

RENÉ MILCENT

Chimie Organique

Stéréochimie, entités réactives et réactions

COLLECTION ENSEIGNEMENT SUP //// Chimie

- Classes prépas • PCEM
- Pharmacie 1^{re} année • Licence de chimie


EDP
SCIENCES

CHIMIE ORGANIQUE

CHIMIE ORGANIQUE

***Stéréochimie,
entités réactives
et réactions***

René MILCENT



17, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

Du même auteur :

Chimie organique hétérocyclique, EDP Sciences, 2003

Imprimé en Espagne

ISBN : 978-2-86883-875-9

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2007

*Je dédie ce livre à François, mon petit-fils,
et à tous mes étudiants.*

Avant-propos

La **chimie organique** représente la partie la plus importante de la chimie du carbone. L'étude de l'élément « carbone » (à l'état pur dans le diamant, et présent à plus de 99 % dans le charbon ou le graphite) et celle d'autres composés comme les carbures métalliques représentent la partie dite inorganique ou minérale de la chimie de cet élément. L'adjectif « organique » (provenant de la vie) a une origine historique puisque la première molécule synthétisée, l'urée, était d'origine naturelle (*Frédéric Wöhler*, 1840).

La chimie organique est, de nos jours, la science qui étudie les molécules constituées d'un ou plusieurs atomes de carbone liés entre eux et à d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), parmi les plus importants. Dans les composés organométalliques, des métaux entrent dans la composition de la molécule : on peut citer parmi eux les plus souvent rencontrés, le sodium (Na), le potassium (K), le lithium (Li), appelés métaux alcalins, ou le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et surtout le magnésium (Mg).

Dérivée de la chimie organique et de la biochimie, il existe la **chimie bio-organique**, terme redondant dans la mesure où « bio » et « organique » ont la même signification (la vie). Cette branche de la chimie organique recouvre l'étude chimique et physicochimique des composés d'origine naturelle ainsi que les mécanismes chimiques impliqués dans les processus biologiques moléculaires. La **chimie biologique** (terme utilisé au XIX^e siècle pour désigner la biochimie) se consacre plus particulièrement à la synthèse des composés d'origine naturelle.

Il existe des traités de chimie organique, dont le renom n'est plus à faire, et qui ont aidé l'auteur à écrire ces pages (en particulier ceux de Mary et Louis F. Fieser, Jerry March, ou K. Peter Vollhardt et Neil E. Schore, parmi d'autres). Il existe aussi d'excellents cours et dictionnaires dans ce domaine. Par contre, peu d'ouvrages proches d'un guide pour l'étudiant débutant ont été conçus, des ouvrages qui se rapprochent d'un cours, dans la mesure où, définitions et exemples se succèdent selon un ordre aussi logique que possible dans les différentes parties de la chimie organique. C'est ce que l'auteur

a tenté de réaliser, en espérant y avoir réussi. Ainsi, l'étudiant peut y retrouver une définition sans être obligé de lire plusieurs pages préliminaires, et aussi, d'y trouver des exemples simples qui l'éclairent immédiatement, ou complexes, et qui lui ouvrent d'autres perspectives.

Cet ouvrage ne peut pas se substituer à un cours magistral, mais il peut l'accompagner. Sa structure qui ne fait pas apparaître les fonctions les unes après les autres selon le schéma français classique, permet, par contre, des généralisations plus facilement accessibles par groupes réactionnels.

La recherche de la concision et de la clarté a été étayée par une longue expérience pédagogique de l'auteur, et en particulier, les longues discussions qu'il a pu avoir avec les étudiants à la fin des cours.

La simplicité a prévalu volontairement dans les premiers chapitres, mais des compléments parfois nécessaires ont été ajoutés dans les chapitres suivants, en fonction des besoins. Par exemple, pour ce qui concerne les liaisons du carbone : au premier chapitre sont présentées les différentes hybridations des orbitales de cet élément, de l'oxygène, et de l'azote, et au chapitre 14, la théorie des orbitales moléculaires, ce qui rend la chimie organique plus accessible aux étudiants dont ce n'est qu'une matière de concours (par exemple le PCEM). Pour les autres, il suffit qu'ils se reportent au chapitre 14.

L'utilisation de couleurs apporte dans certains cas un moyen de mieux suivre le déroulement de mécanismes, voire de rendre moins austère l'apprentissage de cette discipline. Certains schémas sont encadrés, d'autres ne le sont pas. Le degré d'intérêt de telle réaction, mécanisme ou exemple est purement subjectif, sauf pour les réactions les plus classiques, et ne pourra donc satisfaire tous les chimistes qui voudront y jeter un œil, selon leurs propres conceptions du sujet traité.

Des notes ont été ajoutées à certains endroits du texte. Elles sont parfois utiles pour expliquer un terme utilisé : par exemple, la distillation azéotropique, ou le benzyne... Elles sont peu nombreuses afin de ne pas être une gêne à la lecture. Les années de découverte des réactions les plus connues sont parfois approximatives en raison de publications multiples sur le sujet à une même époque.

L'orthographe de certains termes est variable selon les ouvrages en français. Par exemple, protoné ou protonné, dipole ou dipôle... L'auteur a donc fait un choix délibéré, selon ses propres sources d'information.

Comme le titre de l'ouvrage l'indique, la physico-chimie n'a pas été traitée. En raison de l'importance du développement de ce domaine et de certaines contraintes éditoriales, il a été jugé plus pertinent que les étudiants se reportent, dans ces conditions, vers des livres spécialisés facilement accessibles.

Pour terminer ces quelques lignes, l'auteur tient à exprimer toute son amitié, sa gratitude et ses chaleureux remerciements à Messieurs Géo BARBIER et François CHAU, Maîtres de Conférences à l'Université Denis Diderot à Paris : d'abord, à Monsieur Géo BARBIER, pour les discussions pédagogiques toujours fructueuses et qui ont été utiles pour la rédaction de certains points de cet ouvrage, et ensuite, à Monsieur François CHAU, pour l'important et minutieux travail de relecture qu'il a effectué, sans oublier les excellents conseils qu'il a prodigués avec beaucoup de générosité.

Sommaire

PREMIÈRE PARTIE :

Molécules et entités réactives	7
Chapitre 1 - Atomes et leurs types de liaison en chimie organique	9
Chapitre 2 - La molécule : formules brute et développée	23
Chapitre 3 - Isoméries structurales et géométriques	39
Chapitre 4 - Stéréoisomérisie-stéréochimie	51
Chapitre 5 - Polarisatien des liaisons	127
Chapitre 6 - Entités réactives	175

SECONDE PARTIE :

Les grands mécanismes réactionnels	271
Chapitre 7 - Généralités	273
Chapitre 8 - Les réactions de substitution	287
Chapitre 9 - Les réactions d'addition sur les alcènes et alcynes	457
Chapitre 10 - Les réactions d'addition sur les groupes carbonyle, imine et nitrile	517
Chapitre 11 - Les réactions d'élimination	603
Chapitre 12 - Les réactions d'oxydation	645
Chapitre 13 - Les réactions de réduction	689
Chapitre 14 - Les réarrangements	745

PREMIÈRE PARTIE :

MOLÉCULES ET ENTITÉS RÉACTIVES

Chapitre 1 - Atomes et leurs types de liaison en chimie organique

Chapitre 2 - La molécule : formules brute et développée

Chapitre 3 - Isoméries structurales et géométriques

Chapitre 4 - Stéréoisomérisation-stéréochimie

Chapitre 5 - Polarisation des liaisons

Chapitre 6 - Entités réactives

Chapitre 1

Les atomes et leurs types de liaisons en chimie organique

Sommaire :

1.1 L'atome de carbone	10
1.1.1 - Les orbitales atomiques (voir aussi § 14.1)	13
1.1.2 - Les orbitales hybridées du carbone	13
1.1.2a - L'hybridation sp^3	14
1.1.2b - L'hybridation « sp^2 »	15
1.1.2c - L'hybridation « sp »	17
1.1.3 - L'allène $CH_2=C=CH_2$ et ses dérivés	18
1.2 L'oxygène (configuration électronique et types de liaisons)	19
1.3 L'azote (configuration électronique et types de liaisons)	20

Remarque importante : ce chapitre ne constitue qu'un rappel du cours d'atomistique. Les lois de remplissage des cases quantiques sont considérées connues.

Un complément à ce chapitre concernant les orbitales atomiques et moléculaires (liantes, anti-liantes, non liantes, HOMO et LUMO) est donné dans la section 14.7.

1.1 L'atome de carbone

L'élément « carbone » est situé dans le milieu de la seconde période du **tableau de Mendéléïev** (tableau 1.1) entre le bore (B) et l'azote (N).

Familles →	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
périodes ↓								
1	1,008 1 H							4 2 He
2	6,94 3 Li	9,01 4 Be	10,81 5 B	12,01 6 C	14,01 7 N	16 8 O	19 9 F	20,18 10 Ne
3	22,99 11 Na	24,31 12 Mg	26,98 13 Al	28,09 14 Si	30,97 15 P	32,06 16 S	35,45 17 Cl	39,95 18 Ar

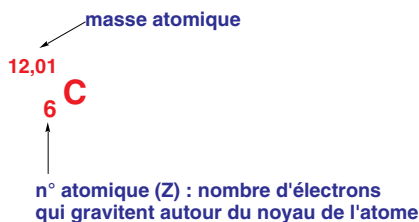
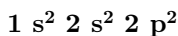


Tableau 1.1

Le carbone appartient à la 4^e famille des éléments. Son numéro atomique, (**Z**), est 6 ; il possède donc 6 électrons e^- (deux sur la couche 1, et quatre sur la couche 2) qui gravitent autour du noyau, lequel est constitué de 6 protons chargés positivement ce qui confère la neutralité électrique de l'atome. Sa configuration électronique est :



L'isotope naturel ^{13}C non radioactif, froid, est le plus abondant, avec environ 1% de la quantité du ^{12}C . Il contient dans le noyau de l'atome 6 protons et un neutron. L'isotope ^{14}C , radioactif ou chaud, à l'état de traces dans la nature, contient dans le noyau un neutron supplémentaire par rapport à ^{13}C (6 protons et 2 neutrons).

Rappel : les isotopes d'un même élément ont un même nombre de protons et d'électrons ce qui assure la neutralité électrique de l'atome, mais se différencient par le nombre de neutrons présents dans le noyau de l'atome à côté des protons. Comme leur nom l'indique, les neutrons ne portent aucune charge électrique, mais possèdent une masse égale à celle du proton. Ce qui explique la variation de la masse atomique (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C).

La 8^e famille des éléments du tableau de **Mendéléïev** regroupe les gaz nobles ou rares : hélium (He), néon (Ne), krypton (Kr), xénon (Xe) et radon (Rn). Ce sont des éléments inertes chimiquement qui ne peuvent ni perdre ni gagner des électrons et sont les plus stables. Les éléments des autres familles sont actifs chimiquement car ils perdent ou gagnent des électrons en formant des liaisons dans les réactions afin d'atteindre la

configuration électronique du gaz rare qui leur est le plus proche, de numéro atomique Z plus faible ou plus élevé, ce qui les stabilise.

Pour la plupart des éléments de la seconde période, la stabilité est donc acquise lorsque 8 électrons sont présents sur la couche 2 (ce qui correspond à la configuration électronique stable du néon $1s^2, 2s^2, 2p^6, Z = 10$). C'est la **règle dite de l'octet**, soit 4 doublets d'électrons sur la couche externe de l'atome.

La position centrale du carbone avec $Z = 6$ dans le tableau de *Mendéléiev* (figure 1.1) nécessiterait a priori, qu'il perde ou gagne 4 électrons pour obtenir respectivement les configurations des gaz rares les plus proches ${}_2\text{He}$ (hélium) ou ${}_{10}\text{Ne}$ (néon), devenant ainsi des ions C^{4+} ou C^{4-} . Cette éventualité est impossible car elle suppose un apport très important d'énergie peu compatible avec la nature des réactions de la chimie organique.

Une autre solution qui permet à l'atome de carbone de parvenir à la configuration électronique du néon est la mise en commun de ses quatre électrons de la couche 2 avec d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes, pour n'en citer que les plus classiques, ou d'autres atomes de carbone, en formant ainsi **quatre liaisons dites covalentes**, comme dans le méthane, CH_4 . Réciproquement, les éléments ainsi liés au carbone mettent eux aussi en commun leurs propres électrons avec le carbone. Cette réciprocité des éléments dans la mise en commun d'électron(s) lors de la formation des liaisons covalentes leur permet d'obtenir chacun une configuration de gaz rare : ainsi, par exemple, l'hydrogène ${}_1\text{H}$, gagne un électron et obtient la configuration de l'hélium, ${}_2\text{He}$, et le fluor, ${}_9\text{F}$, celle du néon, ${}_{10}\text{Ne}$.

On remarquera que la configuration électronique du carbone est différente selon qu'il est dans son état fondamental, non lié, ou au contraire, partie d'une molécule, formant alors quatre liaisons covalentes (figures 1.1 et 1.2).

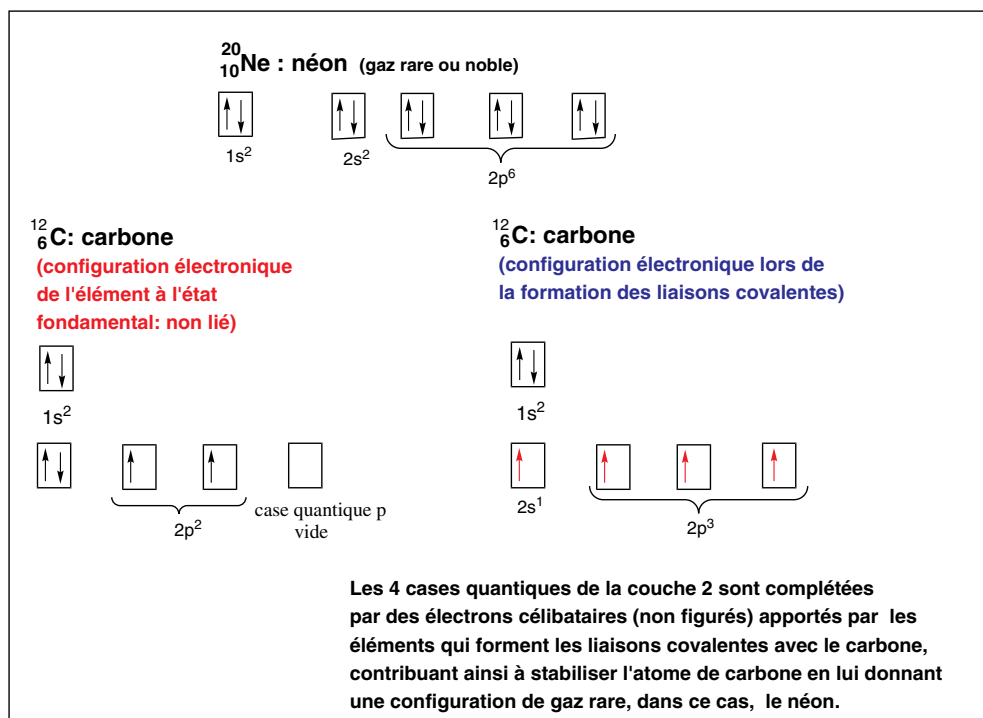


Figure 1.1

Rappel : une case quantique figurée par un petit rectangle ne peut pas recevoir plus de deux électrons de même type « s » ou « p » (pour les deux premières couches). Tous les électrons d'un atome sont disposés dans des cases quantiques où ils sont seuls, électrons dits « célibataires » ou par deux, électrons dits « appariés » formant une paire ou un doublet d'électrons. Dans ce dernier cas, ils ont des spins contraires représentés par des flèches inversées, ce qui signifie que leurs rotations par rapport à leurs axes de symétrie sont inversées.

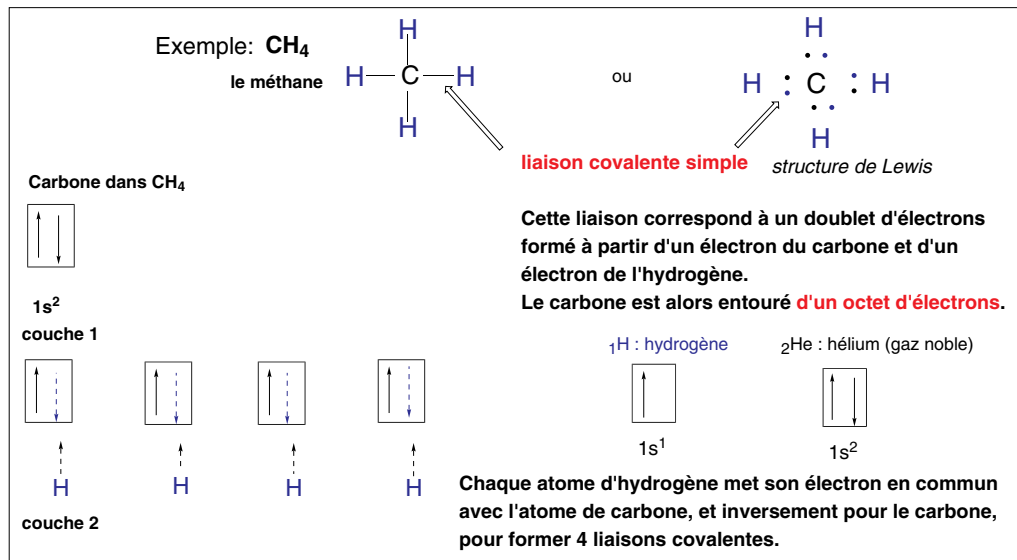
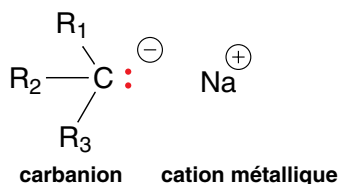


Figure 1.2

Une liaison covalente, symbolisée par un trait, résulte donc de la mise en commun d'un électron célibataire par chaque atome qui la constitue, ces deux électrons définissent le doublet de liaison. Il est possible qu'un élément, comme l'oxygène ou l'azote, mette en commun plusieurs de ses électrons avec le carbone, créant ainsi des doubles (2 doublets = 4 électrons) ou triples liaisons (3 doublets = 6 électrons), chaque liaison gardant un caractère covalent.

Comme la figure 1.2 le montre, le méthane est constitué d'un atome de carbone lié par quatre liaisons covalentes aux quatre atomes d'hydrogène. Le carbone obtient ainsi 8 électrons (octet d'électrons) sur sa seconde couche (comme le néon) et chacun des hydrogènes acquiert par sa liaison au carbone un électron ce qui lui donne la configuration électronique de l'hélium.

Le carbone peut aussi former des liaisons ioniques avec les métaux alcalins (sodium, potassium et lithium). Dans ce cas, le carbone forme trois liaisons covalentes ce qui lui apporte trois fois un électron, et le métal lui transfère le quatrième électron (règle de l'octet) : le métal, neutre dans son état fondamental, ayant perdu un électron devient un cation métallique M^+ . Ce 4^e électron fourni ainsi au carbone, sans mise en commun réciproque comme dans les liaisons covalentes, le transforme alors en un anion, groupe qui porte une charge négative sur ce carbone et appelé **carbanion** (figure 1.3) (§ 6.13).



R_1 , R_2 , R_3 représentent des atomes ou groupes d'atomes formant chacun une liaison covalente avec l'atome de carbone

Figure 1.3

1.1.1 – Les orbitales atomiques (voir aussi § 14.1)

L'orbitale d'un électron dans un atome est le lieu géométrique de l'espace où il existe une très forte probabilité de le trouver. Le carbone et les autres éléments de la seconde période sont constitués de deux types d'électrons : électrons « s » et électrons « p ». Les éléments de la première période, hydrogène et hélium ne possèdent que des électrons « s ».

Les orbitales atomiques des électrons « s » (figure 1.4) sont décrites par des **sphères centrées sur le noyau de l'atome**, que cet électron soit $1s$ (première couche correspondant à l'hydrogène, $1s^1$, avec un seul électron, et à l'hélium, « $1s^2$ », avec deux électrons, ou « $2s$ », correspondant alors aux électrons « s » de la seconde couche (lithium, béryllium, bore, carbone, azote, oxygène, fluor, néon) et dont le nombre n'excède pas deux (remplissage d'une seule case quantique par couche).

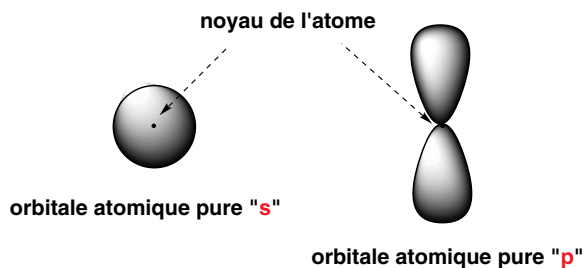


Figure 1.4

Par contre, les orbitales atomiques des électrons « p » sont représentées par **deux lobes symétriques par rapport au noyau de l'atome**. Ces électrons « p » ne sont présents qu'à partir de la couche 2 où ils n'excèdent pas le nombre de 6.

1.1.2 – Les orbitales hybridées du carbone

Lorsque le carbone forme des liaisons covalentes avec d'autres atomes, les électrons de la seconde couche « $2s^2 2p^2$ » présents à l'état fondamental dans deux cases quantiques, une « s » et deux « p », se répartissent dans les quatre cases quantiques qui constituent la couche 2, **une « s » et trois « p » et deviennent « $2s^1 2p^3$ »** (figure 1.2).

Selon la nature des liaisons créées entre le carbone, et d'autres atomes, le carbone est dit dans l'état d'hybridation « sp^3 » (quatre liaisons simples), « sp^2 » (deux liaisons simples et une double liaison) ou sp (une liaison simple et une triple liaison).

Une liaison entre atomes correspond à un recouvrement des orbitales des deux électrons mis en commun formant ainsi une orbitale moléculaire. Si ce recouvrement est coaxial, la liaison est dite σ (sigma). S'il est latéral, la liaison ainsi créée est dite π (pi) (voir la figure 1.9).

1.1.2a – L'hybridation sp^3

Dans le cas où un atome de carbone forme 4 liaisons simples σ avec d'autres atomes, celui-ci est dans l'état d'hybridation « sp^3 ». Les 4 électrons de la seconde couche deviennent hybrides (entre « s » et « p ») et leurs 4 orbitales deviennent hybridées. Elles sont représentées par deux lobes dissymétriques (figure 1.5) centrés sur le noyau de l'atome.

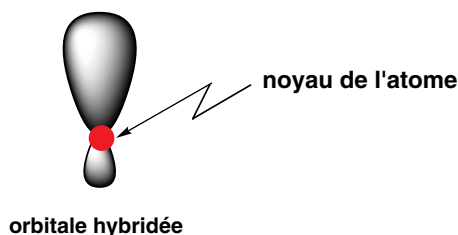


Figure 1.5

Les quatre axes de symétrie de ces orbitales hybridées du carbone font entre eux des angles dièdres égaux de $109^\circ 28'$. Le noyau du carbone est au centre de la représentation (figure 1.6). On parle alors de $C_{\text{tétraédral}}$.

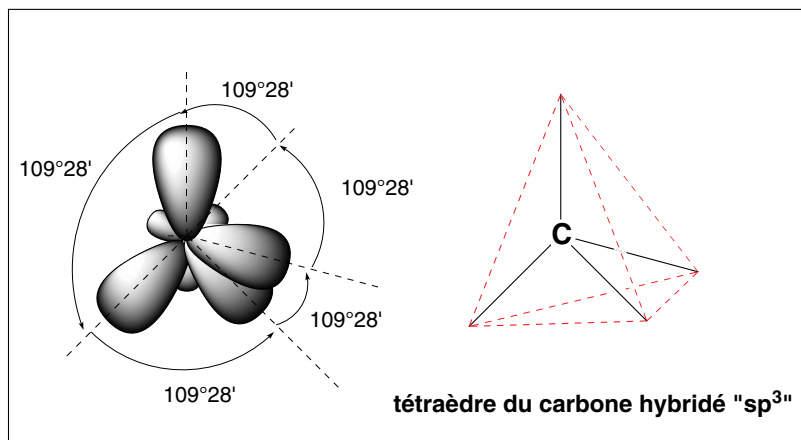


Figure 1.6

Ce type d'hybridation est celui du carbone dans le méthane CH_4 : 4 liaisons σ équivalentes sont formées par recouvrement des 4 orbitales hybridées « sp^3 » du carbone avec