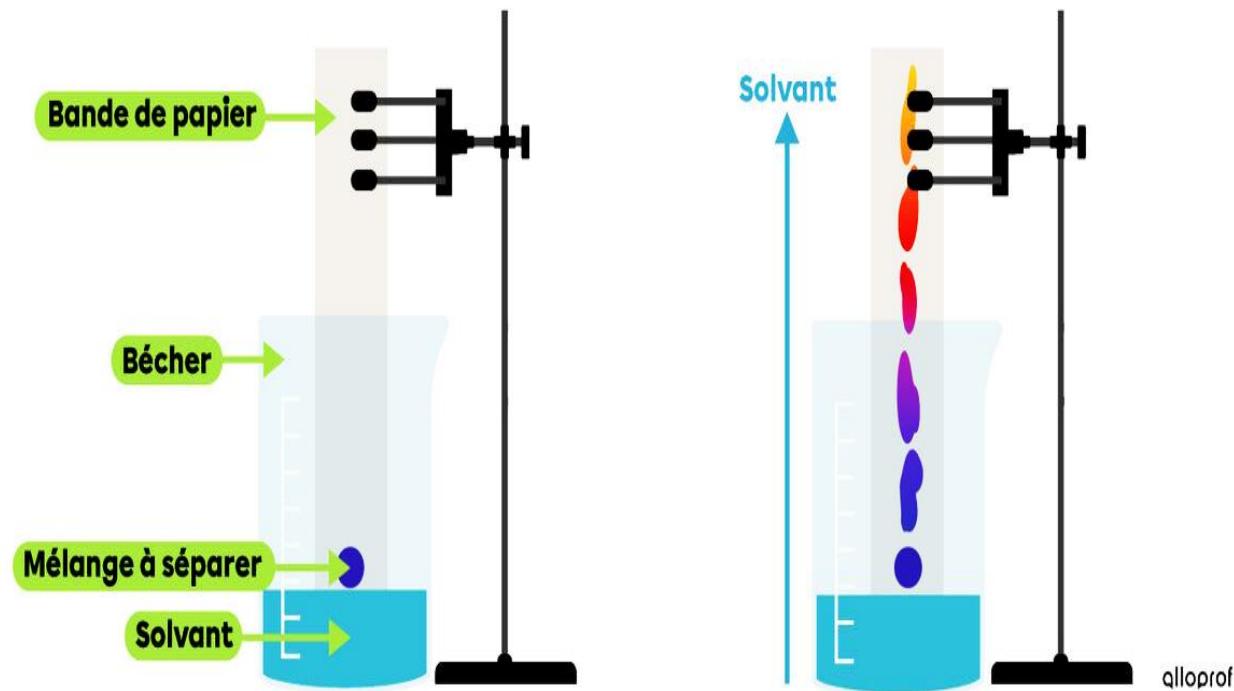


Eluant :
50% AcOEt, 50 %
hexane

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