

OU: CHM1721B

CHIMIE ORGANIQUE I



Matthew Lafrenière
University of Ottawa

University of Ottawa

OU: CHM1721B Chimie Organique I

Matthew Lafrenière

This text is disseminated via the Open Education Resource (OER) LibreTexts Project (<https://LibreTexts.org>) and like the thousands of other texts available within this powerful platform, it is freely available for reading, printing, and "consuming."

The LibreTexts mission is to bring together students, faculty, and scholars in a collaborative effort to provide an accessible, and comprehensive platform that empowers our community to develop, curate, adapt, and adopt openly licensed resources and technologies; through these efforts we can reduce the financial burden born from traditional educational resource costs, ensuring education is more accessible for students and communities worldwide.

Most, but not all, pages in the library have licenses that may allow individuals to make changes, save, and print this book. Carefully consult the applicable license(s) before pursuing such effects. Instructors can adopt existing LibreTexts texts or Remix them to quickly build course-specific resources to meet the needs of their students. Unlike traditional textbooks, LibreTexts' web based origins allow powerful integration of advanced features and new technologies to support learning.



LibreTexts is the adaptable, user-friendly non-profit open education resource platform that educators trust for creating, customizing, and sharing accessible, interactive textbooks, adaptive homework, and ancillary materials. We collaborate with individuals and organizations to champion open education initiatives, support institutional publishing programs, drive curriculum development projects, and more.

The LibreTexts libraries are Powered by [NICE CXone Expert](#) and was supported by the Department of Education Open Textbook Pilot Project, the California Education Learning Lab, the UC Davis Office of the Provost, the UC Davis Library, the California State University Affordable Learning Solutions Program, and Merlot. This material is based upon work supported by the National Science Foundation under Grant No. 1246120, 1525057, and 1413739.

Any opinions, findings, and conclusions or recommendations expressed in this material are those of the author(s) and do not necessarily reflect the views of the National Science Foundation nor the US Department of Education.

Have questions or comments? For information about adoptions or adaptations contact info@LibreTexts.org or visit our main website at <https://LibreTexts.org>.

This text was compiled on 06/07/2025

TABLE OF CONTENTS

Licensing

Partie I: Structures chimiques

- Module 1 : Structures moléculaires
 - Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet
 - Structures de résonance
 - Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques
 - Structures et formules des molécules organiques
 - Flèche poussant
- Module 2 : Analyse Conformationnelle
 - Les cycloalcanes
 - 2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes
 - 2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension
 - Structure et propriétés des alcanes
 - 2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes
 - 2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes
 - 2.3: Rotation dans des éthanes substitués
- Module 3 : Stéréochimie
 - Module 3: Stéréoisomères
 - 3.1: Molécules chirales
 - 3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S
 - 3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères
 - 3.4: Composés méso

Partie II: Réactivité Chimique

- Module 1 : Réactions acides et bases
 - Module 1 : Réactions acides et bases
 - 1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry
 - 1.2: Puissance de l'acide et de la base
 - 1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa
- Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones
 - Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones
 - 2.1: Structure du groupe carbonyle
 - 2.2: Réactivité du Groupe Carbonyle : Mécanismes d'addition
 - 2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques
- Unit 6: π bonds as Electrophiles & Nucleophiles
 - Réactions des alcènes
 - 3.2: Caractère nucléophile de la liaison π : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène
 - 7.7: Oxymercuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition
 - 7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration
 - 7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids
 - 7.11: Vicinal S_N Dihydroxylation with Osmium Tetroxide
 - 7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis
 - 7.13: 12.13: Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation

- [8: Properties of Alkenes](#)
 - [3.1: Propriétés physiques des alcènes](#)
- [Unit 7: Aromatic Compounds](#)
 - [Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity](#)
 - [4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène](#)
 - [Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile](#)
 - [4.1: Structure et énergie de résonance du benzène](#)
 - [4.2: Règle de Hückel](#)
 - [4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires!](#)
 - [4.4: Nitration et sulfonation du benzène](#)
 - [4.5: Alkylation de Friedel-Crafts](#)

[Index](#)

[Glossary](#)

[Detailed Licensing](#)

Licensing

A detailed breakdown of this resource's licensing can be found in [Back Matter/Detailed Licensing](#).

SECTION OVERVIEW

Partie I: Structures chimiques

University of Ottawa
CHM 1721B - Chimie Organique (English)
Matthew Lafrenière

Partie I: Structures Chimiques • Partie II: Réactivité Chimique

Module 1 : Structures moléculaires

Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet
Structures de résonance
Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques
Structures et formules des molécules organiques
Flèche poussant

Module 2 : Analyse Conformationnelle

Les cycloalcanes
2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes
2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension
Structure et propriétés des alcanes
2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes
2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes
2.3: Rotation dans des éthanes substitués

Module 3 : Stéréochimie

Module 3: Stéréoisomères
3.1: Molécules chirales
3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S
3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères
3.4: Composés méso

Partie I: Structures chimiques is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Module 1 : Structures moléculaires

Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet

Structures de résonance

Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques

Structures et formules des molécules organiques

Flèche poussant

Module 1 : Structures moléculaires is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

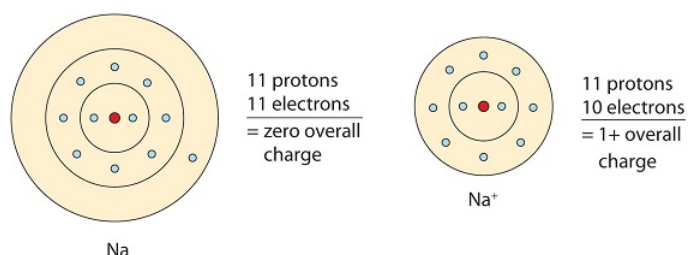
Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet

Il existe de nombreux types de liaisons et de forces chimiques qui lient les molécules ensemble. Les deux types de liaisons les plus élémentaires sont les liaisons ionique ou covalente. Dans la liaison ionique, les atomes transfèrent des électrons les uns aux autres. Les liaisons ioniques requièrent au moins un donneur d'électrons et un accepteur d'électrons. En revanche, les atomes ayant la même électronégativité partagent des électrons dans des liaisons covalentes, parce qu'aucun des deux atomes n'attire ou ne repulse de préférence les électrons qu'il partage.

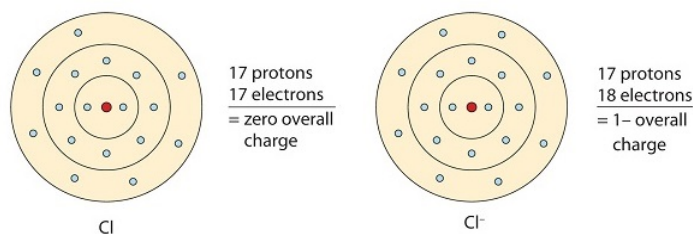
Introduction

La liaison ionique est le transfert complet d'électron(s) de valence entre atomes. C'est un type de liaison chimique qui génère deux ions chargés en sens inverse. Dans les liaisons ioniques, le métal perd des électrons pour devenir un cation chargé positivement, alors que le non-métal les accepte pour devenir un anion chargé négativement. Les liaisons ioniques nécessitent un donneur d'électrons, souvent un métal, et un accepteur d'électrons, un non-métal.

La liaison ionique est observée parce que les métaux ont peu d'électrons dans leurs orbites les plus extérieures. En perdant ces électrons, ces métaux peuvent obtenir une configuration de gaz noble et satisfaire à la règle de l'octet. De même, les non-métaux qui ont près de 8 électrons dans leur couche de valence ont tendance à accepter facilement des électrons pour obtenir une configuration de gaz noble. En liaison ionique, plus d'un électron peut être donné ou reçu pour satisfaire à la règle de l'octet. Les charges sur l'anion et le cation correspondent au nombre d'électrons donnés ou reçus. Dans les liaisons ioniques, la charge nette du composé doit être zéro.



Cette molécule de sodium donne l'électron seul dans son orbite de valence afin d'obtenir une configuration octet. Cela crée un cation chargé positivement en raison de la perte d'électrons.



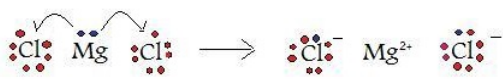
Cet atome de chlore reçoit un électron pour atteindre sa configuration octet, ce qui crée un anion chargé négativement.

L'énergie globale prévue du processus de liaison ionique, qui comprend l'énergie d'ionisation du métal et l'affinité électronique du non métal, est généralement positive, ce qui indique que la réaction est endothermique et défavorable. Cependant, cette réaction est très favorable en raison de l'attraction électrostatique entre les particules. À la distance interatomique idéale, l'attraction entre ces particules libère suffisamment d'énergie pour faciliter la réaction. La plupart des composés ioniques ont tendance à se dissocier dans les solvants polaires parce qu'ils sont souvent polaires. Ce phénomène est dû aux charges opposées sur chaque ion.

EXEMPLE : SELS DE CHLORE



Dans cet exemple, l'atome de sodium donne son électron de 1 valence à l'atome de chlore. Cela crée un cation sodium et un anion chlore. Notez que la charge nette du composé résultant est de 0.



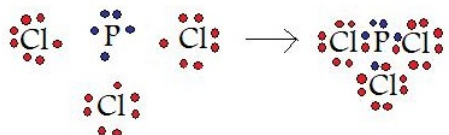
Dans cet exemple, l'atome de magnésium donne ses deux électrons de valence à des atomes de chlore. Chaque atome de chlore ne peut accepter qu'un seul électron avant d'atteindre sa configuration de gaz noble ; donc, 2 atomes de chlore sont nécessaires pour accepter les 2 électrons donnés par le magnésium. Notez que la charge nette du composé est de 0.

Liaison covalente

La liaison covalente est le partage des électrons entre les atomes. Ce type de liaison se produit entre deux atomes du même élément ou d'éléments proches l'un de l'autre dans le tableau périodique. Cette liaison se produit principalement entre les non-métaux, mais on peut aussi l'observer entre les non-métaux et les métaux.

Si les atomes ont des électronégativités similaires (la même affinité pour les électrons), des liaisons covalentes sont plus probables de se produire. Parce que les deux atomes ont la même affinité pour les électrons et qu'ils n'ont pas tendance à en donner, ils partagent des électrons afin d'obtenir une configuration octet et de devenir plus stables. De plus, l'énergie d'ionisation de l'atome est trop grande et l'affinité électronique de l'atome est trop faible pour que la liaison ionique se produise. Par exemple : le carbone ne forme pas de liaisons ioniques car il a 4 électrons de valence, la moitié d'un octet. Pour former des liaisons ioniques, les molécules de carbone doivent soit gagner, soit perdre 4 électrons. Ceci est très défavorable ; par conséquent, les molécules de carbone partagent leurs électrons de valence 4 à travers des liaisons simples, doubles et triples afin que chaque atome puisse obtenir des configurations de gaz noble. Les liaisons covalentes comprennent les interactions des orbitales sigma et pi ; par conséquent, les liaisons covalentes conduisent à la formation de liaisons simples, doubles, triples et quadruples.

Exemple: trichlorure de phosphore



Dans cet exemple, un atome de phosphore partage ses trois électrons non appariés avec trois atomes de chlore. Dans le produit final, ces quatre molécules possèdent toutes quatre 8 électrons de valence et satisfont à la règle de l'octet.

Liaison en chimie organique

Les liaisons ioniques et covalentes sont les deux extrêmes de la liaison. La covalence polaire est le type intermédiaire de liaison entre les deux extrêmes. Certaines liaisons ioniques contiennent des caractéristiques covalentes et certaines liaisons covalentes sont partiellement ioniques. Par exemple, la plupart des composés à base de carbone sont liés par covalence mais peuvent aussi être partiellement ioniques. La polarité est une mesure de la séparation des charges dans un composé. La polarité d'un composé dépend de la symétrie du composé et des différences d'électronégativité entre les atomes. La polarité se produit lorsque les éléments poussant les électrons, qui se trouvent sur le côté gauche du tableau périodique, échangent des électrons avec les éléments attirant les électrons, sur le côté droit du tableau. Cela crée un spectre de polarité : ionique (polaire) à une extrémité, covalent (non polaire) à l'autre, et covalent polaire au milieu.

Ces deux liaisons sont importantes en chimie organique. Les liaisons ioniques sont importantes car elles permettent la synthèse de composés organiques spécifiques. Les scientifiques peuvent manipuler les propriétés ioniques et ces interactions afin de former les produits désirés. Les liaisons covalentes sont particulièrement importantes puisque la plupart des molécules de carbone interagissent principalement par liaison covalente. La liaison covalente permet aux molécules de partager des électrons avec d'autres molécules, créant de longues chaînes de composés et rendant la vie plus complexe.

Références

1. Vollhardt, K. Peter C., and Neil E. Schore. Organic Chemistry Structure and Function. New York: W. H. Freeman, 2007.
2. Petrucci, Ralph H. General Chemistry: Principles and Modern Applications. Upper Saddle River, NJ: Pearson Education, 2007.
3. Brown, Theodore L., Eugene H. Lemay, and Bruce E. Bursten. Chemistry: The Central Science. 6th ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1994.

Problèmes de pratique

1. Ces composés sont-ils ioniques ou covalents ?

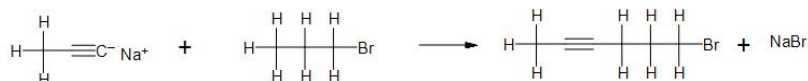


2. Dans les réactions suivantes, indiquer si les réactifs et les produits sont ioniques ou liés par covalence.

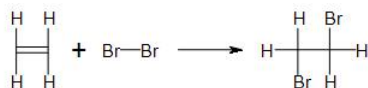
a)



b) Clarification : Quelle est la nature du lien entre le sodium et l'amide ? Quel type de liaison se forme entre la chaîne carbonée anionique et le sodium ?



c)



Les solutions

- 1) De gauche à droite : Covalent, Ionique, Ionique, Covalent, Covalent, Covalent, Covalent.
- 2a) Tous les produits et réactifs sont ioniques.
- 2b) liaison ionique et liaison ionique
- 2c) Tous les produits et réactifs sont covalents.

Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

Structures de résonance

Structures de résonance

Parfois, même lorsqu'on tient compte des charges formelles, la liaison de certaines molécules ou ions ne peut être décrite par une seule structure de Lewis. C'est le cas de l'ozone (O_3), un allotrope d'oxygène avec une structure en V et un angle O-O-O de $117,5^\circ$.

O_3

1. Nous savons que l'ozone a une structure en forme de V, donc un atome d'O est central :



2. Chaque atome O possède 6 électrons de valence, pour un total de 18 électrons de valence.

3. Attribuer une paire d'électrons de liaison à chaque liaison oxygène-oxygène donne



avec 14 électrons qui restent.

4. Si nous plaçons trois paires d'électrons isolées sur chaque oxygène terminal, nous obtenons

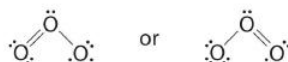


et qu'il reste 2 électrons.

5. À ce stade, les deux atomes d'oxygène terminaux ont des octets d'électrons. Nous plaçons donc les 2 derniers électrons sur l'atome central :

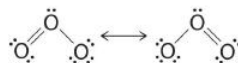


6. L'oxygène central n'a que 6 électrons. Nous devons convertir une paire isolée sur un atome d'oxygène terminal en une paire d'électrons de liaison - mais laquelle ? Selon celui que nous choisissons, nous obtenons soit



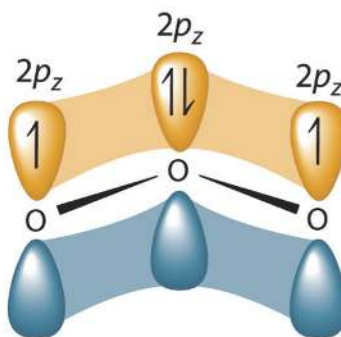
Lequel est correct ? En fait, ni l'un ni l'autre n'est correct. Les deux prédisent une liaison simple O-O et une liaison double O=O. Si les liens étaient de types différents (un simple et un double, par exemple), ils auraient des longueurs différentes. Il s'avère, cependant, que les deux distances de liaison O-O sont identiques, 127,2 pm, ce qui est plus court qu'une liaison simple O-O typique (148 pm) et plus long que la double liaison O=O en O_2 (120,7 pm).

Les structures équivalentes à points de Lewis, comme celles de l'ozone, sont appelées structures de résonance. La position des atomes est la même dans les différentes structures de résonance d'un composé, mais la position des électrons est différente. Des flèches à deux têtes relient les différentes structures de résonance d'un composé :



Avant le développement de la chimie quantique, on pensait que la flèche à double tête indiquait que la structure électronique réelle est une moyenne des structures représentées, ou que la molécule oscille entre les deux structures. Aujourd'hui, nous savons que les

électrons impliqués dans les doubles liaisons occupent une orbitale qui s'étend sur les trois molécules d'oxygène, combinant p orbitales sur les trois.



Structures de résonance

Notez le motif

Lorsqu'il est possible d'écrire plus d'une structure de résonance équivalente pour une molécule ou un ion, la structure réelle implique une orbitale moléculaire qui est une combinaison linéaire des orbitales atomiques de chacun des atomes.

CO₃²⁻

Comme l'ozone, la structure électronique de l'ion carbonate ne peut être décrite par une seule structure électronique de Lewis. Contrairement à O₃, cependant, les structures de Lewis décrivant CO₃²⁻ ont trois représentations équivalentes.

1. Parce que le carbone est l'élément le moins électronégatif, nous le plaçons en position centrale :

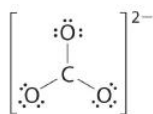


2. Le carbone a 4 électrons de valence, chaque oxygène a 6 électrons de valence, et il y en a 2 autres pour la charge -2. Cela donne $4 + (3 \times 6) + 2 = 24$ électrons de valence.

3. Six électrons sont utilisés pour former trois paires de liaison entre les atomes d'oxygène et le carbone :

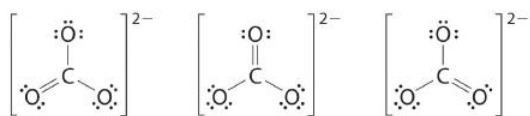


4. Nous divisons les 18 électrons restants également entre les trois atomes d'oxygène en plaçant trois paires solitaires sur chacun d'eux et en indiquant la charge -2 :

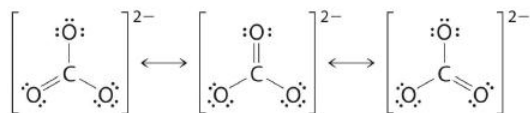


5. Il ne reste plus d'électrons pour l'atome central.

6. À ce stade, l'atome de carbone n'a que 6 électrons de valence, nous devons donc prendre une paire unique d'un atome d'oxygène et l'utiliser pour former une double liaison carbone-oxygène. Dans ce cas, cependant, il y a trois choix possibles :



Comme pour l'ozone, aucune de ces structures ne décrit exactement la liaison. Chacun prévoit une double liaison carbone-oxygène et deux simples liaisons carbone-oxygène, mais expérimentalement toutes les longueurs de liaison C-O sont identiques. Nous pouvons écrire des structures de résonance (dans ce cas, trois d'entre elles) pour l'ion carbonate :



Comme dans le cas de l'ozone, la structure réelle implique la formation d'une orbite moléculaire à partir d'orbitales pz centrées sur chaque atome et situées au-dessus et au-dessous du plan de l'ion CO_3^{2-} .

CO_3^{2-}

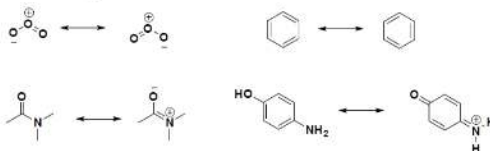
Les structures de résonance sont particulièrement fréquentes dans les oxoanions des éléments du bloc p, comme le sulfate et le phosphate, et dans les hydrocarbures aromatiques, comme le benzène et le naphthalène.

Règles d'estimation de la stabilité des structures de résonance

1. Plus le nombre de liaisons covalentes est élevé, plus la stabilité est grande puisque plus d'atomes auront des octets complets.
2. La structure avec le moins grand nombre de charges formelles est plus stable
3. La structure avec le moins de séparation de la charge formelle est plus stable
4. Une structure avec une charge négative sur l'atome électronégatif le plus électronégatif sera plus stable.
5. **Les charges positives sur l'atome le moins électronégatif (le plus électropositif) sont plus stables.**
6. **Les formes de résonance équivalentes n'ont pas de différence de stabilité et contribuent également. (p. ex. benzène)**

Examples of Resonance

single Resonance configuration



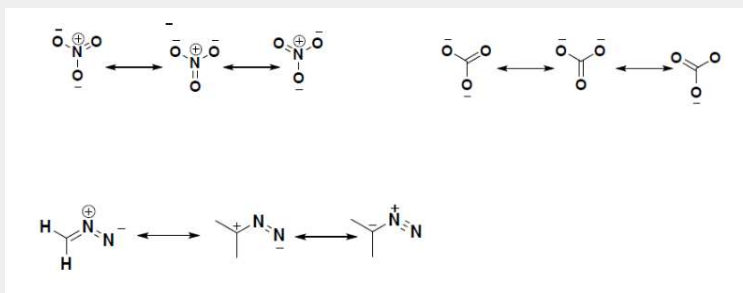
Les structures de résonance ci-dessus montrent que les électrons sont délocalisés à l'intérieur de la molécule et par ce processus, la molécule gagne en stabilité supplémentaire. L'ozone avec ses deux charges opposées crée une molécule neutre et par résonance c'est une molécule stable. L'électron supplémentaire qui a créé la charge négative sur l'oxygène terminal peut être délocalisé par résonance à travers les oxygènes terminaux.

Le benzène est une molécule extrêmement stable, dont la géométrie et l'interaction orbitale moléculaire s'expliquent, mais surtout par ses structures de résonance. Les électrons délocalisés dans le cycle benzénique rendent la molécule très stable et avec ses caractéristiques de nucléophile, elle ne réagira qu'avec un électrophile fort et après la première réactivité, le benzène substitué dépendra de sa résonance pour diriger la position suivante pour que la réaction ajoute un second substituant.

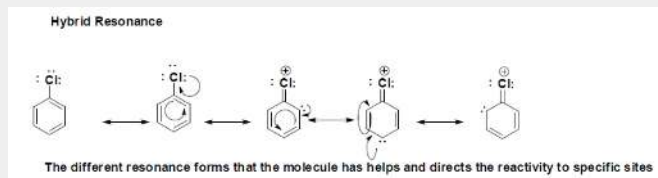
La molécule suivante, l'amide, est une molécule très stable qui est présente dans la plupart des systèmes biologiques, principalement dans les protéines. Par des études de spectroscopie RMN et de cristallographie aux rayons X, il est confirmé que la stabilité de l'amide est due à la résonance qui, par interaction orbitale moléculaire, crée presque une double liaison entre l'azote et le carbone.

Exemple : Résonance multiple d'autres molécules

Molécules ayant plus d'une forme de résonance



Certaines conformations de résonance structurale sont les principaux contributeurs ou les formes dominantes de l'existence de la molécule. Par exemple, si nous examinons les règles ci-dessus pour estimer la stabilité d'une molécule, nous constatons que pour la troisième molécule, les première et deuxième formes sont les principaux contributeurs de la stabilité globale de la molécule. L'azote est plus électronégatif que le carbone, donc il peut supporter la charge négative plus que le carbone. Un carbone avec une charge négative est la conformation la moins favorable à l'existence de la molécule, donc la dernière forme de résonance contribue très peu à la stabilité de l'ion.



Les formes de résonance hybride montrent les différentes structures de Lewis avec l'électron délocalisé. Ceci est très important pour la réactivité du chloro-benzène car en présence d'un électrophile, il réagit et la formation d'une autre liaison est dirigée et déterminée par résonance. La longue paire d'électrons délocalisés dans le noyau aromatique substitué est l'endroit où elle peut potentiellement former une nouvelle liaison avec un électrophile, car il est démontré qu'il y a trois endroits possibles où la réactivité peut avoir lieu, le premier à réagir aura lieu en position para par rapport au substituant chloro et ensuite en position ortho.

Contributors

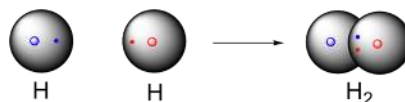
- Sharon Wei (UCD), Liza Chu (UCD)

Structures de résonance is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques

Formation de liaisons sigma : la molécule H_2

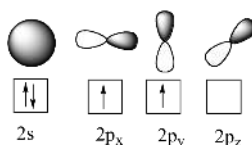
Le cas le plus simple à considérer est celui de la molécule d'hydrogène, H_2 . Lorsque nous disons que les deux électrons de chacun des atomes d'hydrogène sont partagés pour former une liaison covalente entre les deux atomes, ce que nous voulons dire en termes de théorie de liaison de valence est que les deux orbitales sphériques 1s se recouvrent, permettant aux deux électrons de former une paire entre les deux orbitales qui se recouvrent.



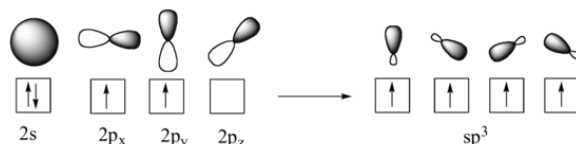
Ces deux électrons sont maintenant attirés par la charge positive des deux noyaux d'hydrogène, ce qui fait qu'ils servent en quelque sorte de " colle chimique " maintenant les deux noyaux ensemble.

Liaison dans le méthane

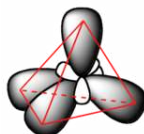
Passons maintenant au méthane, la molécule organique la plus simple. Rappelons la configuration des électrons de valence du carbone central :



Cette situation est toutefois problématique. Comment le carbone forme-t-il quatre liaisons s'il n'a que deux orbitales p à moitié remplies disponibles pour la liaison ? Un indice vient de l'observation expérimentale que les quatre liaisons C-H dans le méthane sont disposées avec une géométrie tétraédrique autour du carbone central, et que chaque liaison a la même longueur et résistance. Pour expliquer cette observation, la théorie de l'obligation de valence s'appuie sur un concept appelé hybridation orbitale. Dans cette image, les quatre orbitales de valence du carbone (une de 2s et trois de 2p) se combinent mathématiquement (rappelez-vous : les orbitales sont décrites par des équations) pour former quatre orbitales hybrides équivalentes, qui sont appelées orbitales sp^3 car elles sont formées en mélangeant une s et trois p orbitales. Dans la nouvelle configuration électronique, chacun des quatre électrons de valence du carbone occupe une seule orbitale sp^3 .

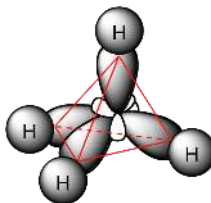


Les orbitales hybrides sp^3 , comme les p orbitales dont elles sont partiellement composées, sont de forme oblongue, et ont deux lobes de signe opposé. Contrairement aux p orbitales, cependant, les deux lobes sont de taille très différente. Les lobes plus grands des hybrides sp^3 sont dirigés vers les quatre coins d'un tétraèdre, ce qui signifie que l'angle entre deux orbitales est de $109,5^\circ$.

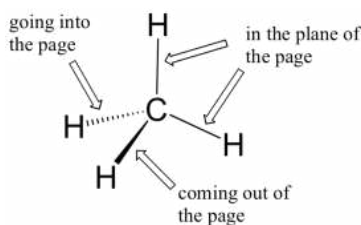


Cette géométrie est tout à fait logique si l'on considère que c'est précisément cet angle qui permet aux quatre orbitales (et aux électrons qu'elles contiennent) d'être aussi éloignées les unes des autres que possible, ce qui est une simple reformulation de la théorie de la répulsion des paires d'électrons de la couche de valence (RPECV) que vous avez appris en chimie générale : les paires d'électrons (en orbitale) vont se placer aussi loin que possible, grâce au repoussement électrostatique négatif-notamment négatif.

Chaque liaison C-H dans le méthane peut donc être décrite comme un recouvrement entre une orbitale 1s à moitié remplie dans un atome d'hydrogène et le lobe plus grand d'une des quatre orbitales hybrides sp^3 à moitié remplies dans le carbone central. La longueur des liaisons carbone-hydrogène dans le méthane est de 1,09 Å ($1,09 \times 10^{-10}$ m).



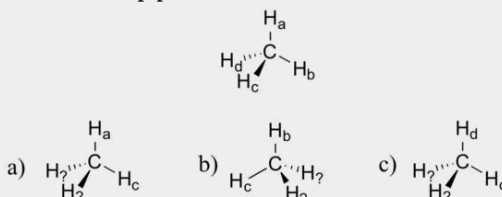
Alors qu'auparavant nous avions dessiné une structure de Lewis du méthane en deux dimensions en utilisant des lignes pour désigner chaque liaison covalente, nous pouvons maintenant dessiner une structure plus précise en trois dimensions, montrant la géométrie de liaison tétraèdre. Pour le faire sur une page bidimensionnelle, nous devons cependant introduire une nouvelle convention de dessin : le système de cale solide/en pointillés. Dans cette convention, un coin solide représente simplement un lien qui est censé être représenté émergeant du plan de la page. Un coin en pointillés représente un lien qui est destiné à être représenté en pointant dans ou derrière le plan de la page. Les lignes normales impliquent des liens qui se trouvent dans le plan de la page.



Ce système prend un peu de temps à s'habituer, mais avec un peu de pratique, votre œil apprendra immédiatement à "voir" la troisième dimension représentée.

EXEMPLE

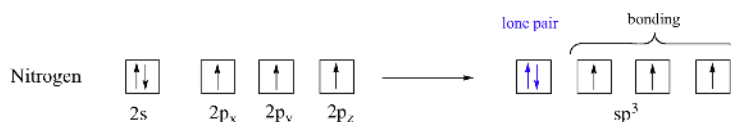
Imaginez que vous pourriez distinguer les quatre hydrogènes d'une molécule de méthane et les étiqueter de H_a à H_d . Dans les images ci-dessous, la même molécule de méthane est tournée et retournée dans différentes positions. Dessinez les étiquettes manquantes de l'atome d'hydrogène. (Il sera beaucoup plus facile de le faire si vous faites un modèle.)



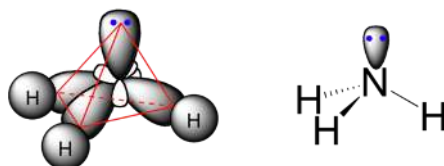
EXEMPLE

Décrire, à l'aide d'une image et de mots, la liaison en chloroforme, $CHCl_3$.

[Solutions](#)

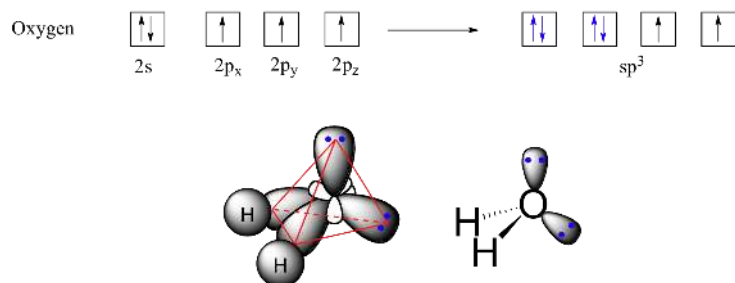


Le système de liaison est également tétraédrique : les trois liaisons N-H de l'ammoniac peuvent être représentées comme formant la base d'une pyramide trigonale, la quatrième est orbitale, contenant la paire unique, formant la partie supérieure de la pyramide.



Rappelez-vous de votre étude de la théorie RPECV en Chimie Générale que la paire isolée, avec son effet répulsif légèrement plus important, "pousse" les trois sbonds N-H du haut de la pyramide, ce qui signifie que les angles de liaison H-N-H sont légèrement inférieurs à ceux du tétraèdre, à $107,3^\circ$ au lieu de $109,5^\circ$

La théorie RPECV prédit également, avec précision, qu'une molécule d'eau est "pliée" à un angle d'environ $104,5^\circ$. Il semblerait donc logique de décrire la liaison dans l'eau comme se produisant par le recouvrement des orbitales hybrides sp^3 sur l'oxygène et 1s orbitals sur les deux atomes d'hydrogène. Dans ce modèle, les deux paires isolées sans liaison sur l'oxygène seraient situées dans des orbitales sp^3 .



Certaines preuves expérimentales, cependant, suggèrent que les orbitales de liaison sur l'oxygène sont en fait des orbitales 2p non hybridées plutôt que des hybrides sp^3 . Bien que cela semble impliquer que l'angle de liaison H-O-H devrait être 90° (rappelez-vous que les p orbitales sont orientées perpendiculairement les unes aux autres), il semble que la répulsion électrostatique a pour effet de déformer cet angle p-orbital à $104,5^\circ$. Le modèle orbital hybride et le modèle orbital non hybride présentent tous deux des explications raisonnables pour l'arrangement de liaison observé dans l'eau, de sorte que nous ne nous intéresserons pas davantage à cette distinction.

Exemple

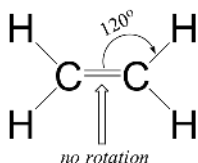
Dessiner, dans le même style que les figures ci-dessus, une image orbitale pour la liaison en méthylamine.

[Solution](#)

Formation de liaisons pi - hybridation sp^2 et sp

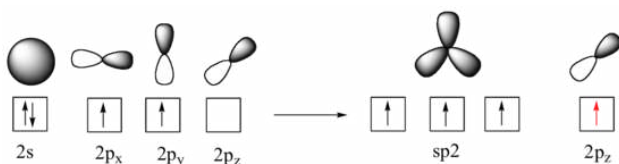
La théorie de la liaison de valence, avec le concept orbitale hybride, décrit très bien les composés à double liaison comme l'éthène. Trois caractéristiques expérimentalement observables de la molécule d'éthène doivent être prises en compte par un modèle de liaison :

1. L'éthène est une molécule plane (plate).
2. Les angles de liaison dans l'éthène sont d'environ 120° et la longueur de la liaison carbone-carbone est de $1,34 \text{ \AA}$, beaucoup plus courte que la liaison simple carbone-carbone de $1,54 \text{ \AA}$ de l'éthane.
3. Il existe un obstacle important à la rotation autour de la double liaison carbone-carbone.

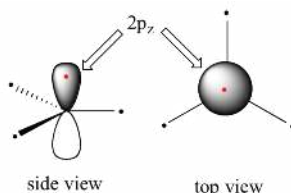


Il est clair que ces caractéristiques ne correspondent pas à une image de liaison hybride sp^3 pour les deux atomes de carbone. Au lieu de cela, la liaison dans l'éthène est décrite par un modèle impliquant la participation d'un autre type d'orbitale hybride. Trois

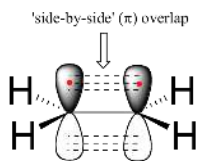
orbitales atomiques sur chaque carbone - les orbitales 2s, 2p_x et 2p_y - se combinent pour former trois hybrides sp², laissant l'orbitale 2p_z non hybridée.



Les trois hybrides sp² sont disposés avec une géométrie planaire trigonale, pointant vers les trois coins d'un triangle équilatéral, avec des angles de 120° entre eux. L'orbitale non hybridée de 2p_z est perpendiculaire à ce plan (dans les figures suivantes, les orbitales sp² et les liaisons sigma auxquelles elles contribuent sont représentées par des lignes et des coins ; seules les orbitales de 2p_z sont représentées en mode "remplissage spatial").

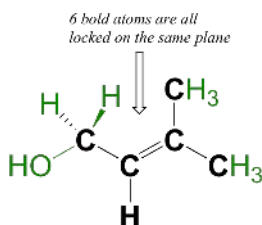


La double liaison carbone-carbone dans l'éthène se compose d'une liaison, formée par le recouvrement de deux orbitales sp², et d'une seconde liaison, appelée liaison π (pi), qui est formée par le recouvrement côte à côte des deux orbitales 2p_z non hybridée de chaque carbone.



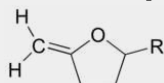
[spacefilling image of bonding in ethene](#)

La liaison pi n'a pas de symétrie symétrique. Parce qu'ils sont le résultat d'un recouvrement côte à côte (plutôt que d'un recouvrement de bout en bout comme une liaison sigma), les liaisons pi ne sont pas libres de tourner. Si une rotation autour de cette liaison devait se produire, cela impliquerait de perturber le recouvrement côte à côte entre les deux orbitales de 2p_z qui composent la liaison pi. La présence du lien pi " enferme " ainsi les six atomes d'éthène dans le même plan. Cet argument s'étend aux grands groupes alcène : dans chaque cas, les six atomes du groupe forment un plan unique.



EXEMPLE

Encerclez les six atomes de la molécule ci-dessous qui sont " enfermés " dans le même plan.



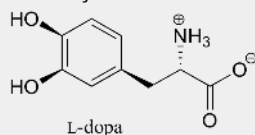
Exemple

Quels types d'orbitales se recouvrent dans les obligations a-d indiquées ci-dessous ?



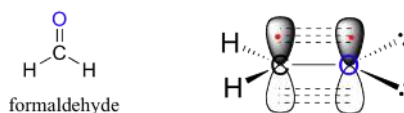
EXEMPLE

Qu'est-ce qui ne va pas avec la façon dont la structure suivante est dessinée ?



Solutions

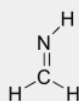
Une image similaire peut être dessinée pour la liaison dans les groupes carbonyles, tels que le formaldéhyde. Dans cette molécule, le carbone est hybridé sp^2 , et nous supposons que l'atome d'oxygène est également hybridé sp^2 . Le carbone a trois liaisons sigma : deux sont formées par recouvrement entre deux de ses orbitales sp^2 et l'orbitale 1 de chacun des hydrogènes, et la troisième liaison sigma est formée par recouvrement entre l'orbitale sp^2 de carbone restant et une orbitale sp^2 de l'oxygène. Les deux paires solitaires sur oxygène occupent ses deux autres orbitales sp^2 .



La liaison pi est formée par le recouvrement côte à côte des orbitales non hybridées de $2p_z$ sur le carbone et l'oxygène. Tout comme dans les alcènes, les orbitales $2p_z$ qui forment la liaison pi sont perpendiculaires au plan formé par les liaisons sigma.

EXEMPLE

Décris et dessine l'image de liaison pour le groupe imine illustré ci-dessous. Utilisez le dessin du formaldéhyde ci-dessus comme guide.



Solution

Contributeurs

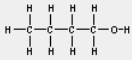
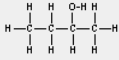
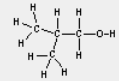
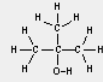
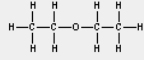
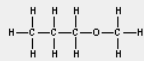
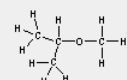
- **Organic Chemistry With a Biological Emphasis** by **Tim Soderberg** (University of Minnesota, Morris)

Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

Structures et formules des molécules organiques

Il est nécessaire de dessiner des formules structurales pour les composés organiques car, dans la plupart des cas, une formule moléculaire ne représente pas uniquement un seul composé. Différents composés ayant la même formule moléculaire sont appelés isomères, et la prévalence des isomères organiques reflète l'extraordinaire polyvalence du carbone à former des liens solides avec lui-même et avec d'autres éléments. Lorsque le groupe d'atomes qui composent les molécules de différents isomères est lié entre eux de manières fondamentalement différentes, nous appelons ces composés des isomères constitutionnels. Il existe sept isomères constitutionnels de $C_4H_{10}O$, dont les formules structurales sont présentées dans le tableau suivant. Ces formules représentent tous les composés $C_4H_{10}O$ connus et possibles et présentent une caractéristique structurale commune. Il n'y a pas de doubles ou triples liaisons ni d'anneaux dans aucune de ces structures.

Formules structurales pour les isomères $C_4H_{10}O$

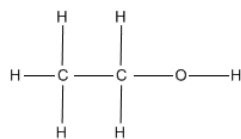
Formule Kekulé	Formule condensée	Formule abrégée
	$CH_3(CH_2)_2OH$	
	$C_2H_5CH(OH)CH_3$	
	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	
	$(CH_3)_3COH$	
	$(C_2H_5)_2O$	
	$CH_3(CH_2)_2OCH_3$	
	$(CH_3)_2CHOCH_3$	

La simplification des formules structurales peut être réalisée sans perte de l'information qu'elles transmettent. Dans les formules structurales condensées, les liaisons à chaque carbone sont omises, mais chaque unité structurale distincte (groupe) est écrite avec des numéros d'indice désignant des substituants multiples, y compris les hydrogènes. Les formules abrégées omettent complètement les symboles du carbone et de l'hydrogène. Chaque segment de ligne droite représente une liaison, les extrémités et les intersections des lignes sont des atomes de carbone, et le nombre correct d'hydrogènes est calculé à partir de la tétravalence du carbone. Les électrons de valence sans liaison sont omis dans ces formules.

Développer la capacité de visualiser une structure tridimensionnelle à partir de formules bidimensionnelles exige de la pratique et, dans la plupart des cas, l'aide de modèles moléculaires. Comme nous l'avons déjà mentionné, les étudiants et les chimistes professionnels ont accès à de nombreux modèles de trousse, et les étudiants débutants sont encouragés à s'en procurer une.

Formule Kekulé

Une formule structurale affiche les atomes de la molécule dans l'ordre dans lequel ils sont liés. Il décrit également comment les atomes sont liés les uns aux autres, par exemple par une simple, double ou triple liaison covalente. Les liaisons covalentes sont représentées par des lignes. Le nombre de tirets indique si la liaison est simple, double ou triple. Les formules structurales sont utiles parce qu'elles expliquent les propriétés et la structure du composé que les formules empiriques et moléculaires ne peuvent pas toujours représenter.



Ex. Formule Kekulé pour l'éthanol :

Formule condensée

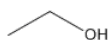
Les formules structurales condensées montrent l'ordre des atomes comme une formule structurale mais sont écrites en une seule ligne pour gagner de l'espace et le rendre plus pratique et plus rapide à écrire. Les formules structurales condensées sont également utiles pour montrer qu'un groupe d'atomes est relié à un seul atome dans un composé. Quand cela se produit, les parenthèses sont utilisées autour du groupe d'atomes pour montrer qu'ils sont ensemble.

Ex. Formule structurale condensée pour l'éthanol : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (Formule moléculaire pour l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

Formule abrégée

Parce que les composés organiques peuvent parfois être complexes, les formules d'angle de ligne sont utilisées pour écrire les atomes de carbone et d'hydrogène plus efficacement en remplaçant les lettres par des lignes. Un atome de carbone est présent partout où une ligne croise une autre ligne. Les atomes d'hydrogène sont alors supposés compléter chacune des quatre liaisons du carbone. Tous les autres atomes qui sont reliés à des atomes de carbone sont écrits. Les formules d'angle de ligne aident à montrer la structure et l'ordre des atomes dans un composé, ce qui rend les avantages et les inconvénients similaires aux formules structurales.

Ex. Formule abrégée pour l'éthanol :



Contributors

- Jean Kim (UCD), Kristina Bonnett (UCD)

Structures et formules des molécules organiques is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

Flèche poussant

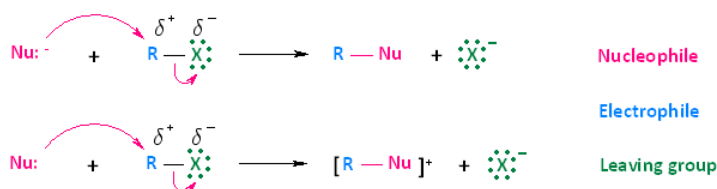
En chimie organique, il est important de comprendre le concept de circulation des électrons. Dans les mécanismes de réaction polaire, comme les réactions de substitution nucléophile des haloalcane, le flux d'électrons sera désigné par des flèches indiquant le mouvement des électrons des régions riches en électrons aux régions pauvres en électrons.

Introduction

Dans la réflexion sur ce concept, il faut considérer les deux types de flèches prévues dans les mécanismes présentés ci-dessous. Les flèches courbes indiquent le mouvement des électrons. Le premier type de flèche, représenté en rose, provient de la paire d'électrons du nucléophile et s'étend jusqu'au carbone électrophile de l'haloalcane. Ce type de mouvement n'indique pas que les électrons quittent le nucléophile ; il signifie plutôt que les électrons deviennent partagés entre le nucléophile et l'atome électrophile.

Le deuxième type de flèche courbe, également représentée en rose, provient de la liaison R-X et s'étend jusqu'à l'halogène. Ceci indique un clivage de la liaison, par lequel la paire d'électrons se sépare de R, le carbone électrophile, et se retrouve sur l'atome d'halogène.

Nucleophilic Substitutions



Bien que nous utilisions le concept de mécanismes de substitution nucléophile pour expliquer le flux d'électrons, il est très important de comprendre que ce concept s'appliquera à presque tous les mécanismes que vous apprendrez au cours de vos études. La façon la plus simple de penser à cela dans tout mécanisme que vous apprenez est que les électrons seront poussés d'une espèce ou d'un site riche en électrons vers une espèce ou un site pauvre en électrons, et la direction de la flèche courbe l'indique.

Contributors

- Rachael Curtis

Flèche poussant is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Module 2 : Analyse Conformationnelle

Les cycloalcanes

2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes

2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension

Structure et propriétés des alcanes

2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes

2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes

2.3: Rotation dans des éthanes substitués

Thumbnail: The ethane molecule spends 99% of its time in a specific conformation. The so-called staggered conformation is reached if, when the molecule is seen from a position on the C-C axis (as in the second half of the animation), the H atoms of the front C atom are exactly between the H atoms of the other C atom. This conformation is energetically favored for quantum mechanical reasons, rather than the old textbook notion of steric hindrance. Thus, the molecule spends most of the time in that conformation, regardless of pushes from other molecules around it ([Pophristic, V. & Goodman, L. Nature 411, 565–568 \(2001\)](#)). Image used with permission (CC BY 2.5 Generic; ralf@ark.in-berlin.de).

Module 2 : Analyse Conformationnelle is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Les cycloalcanes

2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes

2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension

Les [cycloalcanes](#) is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes

Les **cycloalcanes** ont un ou plusieurs cycles d'atomes de carbone. Les exemples les plus simples de cette classe se composent d'un seul cycle de carbone non ramifié, qui forment une série homologue semblable aux alcanes non ramifiés. Les noms des cinq premiers membres de l'IUPAC de cette série sont donnés dans le tableau suivant. La dernière colonne (ombrée en jaune) donne la formule générale pour un cycloalcane de toute taille. Si un simple alcane non ramifié est transformé en cycloalcane, deux atomes d'hydrogène, un à chaque extrémité de la chaîne, doivent être perdus. Par conséquent, la formule générale pour un cycloalcane composé de n carbones est C_nH_{2n} . Bien qu'un cycloalcane ait deux hydrogènes de moins que l'alcane équivalent, chaque carbone est lié à quatre autres atomes, de sorte que ces composés sont toujours considérés comme saturés d'hydrogène.

Tableau 1: Exemples de cycloalcanes simples

Nom	Cyclopropane	Cyclobutane	Cyclopentane	Cyclohexane	Cycloheptane	Cycloalcane
Formule moléculaire	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	C_7H_{14}	C_nH_{2n}
Formule structurale						$(CH_2)_n$
Formule de ligne						

La théorie de Baeyer sur la tension dans les cycles de cycloalcane

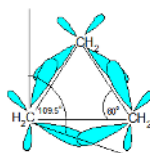
Bon nombre des propriétés du cyclopropane et de ses dérivés sont semblables à celles des alcènes. En 1890, le célèbre chimiste organique allemand A. Baeyer a suggéré que les dérivés du cyclopropane et du cyclobutane sont différents du cyclopentane et du cyclohexane, car leurs angles C-C-C ne peuvent avoir la valeur tétraédrique de $109,5^\circ$. Dans le même temps, Baeyer a posé l'hypothèse que les difficultés rencontrées dans la synthèse des cycles cycloalcanes à partir de C7 vers le haut étaient le résultat de la déformation angulaire qui serait attendue si les grands cycles étaient des polygones plans réguliers (Tableau 2.4.1). Baeyer croyait également que le cyclohexane avait une structure plane, ce qui signifierait que les angles de liaison devraient s'écarter de $10,5^\circ$ de la valeur tétraédrique. Cependant, en 1895, le chimiste alors inconnu H. Sachse a suggéré que le cyclohexane existe sous les formes sans déformation de chaise et de bateau. Cette suggestion n'a pas été acceptée à l'époque car elle a permis de prédire plusieurs isomères possibles pour des composés comme le chlorocyclohexane. L'idée que de tels isomères puissent agir comme une seule substance, résultat d'un équilibre rapide, semblait être une complication inutile, et ce n'est qu'en 1918 que E. Mohr a proposé une façon définitive de distinguer les cyclohexanes de Baeyer et de Sachse.

Tableau 2 : Tension dans les cycles cycloalcaniques et chaleurs de combustion des cycloalcanes

Composé	n	Tension angulaire à chaque CH2	Chaleur de combustion ΔH_c (kcal/mol)	Chaleur de combustion ΔH_c per CH (kcal/mol)
éthène	2	109.5	337.2	168.6
cyclopropane	3	49.5	499.9	166.6
cyclobutane	4	19.5	655.9	164.0
cyclopentane	5	1.5	793.4	158.7
cyclohexane	6	10.5	944.8	157.5
cycloheptane	7	19.1	1108.1	158.4
cyclooctane	8	25.5	1268.9	158.6
cyclononane	9	30.5	1429.5	158.8
cyclodécane	10	34.5	1586.1	158.6
cyclopentadécane	15	46.5	2362.5	157.5
alcane à chaîne ouverte				157.4

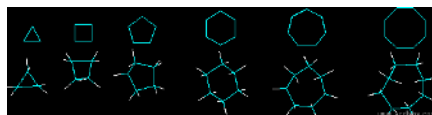
Tension de cycle dans les cycloalcanes

La tension de cycle se produit parce que les carbones dans les cycloalcanes sont hybridés sp^3 , ce qui signifie qu'ils n'ont pas l'angle de liaison idéal prévu de $109,5^\circ$; ceci entraîne une augmentation de l'énergie potentielle en raison du désir que les carbones soient à $109,5^\circ$ idéal. Un exemple de tension de cycle peut être vu dans le diagramme de cyclopropane ci-dessous dans lequel l'angle de liaison est de 60° entre les carbones.



La raison de la déformation de l'anneau peut être vue à travers le modèle de carbone tétraédrique. Les angles de liaison C-C-C du cyclopropane (diagramme ci-dessus) (60°) et du cyclobutane (90°) sont très différents de l'angle de liaison idéal de $109,5^\circ$. Cet angle de liaison fait que le cyclopropane et le cyclobutane présentent une tension de cycle élevée. Cependant, des molécules comme le cyclohexane et le cyclopentane auraient une tension de cycle beaucoup plus faible parce que l'angle de liaison entre les carbones est beaucoup plus proche de $109,5^\circ$.

Voici quelques exemples de cycloalcanes. La tension de cycle peut être vue plus fréquemment dans les modèles de cyclopropane et de cyclobutane.

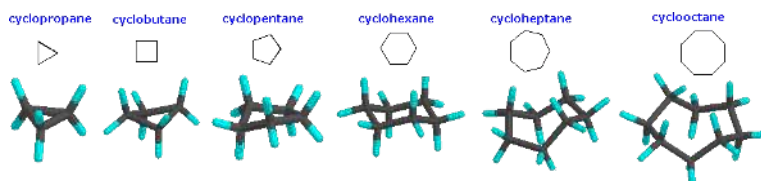


Vous trouverez ci-dessous un tableau des cycloalcanes et de leurs chaleurs de combustion respectives (ΔH_{comb}). La valeur de ΔH_{comb} augmente à mesure que le nombre de carbones dans le cycloalcane augmente (cycle à membres plus élevés), et le rapport $\Delta H_{\text{comb}}/\text{CH}_2$ diminue. L'augmentation de ΔH_{comb} peut être attribuée à la plus grande quantité de forces de dispersion de Londres. Cependant, la diminution de $\Delta H_{\text{comb}}/\text{CH}_2$ peut être attribuée à une diminution de la tension dans le cycle.

Cycloalcane	ΔH_{comb} (KJ/Mol)	$\Delta H_{\text{comb}}/\text{CH}_2$ (KJ/Mol)
	-499.8	-166.6
	-655.9	-164.0
	-793.5	-158.7
	-944.5	-157.4

Structure des cycloalcanes

Bien que les dessins au trait habituels des cycloalcanes simples soient des polygones géométriques, la forme réelle de ces composés est très différente dans la plupart des cas.



Le cyclopropane est nécessairement plan (plat), avec les atomes de carbone aux coins d'un triangle équilatéral. Les angles de liaison de 60° sont beaucoup plus petits que les angles optimaux de $109,5^\circ$ d'un atome de carbone tétraédrique normal, et la tension angulaire résultante influence considérablement le comportement chimique de ce cycloalcane. Le cyclopropane subit également une importante contrainte d'éclipse, puisque toutes les liaisons carbone-carbone sont complètement éclipsées. Le cyclobutane réduit certaines contraintes d'éclipse de liaison par pliage (l'angle dièdre hors plan est d'environ 25°), mais la contrainte totale d'éclipse et d'angle reste élevée. Le cyclopentane a très peu de tension angulaire (les angles d'un pentagone sont de 108°), mais sa tension d'éclipse serait importante (environ 10 kcal/mol) s'il restait plan. Par conséquent, l'anneau à cinq chaînons adopte autant que possible des conformations non planes et plissées.

Les cycles plus grands que le cyclopentane auraient une tension angulaire s'ils étaient plans. Cependant, cette contrainte, ainsi que la contrainte d'éclipse inhérente à une structure plane, peuvent être soulagées en pliant l'anneau. Le cyclohexane est un bon exemple de système carbocyclique qui élimine virtuellement l'éclipse et la déformation angulaire en adoptant des conformations non planes. Le cycloheptane et le cyclooctane sont plus sollicités que le cyclohexane, en grande partie à cause de l'encombrement transannulaire (entrave stérique par des groupes situés sur les côtés opposés de l'anneau).

Les systèmes cycliques sont un peu différents des systèmes à chaîne ouverte. Dans une chaîne ouverte, n'importe quelle liaison peut être tournée de 360 degrés, en passant par de nombreuses conformations différentes. Cette rotation complète n'est pas possible dans un système cyclique, parce que les pièces que vous essaieriez d'éloigner l'une de l'autre seraient toujours reliées ensemble. Les systèmes cycliques ont moins de "degrés de liberté" que les systèmes aliphatiques ; ils ont une "rotation limitée".

En raison de la rotation limitée des systèmes cycliques, la plupart d'entre eux ont des formes beaucoup plus bien définies que leurs homologues aliphatiques. Jetons un coup d'oeil aux formes de base de quelques anneaux communs.

- De nombreux composés biologiquement importants sont construits autour de structures contenant des anneaux, il est donc important que nous nous familiarisions avec eux.
- Dans la nature, on rencontre fréquemment des anneaux à trois ou six membres, alors nous allons nous concentrer sur ceux-ci.

Cyclopropane

Un cycle à trois membres n'a aucune liberté de rotation. Un plan est défini par trois points, de sorte que les trois atomes de carbone dans le cyclopropane sont tous contraints de se trouver dans le même plan.



De plus, si vous regardez un modèle, vous constaterez que les liaisons C-H voisines (également les liaisons C-C) sont toutes tenues dans des conformations éclipsées.

Le cyclopropane est toujours soumis à une contrainte de torsion maximale. Cette souche peut être illustrée par un dessin au trait de cyclopropane tel qu'illustré sur le côté. Dans cette vue oblique, les lignes sombres signifient que ces côtés de l'anneau sont plus proches de vous.



Cependant, l'anneau n'est pas assez grand pour introduire une tension stérique, qui ne devient pas un facteur jusqu'à ce que nous atteignions six anneaux à six membres. Jusque-là, les anneaux ne sont pas assez flexibles pour permettre à deux atomes de s'approcher et de se heurter l'un l'autre.

Le très gros problème avec le cyclopropane est que les angles de liaison C-C-C sont tous trop petits.

- Tous les atomes de carbone du cyclopropane semblent être tétraédriques.
- Ces angles de liaison devraient être de 109 degrés.
- Les angles dans un triangle équilatéral sont en fait de 60 degrés, environ la moitié de l'angle optimal.
- Ce facteur introduit une énorme quantité de contrainte dans la molécule, appelée tension annulaire (de cycle).

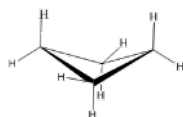
Cyclobutane

Le cyclobutane est un anneau à quatre membres. En deux dimensions, c'est un carré, avec des angles de 90 degrés à chaque coin.



Cependant, en trois dimensions, le cyclobutane est suffisamment souple pour se déformer en forme de "papillon", ce qui soulage un peu la torsion. Lorsque cela se produit, les angles d'adhérence se détériorent un peu, passant de 90 degrés à 88 degrés.

Dans un dessin au trait, cette forme de papillon est habituellement représentée de profil, les bords rapprochés étant dessinés à l'aide de lignes plus foncées.



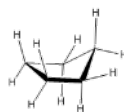
- Avec des angles de liaison de 88 au lieu de 109 degrés, le cyclobutane a beaucoup de tension annulaire, mais moins que dans le cyclopropane.
- La contrainte de torsion est toujours présente, mais les liens voisins ne sont pas exactement éclipsés dans le papillon.
- Le cyclobutane n'est toujours pas assez gros pour que la molécule puisse atteindre les alentours et provoquer un encombrement. La tension stérique est très faible.
- Les cyclobutanes sont un peu plus stables que les cyclopropanes et sont aussi un peu plus communs dans la nature.

Cyclopentane

Les cyclopentanes sont encore plus stables que les cyclobutanes et constituent le deuxième cycle paraffinique le plus courant dans la nature, après les cyclohexanes. En deux dimensions, un cyclopentane semble être un pentagone régulier.



En trois dimensions, il y a suffisamment de liberté de rotation pour permettre une légère torsion de cette forme plane. Dans un dessin au trait, cette forme tridimensionnelle est dessinée à partir d'une vue oblique, tout comme le cyclobutane.



- L'angle idéal dans un pentagone régulier est d'environ 107 degrés, très proche d'un angle de liaison tétraédrique.
- Le cyclopentane ne se déforme que très légèrement en une forme "d'enveloppe" dans laquelle un coin du pentagone est soulevé au-dessus du plan des quatre autres et, par conséquent, la déformation annulaire est entièrement éliminée.
- L'enveloppe élimine les contraintes de torsion sur les côtés et le rabat de l'enveloppe. Cependant, les carbons voisins sont éclipsés le long du "fond" de l'enveloppe, à l'écart du rabat. Il y a encore des déformations en torsion dans le cyclopentane.
- Encore une fois, il n'y a pas de contrainte stérique dans ce système.

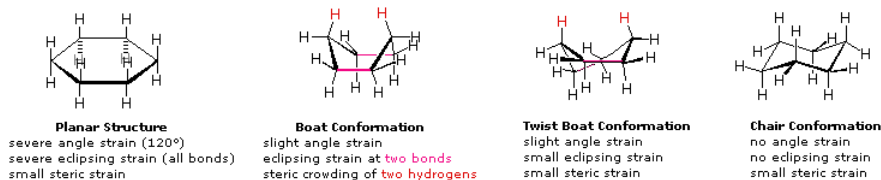
2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension

Les anneaux plus grands que le cyclopentane auraient une tension angulaire s'ils étaient plans. Cependant, cette contrainte, ainsi que la contrainte d'éclipse inhérente à une structure plane, peuvent être soulagées en pliant l'anneau. Le cyclohexane est un bon exemple de système carbocyclique qui élimine virtuellement l'éclipse et la tension angulaire en adoptant des conformations non-planaires. Le cycloheptane et le cyclooctane sont plus sollicités que le cyclohexane, en grande partie à cause de l'encombrement transannulaire (entrave stérique par des groupes situés sur les côtés opposés de l'anneau).

Conformations du cyclohexane

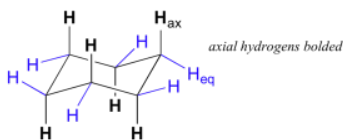
Une structure plane pour le cyclohexane est clairement improbable. Les angles de liaison seraient nécessairement de 120° , soit $10,5^\circ$ de plus que l'angle tétraédrique idéal. De plus, toute liaison carbone-carbone dans une telle structure serait éclipsée. L'angle qui en résulterait et les tensions qui s'éclipseraient déstabiliseraient gravement cette structure. Si deux atomes de carbone sur les côtés opposés de l'anneau à six membres sont soulevés hors du plan de l'anneau, une grande partie de la contrainte angulaire peut être éliminée.



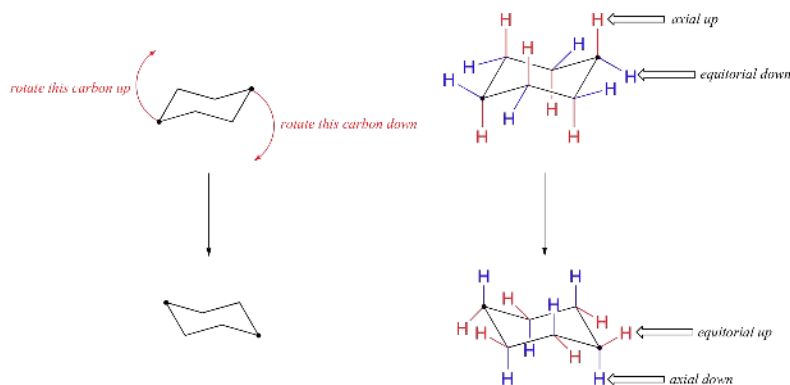
Cette structure de bateau a encore deux liaisons éclipsées et un encombrement stérique important de deux atomes d'hydrogène sur la "proue" et la "poupe" du bateau. Cet encombrement stérique est souvent appelé obstacle stérique. En tordant la conformation du bateau, l'obstacle stérique peut être partiellement levé, mais le conformiste conserve encore certaines des contraintes qui caractérisent le conformiste du bateau. Enfin, en soulevant un carbone au-dessus du plan de l'anneau et l'autre au-dessous du plan, un conformateur de "chaise" relativement sans contrainte est formé. C'est la structure prédominante adoptée par les molécules de cyclohexane.

Confirmations "Bateau" vs. "Chaise"

Après un examen attentif de la conformation d'une chaise en cyclohexane, nous constatons que les douze hydrogènes ne sont pas structurellement équivalents. Six d'entre eux sont situés à la périphérie de l'anneau de carbone, et sont appelés équatoriaux. Les six autres sont orientés au-dessus et au-dessous du plan approximatif de l'anneau (trois à chaque endroit), et sont appelés axiaux parce qu'ils sont alignés parallèlement à l'axe de symétrie de l'anneau.



Dans la figure ci-dessus, les hydrogènes équatoriaux sont colorés en bleu et les hydrogènes axiaux sont en gras. Puisqu'il existe deux conformations de chaise équivalentes de cyclohexane en équilibre rapide, les douze hydrogènes ont un caractère équatorial de 50 % et axial de 50 %. La figure ci-dessous illustre comment convertir un modèle moléculaire de cyclohexane entre deux conformations de chaise différentes - c'est quelque chose que vous devriez pratiquer avec des modèles. Remarquez qu'un "ring flip" fait que les hydrogènes équatoriaux deviennent axiaux, et vice-versa.

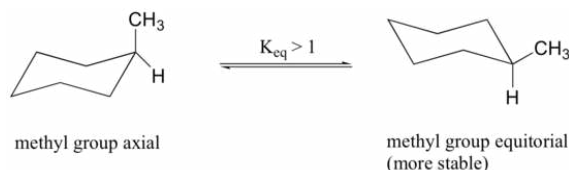


Comment dessiner des chaises

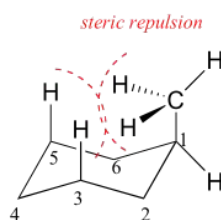
En plus de dessiner la chaise de base, les points clés pour ajouter des substituants sont :

- Les groupes axiaux alternent vers le haut et vers le bas et sont représentés "verticalement".
- Les groupes équatoriaux sont approximativement horizontaux, mais en fait quelque peu déformés, de sorte que l'angle du groupe axial est un peu plus qu'un angle droit - reflétant l'angle de liaison commun de 109 degrés.
- Comme nous l'avons déjà dit, il est généralement plus facile de dessiner et de voir ce qui se passe aux quatre coins de la chaise qu'aux deux positions centrales. Essayez d'utiliser les coins autant que possible.

Parce que les liaisons axiales sont parallèles les unes aux autres, les substituants plus grands que l'hydrogène souffrent généralement d'un encombrement stérique plus important lorsqu'ils sont orientés axialement plutôt qu'équatorial. Par conséquent, les cyclohexanes substitués adopteront de préférence des conformations dans lesquelles les plus grands substituants prennent une orientation équatoriale.



Lorsque le groupe méthyle dans la structure ci-dessus occupe une position axiale, il subit un encombrement stérique par les deux hydrogènes axiaux situés du même côté de l'anneau.



La conformation dans laquelle le groupe méthyle est équatorial est plus stable, et donc l'équilibre se situe dans cette direction

2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Structure et propriétés des alcanes

- 2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes
- 2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes
- 2.3: Rotation dans des éthanes substitués

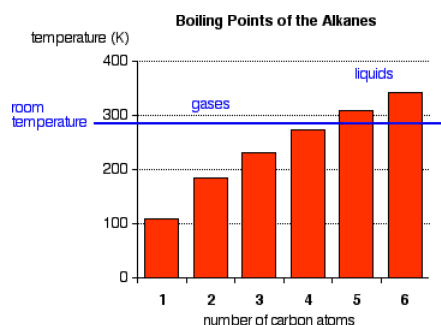
Structure et propriétés des alcanes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes

Les alcanes ne sont pas très réactifs et ont peu d'activité biologique ; tous les alcanes sont incolores et inodores.

Points d'ébullition

Les points d'ébullition indiqués ci-dessous concernent les isomères à "chaîne droite" dont il y en a plus d'un. Les quatre premiers alcanes sont des gaz à température ambiante, et les solides ne commencent à apparaître que vers $C_{17}H_{36}$, mais c'est imprécis car les différents isomères ont généralement différents points de fusion et d'ébullition. Le temps que vous mettiez 17 carbones dans un alcane, il y a un nombre incroyable d'isomères !



Les cycloalcanes ont des points d'ébullition supérieurs d'environ 20 K à ceux de l'alcane à chaîne droite correspondant.

Il n'y a pas de différence significative de électronégativité entre le carbone et l'hydrogène, il n'y a donc pas de polarité de liaison significative. Les molécules elles-mêmes ont également très peu de polarité. Une molécule totalement symétrique comme le méthane est complètement non polaire, ce qui signifie que les seules attractions entre une molécule et ses voisins seront les forces de dispersion de Van der Waals. Ces forces seront très faibles pour une molécule comme le méthane, mais elles augmenteront à mesure que les molécules grossissent (pensez aux membranes biologiques et aux micelles). Par conséquent, les points d'ébullition des alcanes augmentent avec la taille moléculaire.

Là où il y a des isomères, plus la chaîne est ramifiée, plus le point d'ébullition a tendance à être bas. Les forces de dispersion de Van der Waals sont plus faibles pour des molécules plus courtes et ne fonctionnent que sur de très courtes distances entre une molécule et ses voisins. Il est plus difficile pour les molécules courtes et grasses (avec beaucoup de ramifications) de se trouver aussi près les unes des autres que les molécules longues et minces.

Exemple

Par exemple, les points d'ébullition des trois isomères de C_5H_{12} sont :

- pentane : 309.2 K
- 2-méthylbutane : 301.0 K
- 2,2-diméthylpropane : 282.6 K

Les points d'ébullition légèrement plus élevés des cycloalcanes sont probablement dus au fait que les molécules peuvent se rapprocher les unes des autres parce que la structure cyclique les rend plus ordonnées et moins "frétilantes" !

Solubilité

Les alcanes (alcanes et cycloalcanes) sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les solvants organiques. Cependant, les alcanes liquides sont de bons solvants pour de nombreux autres composés organiques non ioniques.

Solubilité dans l'eau

Lorsqu'une substance moléculaire se dissout dans l'eau, les conditions suivantes doivent se produire :

- briser les forces intermoléculaires à l'intérieur de la substance. Dans le cas des alcanes, ce sont les forces de dispersion de Van der Waals.
- briser les forces intermoléculaires dans l'eau afin que la substance puisse s'adapter entre les molécules d'eau. Dans l'eau, les principales attractions intermoléculaires sont les liaisons hydrogène.

Briser l'une ou l'autre de ces attractions nécessite de l'énergie, bien que la quantité d'énergie nécessaire pour briser les forces de dispersion de Van der Waals dans quelque chose comme le méthane soit relativement négligeable ; ceci n'est pas le cas des liaisons hydrogène de l'eau.

Pour simplifier, une substance se dissoudra s'il y a suffisamment d'énergie libérée lorsque de nouvelles liaisons sont établies entre la substance et l'eau pour compenser ce qui est utilisé pour briser les attractions originales. Les seules nouvelles attractions entre l'alcane et les molécules d'eau sont les forces de Van der Waals. Ces forces ne libèrent pas une quantité d'énergie suffisante pour compenser l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons hydrogène dans l'eau. L'alcane ne se dissout pas.

Note : Il s'agit d'une simplification car les effets entropiques sont importants lorsque les choses se dissolvent.

Solubilité dans les solvants organiques

Dans la plupart des solvants organiques, les principales forces d'attraction entre les molécules de solvant sont les Van der Waals - soit les forces de dispersion, soit les attractions dipôles-dipôles. Par conséquent, lorsqu'un alcane se dissout dans un solvant organique, les forces de Van der Waals sont brisées et sont remplacées par de nouvelles forces de Van der Waals. Les deux processus s'annulent plus ou moins énergétiquement ; il n'y a donc pas de barrière à la solubilité.

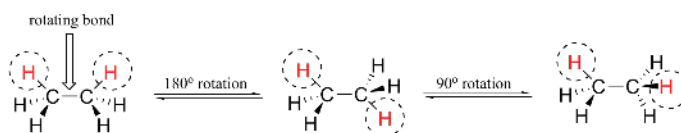
2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes

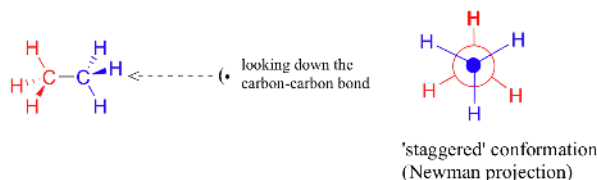
L'isomérisme conformationnel implique une rotation autour des liaisons sigma, et n'implique aucune différence dans la connectivité ou la géométrie de la liaison. Deux structures ou plus qui sont classées comme isomères conformationnels, ou conformateurs, ne sont en fait que deux des mêmes molécules qui ne diffèrent que par l'angle d'une ou plusieurs liaisons sigma.

Conformations d'éthane

Bien qu'il y ait sept liaisons sigma dans la molécule d'éthane, la rotation autour des six liaisons carbone-hydrogène n'entraîne aucun changement dans la forme de la molécule car les atomes d'hydrogène sont essentiellement sphériques. La rotation autour de la liaison carbone-carbone entraîne cependant de nombreuses conformations moléculaires différentes possibles.



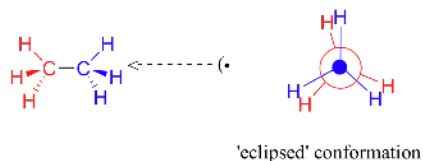
Afin de mieux visualiser ces différentes conformations, il est pratique d'utiliser une convention de dessin appelée projection Newman. Dans une projection de Newman, nous regardons dans le sens de la longueur un lien d'intérêt spécifique - dans ce cas, le lien carbone-carbone dans l'éthane. Nous dépeignons l'atome "avant" comme un point, et l'atome "arrière" comme un cercle plus grand.



Les six liaisons carbone-hydrogène sont représentées sous forme de lignes pleines dépassant des deux carbones à des angles de 120° , ce à quoi ressemble la géométrie tétraédrique telle qu'elle est vue sous cet angle et aplatie en deux dimensions.

La plus faible conformation énergétique de l'éthane, montrée dans la figure ci-dessus, est appelée la conformation " décalée " (anglais: staggered), dans laquelle toutes les liaisons C-H sur le carbone avant sont positionnées à des angles dièdres de 60° par rapport aux liaisons C-H sur le carbone arrière. Dans cette conformation, la distance entre les liaisons (et les électrons qu'elles contiennent) est maximisée.

Si l'on fait maintenant tourner le groupe CH_3 avant de 60° dans le sens des aiguilles d'une montre, la molécule est dans la conformation " éclipse " (anglais: eclipsed) la plus énergétique, où les hydrogènes sur le carbone avant sont aussi proches que possible des hydrogènes sur le carbone arrière.



C'est la conformation énergétique la plus élevée en raison des interactions défavorables entre les électrons dans les liaisons C-H avant et arrière. L'énergie de la conformation éclipse est d'environ 3 kcal/mol supérieure à celle de la conformation décalée. Une autre rotation de 60° ramène la molécule à une seconde conformation éclipse. Ce processus peut se poursuivre tout autour du cercle de 360° , avec trois conformations éclipsees possibles et trois conformations décalées, en plus d'un nombre infini de variations entre elles.

Les rotations libres n'existent pas dans l'éthane

Le lien carbone-carbone n'est pas complètement libre de tourner - il y a en effet une petite barrière de 3 kcal/mol à la rotation qui doit être surmontée pour que le lien tourne d'une conformation décalée à une autre. Cette barrière de rotation n'est pas assez haute pour empêcher une rotation constante, sauf à des températures extrêmement froides. Cependant, à un moment donné, la molécule est plus susceptible d'être dans une conformation décalée - l'une des " vallées énergétiques " de rotation - que dans tout autre état.

L'énergie potentielle associée aux différentes conformations de l'éthane varie en fonction de l'angle diédrale des liaisons, comme indiqué ci-dessous.

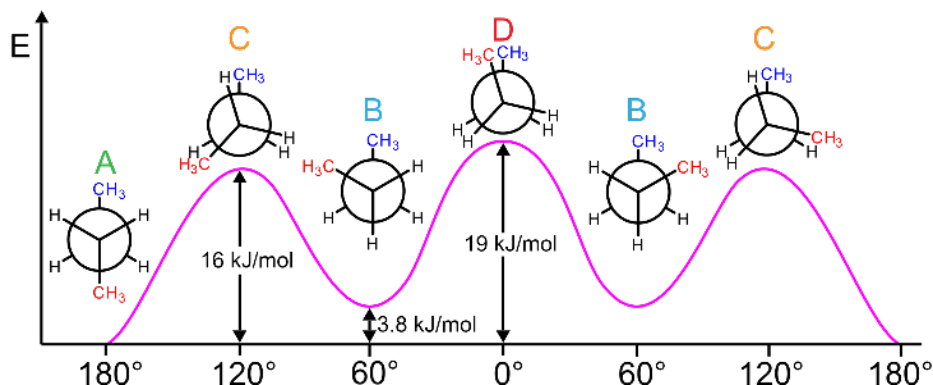


Figure 3.6.6.X : L'énergie potentielle associée aux différentes conformations de l'éthane varie selon l'angle diédrale des liaisons. Projections Newman des conformations au butane et de leurs différences d'énergie relatives (et non des énergies totales). Des conformations se forment lorsque le butane tourne autour d'une de ses liaisons covalentes simples. L'angle de torsion/diédrique est indiqué sur l'axe des abscisses. Conformations (selon l'UICPA) : A : antiperiplanaire, anti ou trans B : synclinal ou gauche C : anticlinal ou éclipsé D : synperiplanaire ou cis Les vallées du graphique rose sont les conformations les moins énergétiques (représentées par A & B). Les pics sont les conformations les plus élevées en énergie (indiquées en C et D). Les énergies sont $A < B < C < D$ avec D le plus haut et A le plus bas en énergie. A est donc la conformation la plus stable &, de toutes les autres conformations, elle se produit le plus souvent à température ambiante. Les vallées A et B sont des minima énergétiques locaux et A est des minima globaux. A et B peuvent donc être classés comme des rotamères (une classe de conformateurs). Les pics ne sont pas des rotamères, et sont causés par les forces répulsives des hydrogènes et des méthyls ($-CH_3$). Source pour les noms de conformation et la classification des conformation : Pure & Appl. chimie pure, vol. 68, n° 12, pp. 2193-2222, 1996 Image utilisée avec permission (domaine public ; Keministi).

Bien que les conformateurs de l'éthane soient en équilibre rapide les uns avec les autres, la différence d'énergie de 3 kcal/mol conduit à une prépondérance substantielle de conformateurs décalés (> 99,9%) à un moment donné. L'animation ci-dessous illustre la relation entre l'énergie potentielle de l'éthane et son angle diédrale

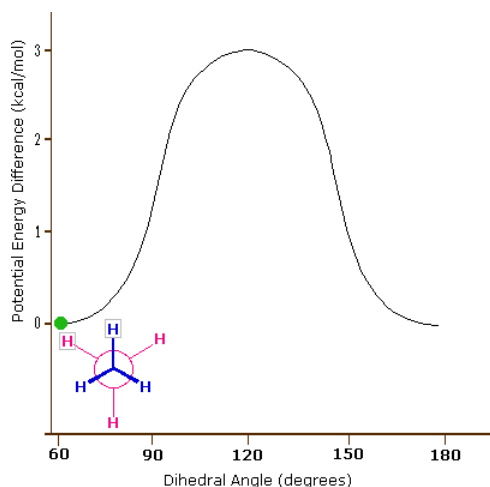
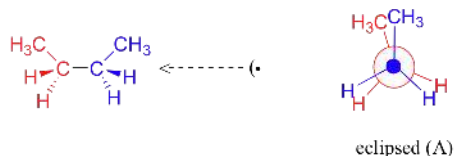


Figure 3.6.6.X : Animation de l'énergie potentielle par rapport à l'angle diédrale dans l'éthane

2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.3: Rotation dans des éthanés substitués

Dans le butane, il y a maintenant trois liaisons carbone-carbone tournantes à considérer, mais nous nous concentrerons sur la liaison intermédiaire entre C2 et C3. Voici deux représentations du butane dans une conformation qui place les deux groupes CH₃ (C1 et C4) en position éclipsée.



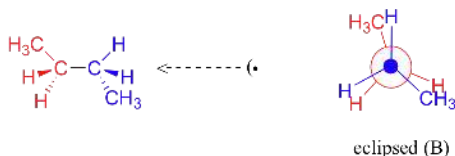
C'est la conformation énergétique la plus élevée pour le butane, en raison de ce qu'on appelle la "répulsion van der Waals", ou "répulsion stérique", entre les deux groupes méthyle plutôt volumineux.

Qu'est-ce que la répulsion van der Waals ? Considérez ceci : vous aimez probablement être près de vos amis, mais peu importe à quel point vous êtes proche, vous ne voulez probablement pas partager un appartement d'une pièce avec cinq d'entre eux. Lorsque les deux groupes méthyles sont rapprochés trop près l'un de l'autre, l'interaction globale non covalente qui en résulte est répugnante plutôt qu'attrayante. Il en résulte que leurs densités d'électrons respectives se repoussent les unes les autres.

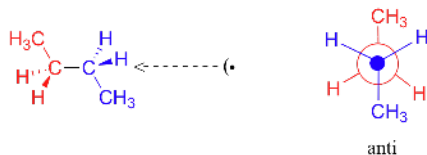
Si l'on fait tourner le carbone avant (bleu) de 60° dans le sens des aiguilles d'une montre, la molécule de butane est maintenant dans une conformation décalée.



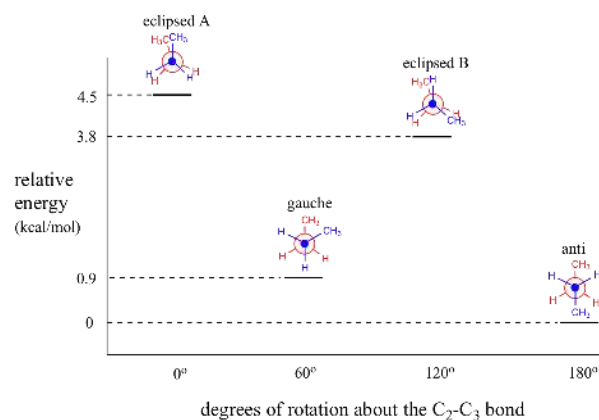
C'est ce qu'on appelle plus précisément la conformation "gauche" du butane. Notez que bien qu'ils soient décalés, les deux groupes méthyle ne sont pas aussi éloignés qu'ils pourraient l'être. Il y a encore une répulsion stérique importante entre les deux groupes encombrants. Une rotation supplémentaire de 60° nous donne une seconde conformation éclipsée (B) dans laquelle les deux groupes méthyle sont alignés avec des atomes d'hydrogène.



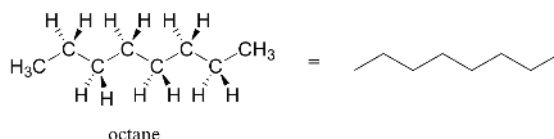
En raison de la répulsion stérique entre les substituants méthyle et hydrogène, cette conformation éclipsée B est plus énergétique que la conformation gauche. Cependant, comme il n'y a pas d'éclipse de méthyle à méthyle, son énergie est inférieure à celle de la conformation éclipsée A. Une rotation de 60 degrés de plus produit l'anti-conformation, où les deux groupes méthyle sont positionnés l'un en face de l'autre et la répulsion stérique est réduite.



Il s'agit de la conformation énergétique la plus basse pour le butane. Le diagramme ci-dessous résume les énergies relatives des différentes conformations éclipsées, décalées et gauches.



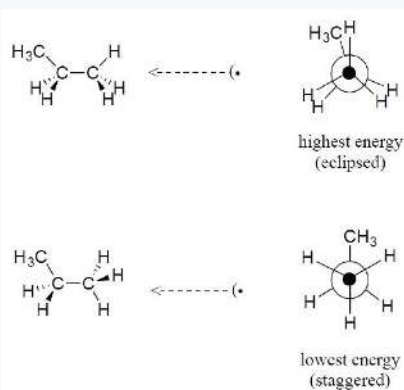
A température ambiante, le butane est le plus susceptible d'être dans la plus basse énergie anti conformation à un moment donné dans le temps, bien que la barrière énergétique entre les conformations anti et éclipsée ne soit pas assez élevée pour empêcher une rotation constante sauf à très basse température. Pour cette raison (et aussi simplement pour faciliter le dessin), il est conventionnel de dessiner les alcanes à chaîne droite en zigzag, ce qui implique une anti conformation à toutes les liaisons carbone-carbone.



ExEMPLE

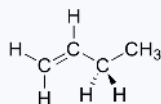
Dessinez les projections Newman des conformations éclipsées et décalées du propane.

Answer:

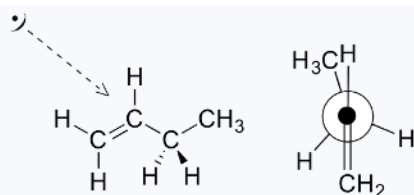


ExEMPLE

Dessinez une projection Newman, en regardant vers le bas la liaison C2-C3, de 1-butène dans la conformation montrée ci-dessous.



Answer:



Le diagramme suivant illustre le changement d'énergie potentielle qui se produit lors de la rotation autour de la liaison C2-C3.

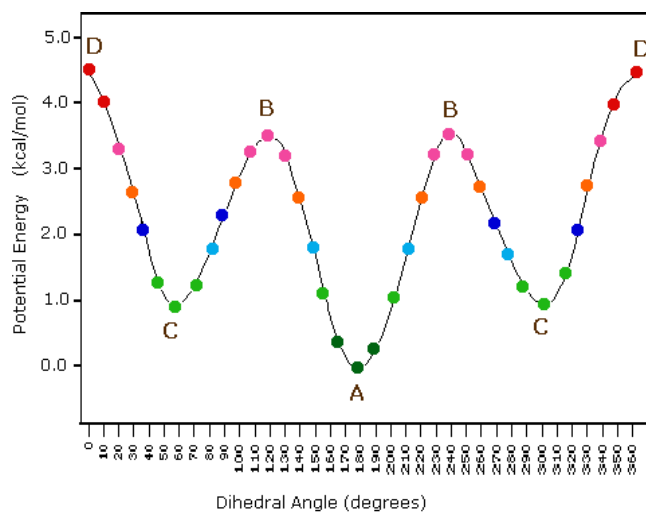


Figure 1: Courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle diédrale de la liaison C2-C3 du butane.

2.3: Rotation dans des éthanes substitués is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Module 3 : Stéréochimie

Module 3: Stéréoisomères

3.1: Molécules chirales

3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S

3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères

3.4: Composés méso

Thumbnail: A "chiral" molecule is one that is not superposable with its mirror image. Like left and right hands that have a thumb, fingers in the same order, but are mirror images and not the same, chiral molecules have the same things attached in the same order, but are mirror images and not the same.

Module 3 : Stéréochimie is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Module 3: Stéréoisomères

3.1: Molécules chirales

3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S

3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères

3.4: Composés méso

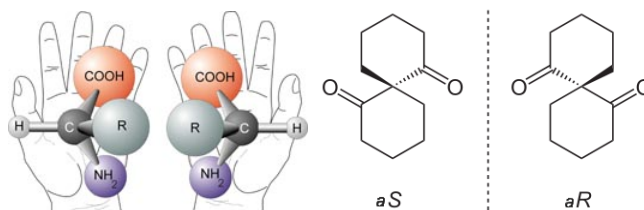
Module 3: Stéréoisomères is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.1: Molécules chirales

Les stéréoisomères sont des isomères dont la configuration spatiale des atomes diffère, plutôt que l'ordre de connectivité atomique. L'un de leurs types d'isomères les plus intéressants est le stéréo-isomère à image miroir, un ensemble non superposable de deux molécules qui sont des images miroir l'une de l'autre. L'existence de ces molécules est déterminée par un concept connu sous le nom de chiralité. Le mot "chiral" est dérivé du mot grec "main", parce que nos mains montrent un bon exemple de chiralité puisqu'il s'agit d'images miroir non superposables les unes aux autres.

Introduction

Le contraire de chiral est achiral. Les objets achiraux sont superposables avec leurs images miroirs. Par exemple, deux feuilles de papier sont achiral. En revanche, les molécules chirales, comme nos mains, sont des images miroir non superposables les unes des autres. Essayez d'aligner parfaitement votre main gauche avec votre main droite, de sorte que les paumes des mains soient tournées dans la même direction. Passez une minute à faire ça. Voyez-vous qu'ils ne peuvent pas s'aligner exactement ? La même chose s'applique à certaines molécules.



Une molécule chirale a une image miroir qui ne peut pas s'aligner parfaitement avec elle - les images miroir ne sont pas superposables. Les images miroirs sont appelées énantiomères. Mais pourquoi les molécules chirales sont-elles si intéressantes ? Une molécule chirale et son énantiomère ont les mêmes propriétés chimiques et physiques (point d'ébullition, point de fusion, polarité, densité etc...). Il s'avère que bon nombre de nos molécules biologiques, comme notre ADN, nos acides aminés et nos sucres, sont des molécules chirales.

Il est assez intéressant de constater que nos mains semblent servir le même but, mais la plupart des gens ne sont capables d'utiliser qu'une seule de leurs mains pour écrire. C'est également le cas des molécules biologiques chirales et de leurs interactions. Tout comme votre main gauche ne rentre pas correctement dans votre gant droit, l'un des énantiomères d'une molécule peut ne pas fonctionner de la même façon dans votre corps.

Cela doit signifier que les énantiomères ont des propriétés qui les rendent uniques à leurs images miroirs. L'une de ces propriétés est qu'ils ne peuvent pas avoir un plan de symétrie ou un plan miroir interne. Ainsi, une molécule chirale ne peut pas être divisée en deux moitiés d'image miroir. Une autre propriété des molécules chirales est l'activité optique.

Les composés organiques, molécules créées autour d'une chaîne d'atomes de carbone (plus communément appelée squelette carbone), jouent un rôle essentiel dans la chimie de la vie. Ces molécules tirent leur importance de l'énergie qu'elles transportent, principalement sous forme d'énergie potentielle entre molécules atomiques. Étant donné que cette force potentielle peut être largement affectée par des changements dans le placement atomique, il est important de comprendre le concept d'un isomère, une molécule partageant la même composition atomique qu'une autre mais ayant des dispositions structurales différentes. Cet article sera consacré à un isomère spécifique appelé stéréoisomère et à sa propriété de chiralité (Figure 5.1.1).

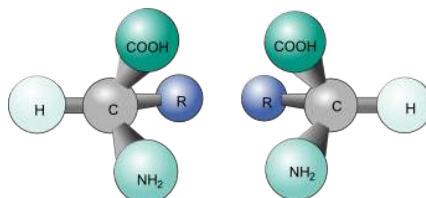


Figure 5.1.1. Deux énantiomères d'un complexe tétraédrique. Image utilisée avec la permission de Wikipedia

Les concepts de stéréoisomérisme et de chiralité revêtent une grande importance dans la chimie organique moderne, car ces idées aident à comprendre les raisons physiques et théoriques de la formation et de la structure de nombreuses molécules organiques, raison principale de l'énergie contenue dans ces produits chimiques essentiels. Contrairement à l'isomérisme constitutionnel plus

connu, qui développe des composés isotopiques simplement par une connectivité atomique différente, le stéréoisomérisme maintient généralement des connexions atomiques et des ordres de blocs de construction égaux ainsi qu'un même nombre d'atomes et de types d'éléments.

Qu'est-ce qui rend les stéréoisomères si uniques ? Pour répondre à cette question, l'apprenant doit être capable de penser et d'imaginer non seulement en images bidimensionnelles, mais aussi en espace tridimensionnel. Ceci est dû au fait que les stéréoisomères sont des isomères parce que leurs atomes sont différents des autres en termes d'arrangement spatial.

Arrangement spatial

Il faut d'abord et avant tout comprendre le concept d'agencement spatial pour comprendre le stéréoisomérisme et la chiralité. L'arrangement spatial des atomes concerne la façon dont les différentes particules et molécules atomiques sont situées dans l'espace autour du composé organique, à savoir sa chaîne carbonée. En ce sens, la disposition spatiale d'une molécule organique est différente l'une de l'autre si un atome est déplacé dans une direction tridimensionnelle d'un seul degré. Cela ouvre une très large possibilité de molécules différentes, chacune avec son placement unique d'atomes dans l'espace tridimensionnel.

Stéréoisomères

Les stéréoisomères sont, comme mentionné ci-dessus, contiennent différents types d'isomères en eux-mêmes, chacun ayant des caractéristiques distinctes qui se séparent en entités chimiques différentes ayant des propriétés différentes. Les types appelés entaniomères sont les stéréoisomères à image miroir mentionnés précédemment, et seront expliqués en détail dans cet article. Un autre type, le diastéréoisomère, a des propriétés différentes et sera introduit par la suite.

Enantiomères

Ce type de stéréoisomère est le type essentiel de stéréoisomère à image miroir, non superposable, présenté au début de l'article. La figure 3 en est un parfait exemple ; notez que le plan gris au milieu rétrograde le plan miroir.

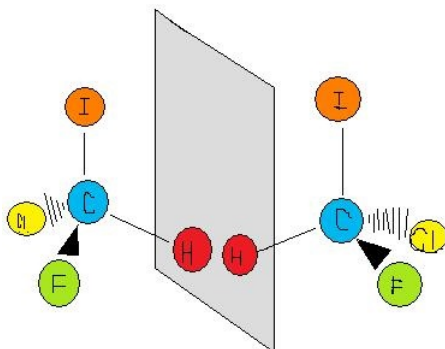


Figure 5.1.2.

Notez que même si l'on retournerait la molécule de gauche vers la droite, l'arrangement spatial atomique ne serait pas égal. C'est l'équivalent de la relation main gauche - main droite, que l'on appelle à juste titre " main droite " dans les molécules. Cela peut être quelque peu contre-intuitif, c'est pourquoi cet article recommande au lecteur d'essayer l'exemple de la " main ". Placez la paume de la main vers le haut et les mains l'une à côté de l'autre. Maintenant, retournez l'un ou l'autre côté de l'autre côté. Une main devrait montrer le dos de la main, tandis que l'autre montre la paume. Ils ne sont pas les mêmes et ne sont pas superposables. C'est là que le concept de chiralité entre en jeu comme l'une des idées les plus essentielles et déterminantes du stéréoisomérisme.

Chiralité

Chiralité signifie essentiellement 'molécules miroir-image, non-superposables', et dire qu'une molécule est chirale, c'est dire que son image miroir (elle doit en avoir une) n'est pas la même que la sienne. Qu'une molécule soit chirale ou achirale dépend d'un certain nombre de conditions qui se chevauchent. La figure 5.1.1.1 montre un exemple de deux molécules, chirale et achirale, respectivement. Remarquez la caractéristique distincte de la molécule achirale : elle possède deux atomes d'un même élément. En théorie et en réalité, si l'on devait créer un plan qui traverse les deux autres atomes, ils seraient capables de créer ce qu'on appelle un plan bissectrice : Les images de chaque côté du plan sont les mêmes que l'autre (Figure 5.1.3).

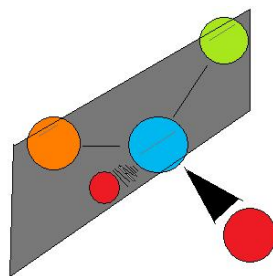


Figure 5.1.3.

Dans ce cas, la molécule est considérée comme " achirale ". En d'autres termes, pour distinguer une molécule chirale d'une molécule achirale, il faut rechercher l'existence du plan bissectrice dans une molécule. Toutes les molécules chirales sont dépourvues de plan bissectrice, qu'il soit simple ou complexe. En règle générale, aucune molécule ayant des atomes environnants différents n'est achirale. La chiralité est une idée simple mais essentielle pour soutenir le concept de stéréoisomérisme, étant utilisé pour expliquer un type de ce genre. Les propriétés chimiques de la molécule chirale diffèrent de son image miroir, d'où l'importance de la chiralité par rapport à la chimie organique moderne.

3.1: Molécules chirales is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S

Veuillez noter qu'un certain nombre de diagrammes sont en anglais dans cette section. Si vous avez besoin d'aide pour traduire, veuillez me voir après les cours ou pendant mes heures de bureau.

Introduction

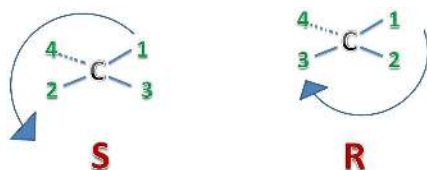
La méthode d'attribution sans ambiguïté de la main des molécules a été mise au point par trois chimistes : R.S. Cahn, C. Ingold et V. Prelog et, en tant que tel, est aussi souvent appelé les règles Cahn-Ingold-Prelog. En plus du système Cahn-Ingold, il existe deux façons de déterminer expérimentalement la configuration absolue d'un énantiomère :

1. Analyse par diffraction des rayons X. Notez qu'il n'y a pas de corrélation entre le signe de rotation et la structure d'un énantiomère particulier.
2. Corrélation chimique avec une molécule dont la structure a déjà été déterminée par diffraction des rayons X.

Toutefois, à des fins autres que de laboratoire, il est avantageux de se concentrer sur le système de R/S. Le signe de rotation optique, bien que différent pour les deux énantiomères d'une molécule chirale, à la même température, ne peut être utilisé pour établir la configuration absolue d'un énantiomère, car le signe de rotation optique pour un énantiomère particulier peut changer lorsque la température change.

Les stéréocentres sont identifiés R ou S

La nomenclature "main droite" et "main gauche" est utilisée pour nommer les énantiomères d'un composé chiral. Les stéréocentres sont étiquetés R ou S.



Considérons la première image : une flèche courbe est dessinée à partir du substituant de priorité la plus élevée (1) jusqu'au substituant de priorité la plus faible (4). Si la flèche pointe dans le sens inverse des aiguilles d'une montre (à gauche en quittant la position 12 heures), la configuration au stéréocentre est considérée comme S ("Sinister" → Latin= "left"). Cependant, si la flèche pointe dans le sens des aiguilles d'une montre (à droite en quittant la position 12 heures), le stéréocentre est marqué R ("Rectus" → Latin= "right"). Le R ou le S est ensuite ajouté comme préfixe, entre parenthèses, au nom de l'énantiomère d'intérêt.

Règles de séquence pour assigner les priorités aux substituants

Avant d'appliquer la nomenclature R et S à un stéréocentre, les substituants doivent être priorisés selon les règles suivantes :

Règle 1

Tout d'abord, examinez les atomes directement attachés au stéréocentre du composé. Un substituant ayant un numéro atomique supérieur a priorité sur un substituant ayant un numéro atomique inférieur. L'hydrogène est le substituant le moins prioritaire possible, car il a le numéro atomique le plus bas.

1. En ce qui concerne les isotopes, l'atome ayant la masse atomique la plus élevée reçoit une priorité plus élevée.
2. Lors de la visualisation de la molécule, le substituant le moins prioritaire doit toujours pointer vers l'extérieur du spectateur (une ligne pointillée l'indique). Pour comprendre son fonctionnement ou son apparence, imaginez une horloge et un poteau. Fixez le poteau à l'arrière de l'horloge, de sorte que lorsque vous regardez le cadran de l'horloge, le poteau pointe à l'opposé du spectateur de la même manière que le substituant le moins prioritaire devrait pointer à l'opposé.
3. Puis, dessinez une flèche de l'atome ayant la priorité la plus élevée à l'atome ayant la deuxième priorité la plus élevée à l'atome ayant la troisième priorité la plus élevée. Parce que le 4^{ème} atome le plus prioritaire est placé à l'arrière, la flèche devrait apparaître comme si elle traversait le cadran d'une horloge. Si elle va dans le sens des aiguilles d'une montre, alors c'est un énantiomère R ; si elle va dans le sens contraire, c'est un énantiomère S.

Lorsqu'on examine un problème de cales et de tirets, si l'atome le moins prioritaire n'est pas sur la ligne pointillée pointant vers l'arrière, la molécule doit être tournée.

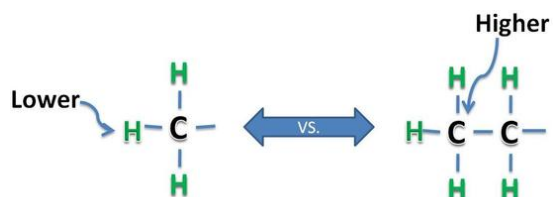
- Les cales indiquent la direction du spectateur.
- Les tirets indiquent qu'il faut s'éloigner du spectateur.

Règle 2

S'il y a deux substituants de rang égal, continuez le long des deux chaînes de substituants jusqu'à ce qu'il y ait un point de différence. Tout d'abord, déterminez laquelle des chaînes a la première connexion à un atome ayant la priorité la plus élevée (le numéro atomique le plus élevé). Cette chaîne a la priorité absolue.

Si les chaînes sont similaires, descendre la chaîne jusqu'à un point de différence.

Par exemple : un substituant éthyle a priorité sur un substituant méthyle. A la connectivité du stéréocentre, les deux ont un atome de carbone, qui sont de rang égal. En descendant les chaînes, un méthyle n'a que des atomes d'hydrogène qui lui sont attachés, alors que l'éthyle a un autre atome de carbone. L'atome de carbone sur l'éthyle est le premier point de différence et a un numéro atomique supérieur à celui de l'hydrogène ; l'éthyle a donc priorité sur le méthyle.



The "H-" (left) ranks lower than the "C-" (right) based on the first point of difference and their relative molecular weights

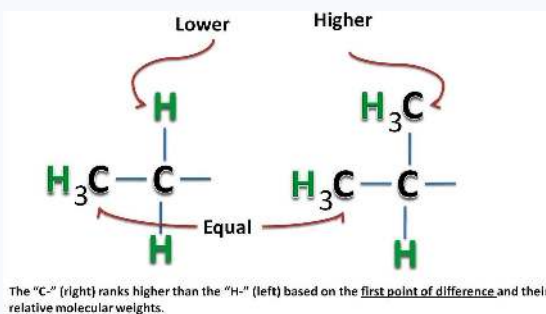
Règle 3

Si une chaîne est connectée au même type d'atome deux ou trois fois, vérifiez si l'atome auquel elle est connectée a un numéro atomique supérieur à celui de tous les atomes auxquels la chaîne concurrente est connectée.

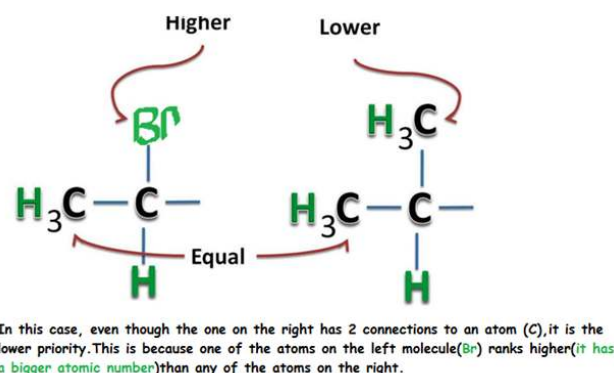
- Si aucun des atomes reliés à la (aux) chaîne(s) concurrente(s) en un même point n'a un numéro atomique supérieur : la chaîne liée au même atome plusieurs fois a la priorité la plus grande.
- Si toutefois, l'un des atomes reliés à la chaîne concurrente a un numéro atomique plus élevé : cette chaîne a la priorité la plus élevée.

ExEMPLE

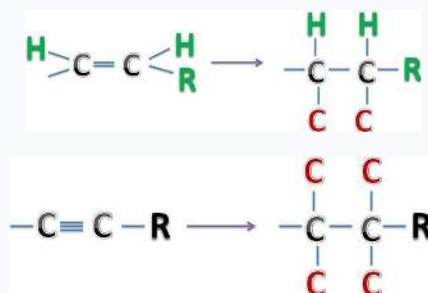
Un substituant 1-méthyléthyle a préséance sur un substituant éthyle. Connecté au premier atome de carbone, l'éthyle n'a qu'un seul autre carbone, alors que le 1-méthyléthyle a deux atomes de carbone liés au premier ; c'est le premier point de différence. Par conséquent, le 1-méthyléthyle est plus prioritaire que l'éthyle, comme on peut le voir ci-dessous :



Mais:

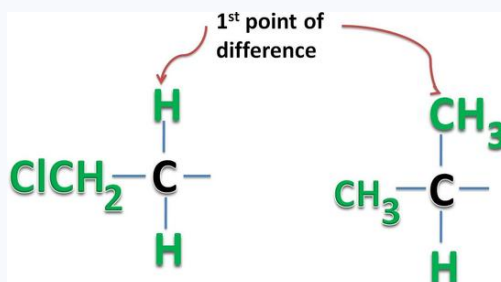


Rappelez-vous qu'être double ou triple lié à un atome signifie que l'atome est connecté deux fois au même atome. Dans ce cas, suivez la même méthode que ci-dessus.

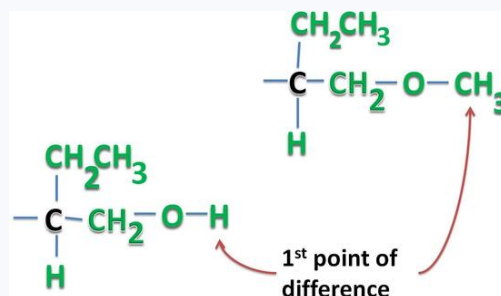


Attention ! Attention !!

Gardez à l'esprit que la priorité est déterminée par le premier point de différence le long des deux chaînes de substituents similaires. Après le premier point de différence, le reste de la chaîne est sans importance.



Lorsque l'on cherche le premier point de différence sur des chaînes de substituents similaires, on peut rencontrer des ramifications. S'il y a des branchements, choisissez celui qui est le plus prioritaire. Si les deux substituents ont des branches similaires, classez les éléments à l'intérieur des branches jusqu'à un point de différence.



Une fois que tous vos substituents ont été priorisés correctement, vous pouvez maintenant nommer/étiqueter la molécule R ou S.

1. Placez le substituant le moins prioritaire à l'arrière (ligne en pointillés).
2. Procédez de 1 à 2 à 3 (il est utile de dessiner ou d'imaginer une flèche d'arc qui va de 1--> 2-->3).
3. Déterminez si la direction de 1 à 2 à 3 dans le sens horaire ou antihoraire.

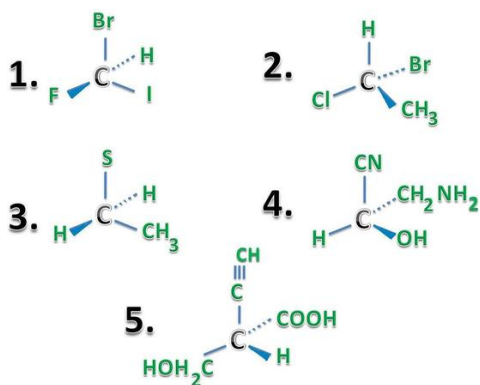
- i) Si c'est dans le sens des aiguilles d'une montre, c'est R.
- ii) si c'est dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, c'est S.

UTILISEZ VOTRE KIT DE MODÉLISATION : Les modèles aident à visualiser la structure. Lorsque vous utilisez un modèle, assurez-vous que la priorité la plus basse est de vous éloigner. Déterminez ensuite la direction du substituant de priorité la plus élevée au substituant de priorité la plus faible : dans le sens horaire (R) ou dans le sens antihoraire (S).

SI VOUS N'AVEZ PAS DE KIT DE MODÉLISATION : rappelez-vous que les tirets signifient que la liaison va dans l'écran et les coins signifient que la liaison sort de l'écran. Si le lien le moins prioritaire n'est pas dirigé vers l'arrière, faites-le pivoter mentalement pour qu'il le soit. Cependant, il est très utile pour l'apprentissage de la chimie organique d'utiliser des modèles.

Problèmes

Quelle est la configuration des molécules suivantes : R ou S?



Solutions

- S :** $I > Br > F > H$. Le substituant le moins prioritaire, H, va déjà vers l'arrière. Il tourne à gauche en allant de I à Br à F, donc c'est un S.
- R :** $Br > Cl > CH_3 > H$. Vous devez changer le H et le Br pour placer le H, la priorité la plus basse, à l'arrière. Puis, allant de Br à Cl, CH_3 tourne à droite, vous donnant un R.
- Ni R ni S :** Cette molécule est achirale. Seules les molécules chirales peuvent être nommées R ou S.
- R :** $OH > CN > CH_2NH_2 > H$. Le H, la priorité la plus basse, doit être commuté vers l'arrière. Ensuite, en passant de OH à CN à CH_2NH_2 , vous tournez à droite, vous obtenez un R.
- (5) S :** $-COOH > -CH_2OH > CCH > H$.

3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères

Les diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas apparentés en tant qu'objet et image miroir et ne sont pas des énantiomères. Contrairement aux énantiomères qui sont des images miroir les uns des autres et qui ne sont pas superposables, les diastéréoisomères ne sont pas des images miroir les uns des autres et ne sont pas superposables. Les diastéréoisomères peuvent avoir des propriétés physiques et une réactivité différentes. Ils ont des points de fusion et d'ébullition différents et des densités différentes. Ils ont au moins deux stéréocentres.

Introduction

Il est facile de se tromper entre diastéréoisomères et énantiomères. Par exemple, nous avons quatre stéréoisomères de 3-bromo-2-butanol. Les quatre combinaisons possibles sont SS, RR, SR et RS (figure 5.6.1). L'une des molécules est l'énantiomère de sa molécule image miroir et le diastéréomère de chacune des deux autres molécules (SS est énantiomère de RR et diastéréomère de RS et SR). L'image miroir des SS est RR et ils ne sont pas superposables, ils sont donc des énantiomères. RS et SR ne sont pas des images miroir de SS et ne sont pas superposables l'un à l'autre, ce sont donc des diastéréoisomères.

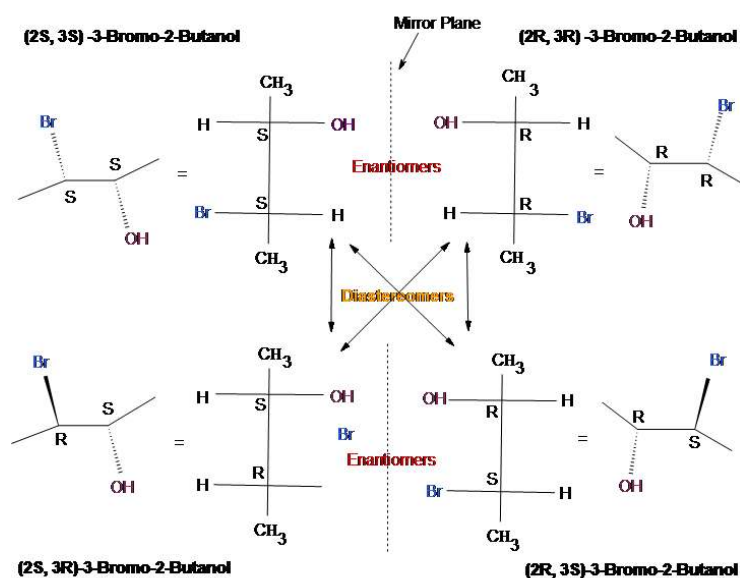


Figure 5.6.1

Diastéréoisomères vs Enantiomères

L'acide tartrique, $C_4H_6O_6$, est un composé organique que l'on retrouve dans le raisin, les bananes et le vin. Les structures de l'acide tartrique lui-même sont très intéressantes. Naturellement, c'est sous la forme de stéréocentres (R,R). Artificiellement, il peut être sous la forme méso (R,S), qui est achiral. R,R est l'énantiomère de l'acide tartrique qui est l'acide tartrique S,S et des diastéréoisomères de l'acide mésotartrique (figure 5.6.2).

(R,R) et (S,S) ont des propriétés physiques et une réactivité similaires. Cependant, l'acide méso-tartrique a des propriétés physiques et une réactivité différentes. Par exemple, le point de fusion du tartre (R,R) et du tartre (S,S) est d'environ 170 degrés Celsius, et le point de fusion de l'acide méso-tartrique est d'environ 145 degrés Celsius.

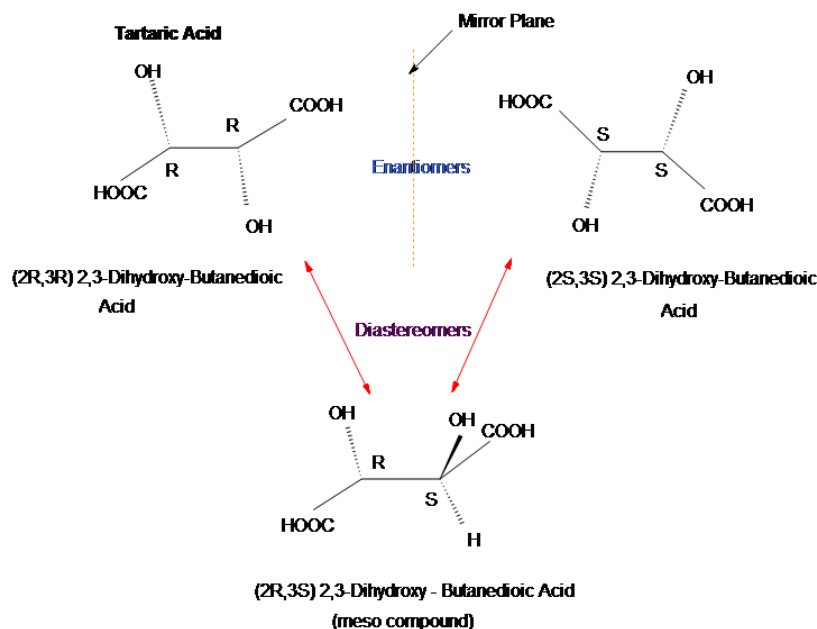
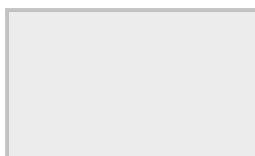


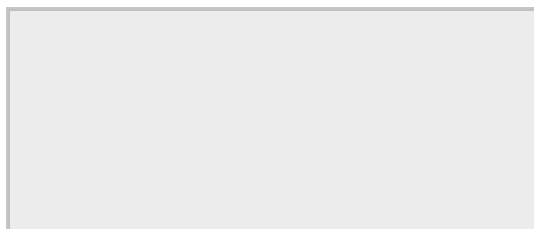
Figure 5.6.2

Nous tournons notre attention vers les molécules qui ont plus d'un stéréocentre. Nous commencerons par un sucre commun à quatre carbones appelé D-érythrose.



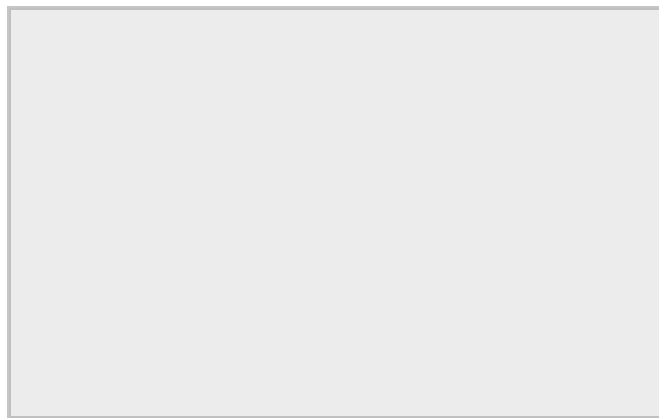
Note sur la nomenclature des sucres : les biochimistes utilisent un système spécial pour se référer à la stéréochimie des molécules de sucre, en utilisant des noms d'origine historique en plus des indicatifs "D" et "L". Vous en apprendrez davantage sur ce système en suivant un cours de biochimie. Nous utiliserons ici les désignations D/L pour désigner les différents sucres, mais nous ne nous inquiéterons pas d'apprendre le système.

Comme vous pouvez le voir, la D-érythrose est une molécule chirale : C2 et C3 sont des stéréocentres, qui ont tous deux la configuration R. De plus, vous devriez faire un modèle pour vous convaincre qu'il est impossible de trouver un plan de symétrie à travers la molécule, quelle que soit sa conformation. L'érythrose D a-t-elle un énantiomère ? Bien sûr que si, s'il s'agit d'une molécule chirale, il le faut. L'énantiomère de l'érythrose est son image miroir, et s'appelle L-érythrose (encore une fois, vous devriez utiliser des modèles pour vous convaincre que ces images miroir de l'érythrose ne sont pas superposables).



Notez que les deux centres chiraux de l'érythrose L ont tous les deux la configuration S.

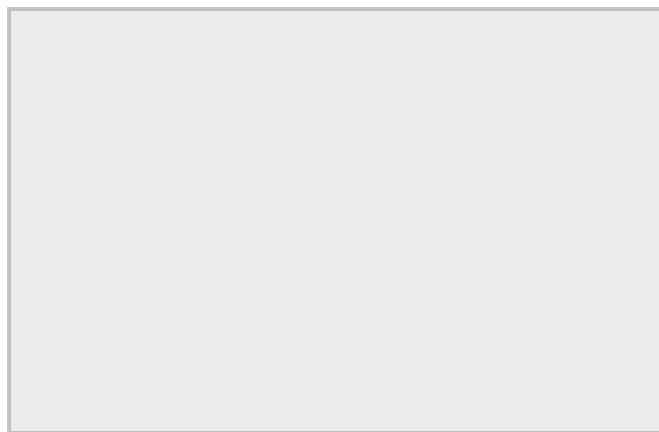
Que se passe-t-il si on dessine un stéréoisomère d'érythrose dont la configuration est S à C2 et R à C3 ? Ce stéréoisomère, qui est un sucre appelé D-thréose, n'est pas une image miroir de l'érythrose. D-thréose est un diastéréoisomère de D-érythrose et de L-érythrose.



La définition des diastéréoisomères est simple : si deux molécules sont des stéréoisomères (même formule moléculaire, même connectivité, disposition différente des atomes dans l'espace) mais ne sont pas des énantiomères, alors elles sont des diastéréoisomères par défaut. Concrètement, cela signifie qu'au moins l'un des centres chiraux - mais pas tous - est opposé chez un couple de diastéréoisomères. Par définition, deux molécules qui sont des diastéréoisomères ne sont pas des images miroir l'une de l'autre.

L-threose, l'énantiomère de D-threose, a la configuration R en C2 et la configuration S en C3. L-threose est un diastéréoisomère des deux énantiomères de l'érythrose.

En général, une structure avec n stéréocentres aura $2n$ stéréoisomères différents. (Nous ne considérons pas, pour l'instant, la stéréochimie des doubles liaisons - qui viendra plus tard). Par exemple, considérons la molécule de glucose sous sa forme à chaîne ouverte (rappelons que de nombreuses molécules de sucre peuvent exister sous une forme à chaîne ouverte ou cyclique). Il existe deux énantiomères du glucose, appelés D-glucose et L-glucose. L'énantiomère D est le sucre commun que notre corps utilise comme énergie. Il a $n = 4$ stéréocentres, donc il y a donc $2n = 24 = 16$ stéréoisomères possibles (y compris le D-glucose lui-même).



Dans le L-glucose, tous les stéréocentres sont inversés par rapport au D-glucose. Il reste donc 14 diastéréoisomères de D-glucose : ce sont des molécules dans lesquelles au moins un des stéréocentres, mais pas tous, est inversé par rapport au D-glucose. L'un de ces 14 diastéréoisomères, un sucre appelé D-galactose, est montré ci-dessus : dans le D-galactose, un des quatre stéréocentres est inversé par rapport au D-glucose. Les diastéréoisomères qui diffèrent par un seul stéréocentre (sur deux ou plus) sont appelés épimères. Le D-glucose et le D-galactose peuvent donc être appelés aussi bien épimères que diastéréoisomères.

3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.4: Composés méso

Un composé méso est un composé achiral qui a des centres chiraux. Il se superpose à son image miroir et est optiquement inactif bien qu'il contienne deux ou plusieurs stéréocentres.

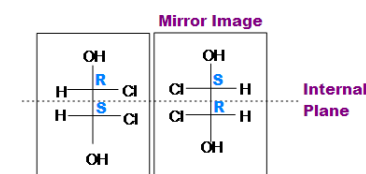
Introduction

En général, un composé méso doit contenir au moins deux stéréocentres substitués identiques. De plus, il possède un plan de symétrie interne qui divise le composé en deux. Ces deux moitiés se reflètent l'une dans l'autre par le miroir intérieur. La stéréochimie des stéréocentres doit "s'effacer". Ce que cela signifie ici, c'est que lorsque nous avons un plan interne qui divise le composé en deux côtés symétriques, la stéréochimie des côtés gauche et droit devrait être opposée l'un à l'autre, et donc, résulter en une inactivité optique. Les composés cycliques peuvent aussi être méso.

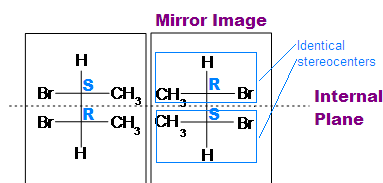
Identification

Si A est un composé méso, il doit avoir deux ou plusieurs stéréocentres, un plan interne, et la stéréochimie doit être R et S.

1. Recherchez un plan interne, ou miroir interne, qui se trouve entre le composé.
2. La stéréochimie (par exemple R ou S) est très importante pour déterminer si c'est un composé méso ou non. Comme mentionné ci-dessus, un composé méso est optiquement inactif, leur stéréochimie devrait donc s'annuler. Par exemple, R annule S dans un composé méso avec deux stéréocentres.

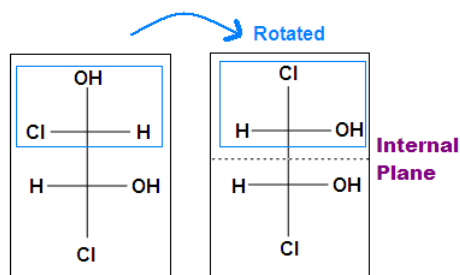


trans-1,2-dichloro-1,2-ethanediol

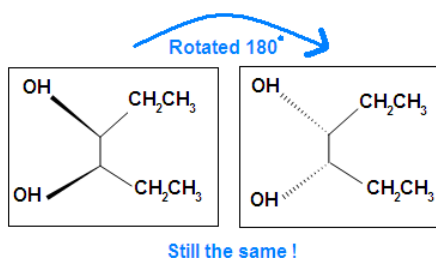


(*meso*)-2,3-dibromobutane

Des pourboires : Une chose intéressante à propos des liaisons simples ou sp^3 -orbitaux est que nous pouvons faire pivoter les groupes substitués qui sont attachés à un stéréocentre autour pour reconnaître le plan interne. Au fur et à mesure que la molécule tourne, sa stéréochimie ne change pas. Par exemple :

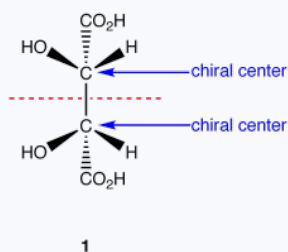


Un autre cas est celui où l'on fait pivoter la molécule entière de 180 degrés. Les deux molécules ci-dessous sont toujours méso.



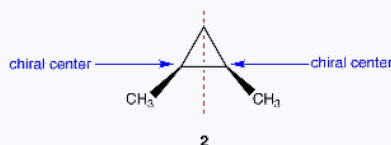
Rappelez-vous que le plan interne ici est représenté sur deux dimensions. Cependant, en réalité, il s'agit de trois dimensions, il faut donc en être conscient lorsque l'on identifie le miroir interne.

ExEMPLE 1



1 a un plan de symétrie (le plan horizontal passant par la ligne rouge discontinue) et, par conséquent, est achiral ; 1 a des centres chiraux. Ainsi, 1 est un composé méso.

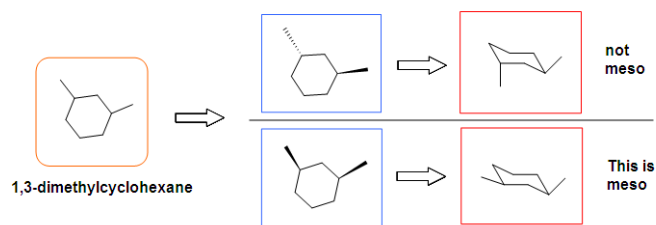
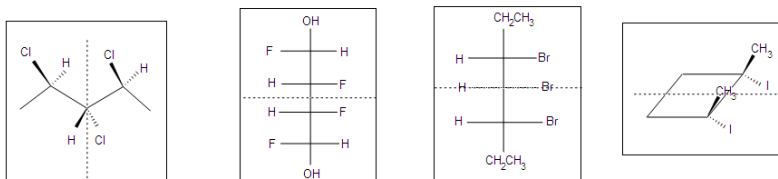
Exemple 2



Cette molécule a un plan de symétrie (le plan vertical passant par la ligne brisée rouge perpendiculaire au plan de l'anneau) et, par conséquent, est achiral, mais a deux centres chiraux. Il s'agit donc d'un composé méso.

Autres exemples de composés méso

Les composés méso peuvent exister sous différentes formes comme le pentane, le butane, l'heptane et même le cyclobutane. Ils ne doivent pas nécessairement être deux stéréocentres, mais peuvent en avoir plus.



3.4: Composés méso is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Partie II: Réactivité Chimique

University of Ottawa
CHM 1721B - Chimie Organique (English)
Matthew Lafrenière

Partie I: Structures Chimiques • Partie II: Réactivité Chimique

Module 1 : Réactions acides et bases

Module 1 : Réactions acides et bases

- 1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry
- 1.2: Puissance de l'acide et de la base
- 1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones

- 2.1: Structure du groupe carbonyle
- 2.2: Réactivité du Groupe Carbonyle : Mécanismes d'addition
- 2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques

Unit 6: π bonds as Electrophiles & Nucleophiles

Réactions des alcènes

- 3.2: Caractère nucléophile de la liaison π : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène
- 7.7: Oxymecuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition
- 7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration
- 7.10: Oxacyclop propane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids
- 7.11: Vicinal SYN Dihydroxylation with Osmium Tetroxide
- 7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis
- 7.13: 12.13: Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation

8: Properties of Alkenes

- 3.1: Propriétés physiques des alcènes

Unit 7: Aromatic Compounds

Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity

- 4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène

Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile

- 4.1: Structure et énergie de résonance du benzène
- 4.2: Règle de Hückel
- 4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires!
- 4.4: Nitration et sulfonation du benzène
- 4.5: Alkylation de Friedel-Crafts

Partie II: Réactivité Chimique is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Module 1 : Réactions acides et bases

Module 1 : Réactions acides et bases

- 1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry
- 1.2: Puissance de l'acide et de la base
- 1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa

Module 1 : Réactions acides et bases is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Module 1 : Réactions acides et bases

1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry

1.2: Puissance de l'acide et de la base

1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa

Module 1 : Réactions acides et bases is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry

Définition de Brønsted-Lowry

J.N. Brønsted et T.M. Lowry ont développé indépendamment la théorie des donneurs de protons et des accepteurs de protons dans les réactions acido-basiques, par coïncidence dans la même région et pendant la même année. La théorie d'Arrhenius où les acides et les bases sont définis par le fait que la molécule produit de l'ion hydrogène ou de l'ion hydroxyde quand elle est dissoute dans l'eau était trop restrictive, parce que toutes les réactions chimiques, surtout les réactions organiques, ne se produisent pas dans l'eau. La théorie de Brønsted-Lowry définit un acide comme donneur de protons, tandis qu'une base est un accepteur de protons. Ceci est illustré dans les réactions suivantes :



Acide	Base	
Donne des ions hydrogène (proton)	Accepte les ions hydrogène.	
<i>HCl</i>	HOH →	H ₃ O ⁺ + Cl ⁻
HOH	NH ₃ →	NH ₄ ⁺ + OH ⁻

La détermination d'une substance en tant qu'acide ou base de Brønsted-Lowry ne peut se faire qu'en examinant la réaction, car de nombreux produits chimiques peuvent être soit un acide soit une base. Par exemple, HOH est une base dans la première réaction et un acide dans la deuxième.

Pour déterminer si une substance est un acide ou une base, compter les hydrogènes sur chaque substance avant et après la réaction. Si le nombre d'hydrogènes a diminué, alors cette substance est l'acide (donne des ions hydrogène). Si le nombre d'hydrogènes a augmenté, alors cette substance est la base (accepte les ions hydrogène). Ces définitions s'appliquent normalement aux réactifs de gauche. Si l'on observe la réaction à l'envers, on peut identifier un nouvel acide et une nouvelle base. Les substances du côté droit de l'équation sont appelées acide conjugué et base conjuguée par rapport à celles du côté gauche. Notez également qu'un acide se transforme en une base conjuguée et que la base se transforme en acide conjugué une fois la réaction terminée.

Les acides sont des donneurs de protons et les bases sont des accepteurs de protons

Pour qu'une réaction soit en équilibre, un transfert d'électrons doit se produire. L'acide donnera un électron et la base recevra l'électron. Les acides et les bases qui travaillent ensemble de cette façon sont appelés une paire conjuguée composée d'acides conjugués et de bases conjuguées.

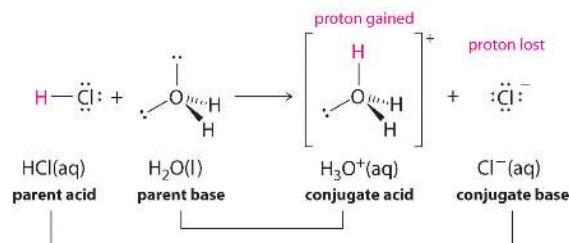
A représente un composé acide et Z représente un composé basique.

- A Donne H pour former HZ⁺.
- Z Accepte H de A qui forme HZ⁺.
- A- devient la base conjuguée de HA et dans la réaction inverse il accepte un H de HZ pour recréer HA afin de rester en équilibre.
- HZ⁺ devient un acide conjugué de Z et dans la réaction inverse il donne un H à A- recréant Z pour rester en équilibre.

Paires d'acides conjugués et de bases basiques

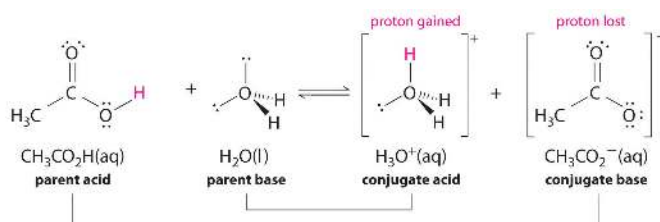
Dans les solutions aqueuses, les acides et les bases peuvent être définis en termes de transfert d'un proton d'un acide à une base. Ainsi, pour chaque espèce acide en solution aqueuse, il existe une espèce dérivée de l'acide par la perte d'un proton. Ces deux espèces qui ne diffèrent que par un proton constituent une paire acide-base conjuguée. Par exemple, dans la réaction du HCl avec l'eau (équation 16.1), le HCl, l'acide parent, donne un proton à une molécule d'eau, la base mère, formant ainsi Cl⁻. Ainsi, Cl et Cl⁻ constituent une paire acide-base conjuguée. Par convention, nous écrivons toujours une paire acide-base conjuguée comme l'acide suivi de sa base conjuguée. Dans la réaction inverse, l'ion Cl⁻ en solution sert de base pour accepter un proton de H₃O⁺, formant

H₂O et HCl. Ainsi, H₃O⁺ et H₂O constituent une seconde paire acide-base conjuguée. En général, toute réaction acide-base doit contenir deux paires acide-base conjuguées, qui dans ce cas sont HCl/Cl⁻ et H₃O⁺/H₂O.



Toutes les réactions acido-basiques contiennent deux paires acide-base conjuguées.

De même, dans la réaction de l'acide acétique avec l'eau, l'acide acétique donne un proton à l'eau, qui agit comme base. Dans la réaction inverse, H₃O⁺ est l'acide qui donne un proton à l'ion acétate, qui agit comme base. Encore une fois, nous avons deux paires acides-bases conjuguées : l'acide parent et sa base conjuguée (CH₃CO₂H/CH₃CO₂⁻) et la base parent et son acide conjugué (H₃O⁺/H₂O).



Dans la réaction de l'ammoniac avec l'eau pour donner des ions ammonium et des ions hydroxyde (équation 16.3), l'ammoniac agit comme une base en acceptant un proton d'une molécule d'eau, ce qui dans ce cas signifie que l'eau agit comme un acide. Dans la réaction inverse, un ion ammonium agit comme un acide en donnant un proton à un ion hydroxyde, et l'ion hydroxyde agit comme une base. Les paires acides-bases conjuguées pour cette réaction sont NH₄⁺/NH₃ et H₂O/OH⁻. La figure 2.7.1 présente quelques paires courantes de bases acides conjuguées.

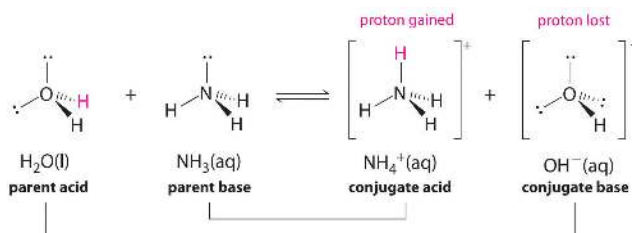


Figure 2.7.1 Pouvoirs relatifs de certaines paires courantes de bases acides conjuguées

ACID		BASE	
negligible	OH^-	O^{2-}	strong
	HS^-	S^{2-}	
weak	H_2O	OH^-	weak
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	
	NH_4^+	NH_3	
	HCN	CN^-	
	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	
	H_2S	HS^-	
	H_2CO_3	HCO_3^-	
	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	CH_3CO_2^-	
	HF	F^-	
	H_3PO_4	H_2PO_4^-	
	H_2SO_3	HSO_3^-	
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	
strong	H_3O^+	H_2O	negligible
	HNO_3	NO_3^-	
	H_2SO_4	HSO_4^-	
	HCl	Cl^-	
	HBr	Br^-	

← Relative acid strength increasing

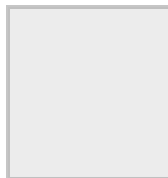
Relative base strength increasing →

Les acides les plus forts se trouvent en bas à gauche et les bases les plus fortes en haut à droite. La base conjuguée d'un acide fort est une base très faible et, inversement, l'acide conjugué d'une base forte est un acide très faible.

1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

1.2: Puissance de l'acide et de la base

Vous savez sans doute que certains acides sont plus forts que d'autres. L'acide sulfurique est assez fort pour être utilisé comme nettoyant de drain, car il dissout rapidement les bouchons de cheveux et autres matières organiques.



Il n'est pas surprenant que l'acide sulfurique concentré cause aussi des brûlures douloureuses s'il touche votre peau et des dommages permanents s'il pénètre dans vos yeux (il y a une bonne raison pour les lunettes de sécurité que vous portez dans un laboratoire de chimie). L'acide acétique (vinaigre), brûle aussi la peau et les yeux, mais n'est pas assez fort pour faire un nettoyant de drain efficace. L'eau, dont nous savons qu'elle peut agir comme donneur de protons, n'est évidemment pas un acide très fort. Même l'ion hydroxyde pourrait théoriquement agir comme un acide - il a, après tout, un proton à donner - mais ce n'est pas une réaction que nous considérerions normalement comme pertinente dans des conditions autres que les plus extrêmes.

L'acidité relative de différents composés ou groupes fonctionnels, c'est-à-dire leur capacité relative à donner un proton à une base commune dans des conditions identiques, est quantifiée par un nombre appelé constante de dissociation, abrégée K_a . La base commune choisie pour la comparaison est l'eau.

Nous allons considérer l'acide acétique comme notre premier exemple. Lorsqu'une petite quantité d'acide acétique est ajoutée à l'eau, un événement de transfert de protons (réaction acide-base) se produit dans une certaine mesure.



Remarquez l'expression " dans une certaine mesure " - cette réaction ne s'achève pas avec la conversion de tout l'acide acétique en acétate, sa base conjuguée. Au contraire, un équilibre dynamique est atteint, avec un transfert de protons dans les deux sens (donc les flèches à double sens) et des concentrations finies des quatre espèces en jeu. La nature de cette situation d'équilibre, comme vous vous en souvenez en chimie générale, est exprimée par une constante d'équilibre, K_{eq} .

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]} \quad (1.2.1)$$

Nous avons ajouté une petite quantité d'acide acétique à une grande quantité d'eau : l'eau est le solvant de cette réaction. Par conséquent, au cours de la réaction, la concentration en eau (environ 55,6 mol/L) change très peu et peut être considérée comme constante. La constante de dissociation de l'acide, ou K_a , pour l'acide acétique est définie comme suit :

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5} \quad (1.2.2)$$

En termes plus généraux, la constante de dissociation pour un acide donné est exprimée en :

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad (1.2.3)$$

ou

$$K_a = \frac{[A][H_3O^+]}{[HA^+]} \quad (1.2.4)$$

Équation 1.2.3 s'applique à un acide neutre comme le HCl ou l'acide acétique, tandis que l'équation 1.2.4 s'applique à un acide cationique comme l'ammonium (NH_4^+).

La valeur de $K_a = 1,75 \times 10^{-5}$ pour l'acide acétique est très faible - cela signifie qu'il y a très peu de dissociation et qu'il y a beaucoup plus d'acide acétique en solution à l'équilibre qu'il y a d'ions acétate. L'acide acétique est un acide relativement faible, du moins lorsqu'on le compare à l'acide sulfurique ($K_a = 109$) ou à l'acide chlorhydrique ($K_a = 107$), qui subissent tous deux une dissociation essentiellement complète dans l'eau.

Un chiffre comme $1,75 \times 10^{-5}$ n'est pas très facile à dire ou à retenir. Les chimistes ont donc trouvé un terme plus pratique pour exprimer l'acidité relative : la valeur pK_a .

$$pK_a = -\log K_a \quad (1.2.5)$$

En faisant le calcul, nous constatons que le pK_a de l'acide acétique est de 4,8. L'utilisation de valeurs pK_a nous permet d'exprimer l'acidité de composés et de groupes fonctionnels communs sur une échelle numérique d'environ -10 (acide très fort) à 50 (pas acide du tout). Tableau 1.2.1 à la fin du texte énumère les valeurs exactes ou approximatives de pK_a pour différents types de protons que vous êtes susceptibles de rencontrer dans votre étude de la chimie organique et biologique. En regardant Tableau 1.2.1, vous voyez que le pK_a des acides carboxyliques est de l'ordre de 4-5, le pK_a de l'acide sulfurique est de -10 et le pK_a de l'eau est de 15,7. Les alcènes et alcanes, qui ne sont pas du tout acides, ont des valeurs pK_a supérieures à 30. Plus la valeur pK_a est faible, plus l'acide est fort.

Tableau 1.2.1: Constantes d'acide représentatives

sulfuric acid pK_a -10, 2.0	hydrochloric acid pK_a -7	hydronium pK_a -1.7	protonated ketone pK_a ~ -7	protonated alcohol pK_a ~ -3
phosphate monoester ⁽¹⁾ pK_a ~ 1, 6.5	phosphate diester ⁽¹⁾ pK_a ~ 1.5	phosphoric acid pK_a = 2.2, 7.2, 12.3	aniline pK_a = 4.6	carboxylic acid pK_a ~ 4-5
pyridinium pK_a 5.3	carbonic acid pK_a 6.4, 10.3	hydrogen cyanide pK_a 9.2	ammonium pK_a 9.2	phenol pK_a 9.9
thiol pK_a ~ 10-11	water pK_a 15.7	amide pK_a ~ 17	alcohol pK_a ~ 16-18	α -proton pK_a ~ 18-20
terminal alkyne pK_a ~ 25	terminal alkene pK_a ~ 35	ammonia pK_a ~ 35		

Il est important de comprendre que le pKa n'est pas du tout la même chose que le pH : le premier est une propriété inhérente d'un composé ou d'un groupe fonctionnel, tandis que le second est la mesure de la concentration en ions hydronium dans une solution aqueuse particulière :

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (1.2.6)$$

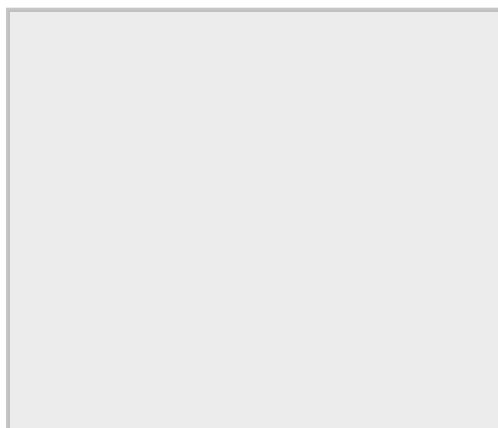
Un acide particulier aura toujours le même pKa (en supposant qu'il s'agit d'une solution aqueuse à température ambiante), mais différentes solutions aqueuses de l'acide peuvent avoir des valeurs de pH différentes, selon la quantité d'acide ajoutée et la quantité d'eau.

Notre tableau des valeurs de pKa nous permettra également de comparer les concentrations de différentes bases en comparant les pKavalues de leurs acides conjugués. L'idée clé à retenir est la suivante : plus l'acide conjugué est fort, plus la base conjuguée est faible. L'acide sulfurique est l'acide le plus fort de notre liste avec une valeur pKa de -10, donc HSO₄⁻ est la base conjuguée la plus faible. Vous pouvez voir que l'ion hydroxyde est une base plus forte que l'ammoniac (NH₃), car l'ammonium (NH₄⁺, pKa = 9,2) est un acide plus fort que l'eau (pKa = 15,7).

Plus l'acide conjugué est fort, plus la base conjuguée est faible.

Tandis que le tableau 1.2.1 ne fournit les valeurs de pKa que d'un nombre limité de composés, il peut être très utile comme point de départ pour estimer l'acidité ou la basicité de presque toutes les molécules organiques. C'est ici que votre connaissance des groupes fonctionnels organiques vous sera très utile. Qu'est-ce que, par exemple, le pKaof cyclohexanol ? Ce n'est pas sur la table, mais comme il s'agit d'un alcool, il est probablement quelque part proche de celui de l'éthanol (pKa = 16). De même, nous pouvons utiliser Tableau 1.2.1 pour prédire que le para-hydroxyphénylacétaldéhyde, un composé intermédiaire dans la biosynthèse de la morphine, a un pKa de l'ordre de 10, proche de celui de notre composé de référence, le phénol.

Notez dans cet exemple que nous devons évaluer l'acidité potentielle à quatre endroits différents sur la molécule.



Les aldéhydes et les protons aromatiques ne sont pas du tout acides (les valeurs pKav sont supérieures à 40 - pas sur notre table). Les deux protons sur le carbone à côté du carbonyle sont légèrement acides, avec des valeurs de pKa autour de 19-20 selon le tableau. Le proton le plus acide est sur le groupe phénol, donc si le composé devait être soumis à un seul équivalent molaire d'une base forte, c'est le proton qui serait donné.

Tout en continuant votre étude de la chimie organique, ce sera une très bonne idée de mémoriser les intervalles pKa approximatifs de certains groupes fonctionnels importants, y compris l'eau, les alcools, les phénols, l'ammonium, les thiols, les phosphates, les acides carboxyliques et les carbones à côté des groupes carbonyle (appelés α-carbones). Ce sont les groupes les plus susceptibles d'agir comme acides ou comme bases dans les réactions organiques biologiques.

Un mot d'avertissement : lorsque vous utilisez le tableau pKa, soyez absolument certain que vous considérez la bonne paire acide conjugué/base. Si l'on vous demande de dire quelque chose sur la basicité de l'ammoniac (NH₃) par rapport à celle de l'ion éthoxyde (CH₃CH₂O⁻), par exemple, les valeurs pKa à considérer sont 9,2 (le pKa de l'ion ammonium) et 16 (le pKa de l'éthanol). D'après ces chiffres, vous savez que l'éthoxyde est la base la plus solide. Ne faites pas l'erreur d'utiliser la valeur pKa de 38 : c'est le pKa de l'ammoniac qui agit comme un acide, et vous dit à quel point l'ion NH₂⁻ est fondamental (très basique !)

1.2: Puissance de l'acide et de la base is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa

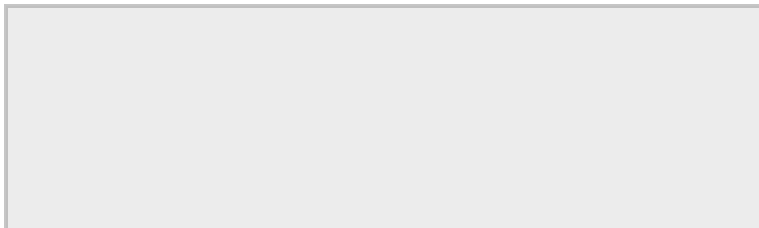
Utilisation des valeurs de pKa pour prédire les équilibres de réaction

Par définition, la valeur pKa nous indique dans quelle mesure un acide réagit avec l'eau comme base, mais par extension, nous pouvons aussi calculer la constante d'équilibre pour une réaction entre une paire acide-base quelconque. Mathématiquement, on peut le démontrer :

$$K_{eq} \text{ (pour la réaction acide-base en question)} = 10^{\Delta pK_a}$$

Où ΔpK_a est le pK_a de l'acide du produit moins pK_a d'acide réactif

Considérons une réaction entre la méthylamine et l'acide acétique :



Premièrement, nous devons identifier les espèces acides des deux côtés de l'équation. Sur le côté gauche, l'acide est bien sûr l'acide acétique, tandis que sur le côté droit, l'acide est le méthyl ammonium. Les valeurs spécifiques de pKa pour ces acides ne figurent pas dans notre tableau pKa très général, mais sont données dans la figure ci-dessus. Sans effectuer aucun calcul, vous devriez voir que cet équilibre se trouve loin à droite : l'acide acétique a un pKa inférieur, est un acide plus fort, et donc il veut abandonner son proton plus que le méthyl ammonium. En faisant le calcul, nous constatons que

$$K_{eq} = 10^{\Delta pK_a} = 10^{10.6-4.8} = 10^{5.8} = 6.3 \times 10^5 \quad (1.3.1)$$

Donc K_{eq} est un très grand nombre (beaucoup plus grand que 1) et l'équilibre se trouve loin à droite de l'équation, comme nous l'avions prévu.

Si vous aviez simplement voulu approximer une réponse sans chercher une calculatrice, vous auriez pu constater que la différence entre les valeurs de pKa est d'environ 6, donc la constante d'équilibre devrait être de l'ordre de 10⁶, soit un million. En utilisant le tableau pKa de cette façon, et en faisant des approximations fonctionnelles de pKa basées sur des groupes fonctionnels pour des molécules pour lesquelles nous n'avons pas de valeurs exactes, nous pouvons facilement estimer la mesure dans laquelle une réaction acide-base donnée va se produire.

1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones

- 2.1: Structure du groupe carbonyle
- 2.2: Réactivité du Groupe Carbonyl : Mécanismes d'addition
- 2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones

- 2.1: Structure du groupe carbonyle
- 2.2: Réactivité du Groupe Carbonyl : Mécanismes d'addition
- 2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques

Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

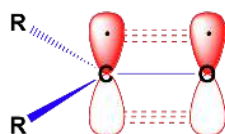
2.1: Structure du groupe carbonyle

Un groupe carbonyle est un groupe fonctionnel chimiquement organique composé d'un atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène $\rightarrow [C=O]$. Les groupes carbonyle les plus simples sont les aldéhydes et les cétones généralement fixés à un autre composé carboné. Ces structures se retrouvent dans de nombreux composés aromatiques contribuant à l'odeur et au goût.

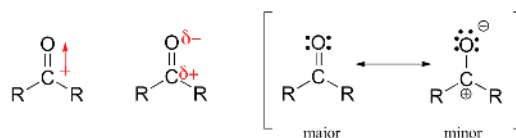
Le groupe carbonyle

$C=O$ est sujet aux additions et aux attaques nucléophiles à cause de la charge positive du carbone et de la charge négative de l'oxygène. La résonance de la charge positive partielle de carbone permet à la charge négative sur le nucléophile d'attaquer le groupe carbonyle et de devenir une partie de la structure et une charge positive (généralement un proton hydrogène) attaque l'oxygène. Pour rappel, le nucléophile est un bon acide et donc "aime les protons" pour attaquer le côté avec une charge positive.

Avant d'examiner en détail la réactivité des aldéhydes et des cétones, nous devons regarder en arrière et nous rappeler à quoi ressemble l'image de la liaison dans un carbonyle. Les carbonylcarbones sont hybrides sp^2 , les trois orbitales sp^2 formant des chevauchements avec les orbitales sur l'oxygène et sur les deux atomes de carbone ou d'hydrogène. Ces trois liaisons adoptent une géométrie planaire trigonale. L'orbitale $2p$ non hybridée restante sur le carbone carbonyle central est perpendiculaire à ce plan et forme une liaison π "côte à côte" avec une orbitale $2p$ sur l'oxygène.



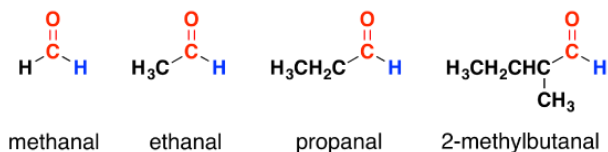
La double liaison carbone-oxygène est polaire : l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, donc la densité des électrons est plus élevée du côté oxygène de la liaison et plus faible du côté carbone. Rappelons que la polarité de liaison peut être représentée par une flèche dipôle, ou en montrant l'oxygène comme maintenant une charge négative partielle et le carbone carbonyle une charge positive partielle.



Une troisième façon d'illustrer le dipôle carbone-oxygène est de considérer les deux principaux contributeurs de résonance d'un groupe carbonyle : la forme principale, qui est ce que l'on voit généralement dessinée dans les structures de Lewis, et un contributeur mineur mais très important dans lequel les deux électrons du π bond sont localisés sur l'oxygène, lui donnant une pleine charge négative. Cette dernière représentation montre le carbone avec une orbite vide de $2p$ et une charge positive pleine.

Aldéhydes

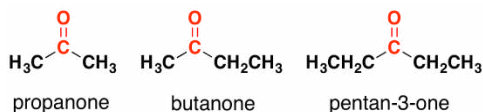
Dans les aldéhydes, le groupe carbonyle est lié à un atome d'hydrogène avec soit un second atome d'hydrogène, soit, plus communément, un groupe hydrocarboné qui peut être un groupe alkyle ou contenant un cycle benzénique. Aux fins de la présente section, nous ne tiendrons pas compte de celles qui contiennent des noyaux benzéniques.



Notez que ceux-ci ont tous exactement la même extrémité à la molécule. Tout ce qui diffère, c'est la complexité de l'autre groupe. Lorsque vous écrivez des formules pour ceux-ci, le groupe aldéhyde (le groupe carbonyle avec l'atome d'hydrogène attaché) est toujours écrit comme $-CHO$ - jamais comme COH . On pourrait facilement le confondre avec un alcool. Ethanal, par exemple, s'écrit CH_3CHO ; méthanal comme $HCHO$. Le nom compte le nombre total d'atomes de carbone dans la chaîne la plus longue - y compris celle du groupe carbonyle. Si vous avez des groupes latéraux attachés à la chaîne, notez que vous comptez toujours de l'atome de carbone dans le groupe carbonyle comme étant le numéro 1.

Cétones

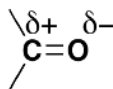
Dans les cétones, le groupe carbonyle est lié à deux groupes hydrocarbonés. Là encore, il peut s'agir soit de groupes alkyles, soit de groupes contenant des cycles benzéniques. Encore une fois, nous nous concentrerons sur ceux qui contiennent des groupes alkyles, simplement pour que les choses restent simples. Notez que les cétones n'ont jamais un atome d'hydrogène attaché au groupe carbonyle.



Le propanone s'écrit normalement CH_3COCH_3 . Notez la nécessité de numérotter les cétones les plus longues. Dans la pentanone, le groupe carbonyle pourrait se trouver au milieu de la chaîne ou à côté de la fin - donnant soit le pentan-3-one ou le pentan-2-one..

Liaison et réactivité

L'oxygène est beaucoup plus électronégatif que le carbone et a donc une forte tendance à attirer les électrons dans une liaison carbone-oxygène vers lui-même. L'une des deux paires d'électrons qui forment une double liaison carbone-oxygène est encore plus facilement attirée vers l'oxygène. Cela rend la double liaison carbone-oxygène très polaire.



L'atome de carbone légèrement positif du groupe carbonyle peut être attaqué par les nucléophiles. Un nucléophile est un ion chargé négativement (par exemple, un ion cyanure, CN^-), ou une partie légèrement chargée négativement d'une molécule (par exemple, la paire unique sur un atome d'azote dans l'ammoniac, NH_3).

Pendant la réaction, la double liaison carbone-oxygène se rompt. L'effet net de tout cela est que le groupe carbonyle subit des réactions d'addition, souvent suivies par la perte d'une molécule d'eau. Il en résulte une réaction connue sous le nom d'élimination par addition ou condensation. Vous trouverez des exemples de réactions d'addition simples et d'élimination d'addition si vous explorez le menu aldéhydes et cétones (lien au bas de la page). Les aldéhydes et les cétones contiennent tous deux un groupe carbonyle. Cela signifie que leurs réactions sont très similaires à cet égard.

OÙ LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES DIFFÈRENT

Un aldéhyde diffère d'une cétone en ayant un atome d'hydrogène attaché au groupe carbonyle. Cela rend les aldéhydes très faciles à oxyder. Par exemple, l'éthanal, CH_3CHO , s'oxyde très facilement en acide éthanoïque, CH_3COOH , ou en ions éthanoate, CH_3COO^- .

Les cétones n'ont pas cet atome d'hydrogène et sont résistantes à l'oxydation. Ils ne sont oxydés que par de puissants agents oxydants qui ont la capacité de rompre les liaisons carbone-carbone. L'oxydation des aldéhydes et des cétones est abordée si vous suivez un lien à partir du menu aldéhydes et cétones (voir le bas de cette page).

Points d'ébullition

Le méthanal est un gaz (point d'ébullition -21°C) et l'éthanal a un point d'ébullition de $+21^\circ\text{C}$. Cela signifie que l'éthanal bout à une température proche de la température ambiante. Les autres aldéhydes et les cétones sont liquides, les points d'ébullition augmentant à mesure que les molécules grossissent. La taille du point d'ébullition est déterminée par la force des forces intermoléculaires.

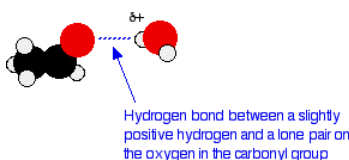
- **Forces de dispersion de Van der Waals** : Ces attractions deviennent plus fortes à mesure que les molécules s'allongent et ont plus d'électrons. Cela augmente la taille des dipôles temporaires qui sont mis en place. C'est pourquoi les points d'ébullition augmentent à mesure que le nombre d'atomes de carbone dans les chaînes augmente, qu'il s'agisse d'aldéhydes ou de cétones.
- **Van der Waals dipôle-dipôle attractions** : Les aldéhydes et les cétones sont des molécules polaires en raison de la présence de la double liaison carbone-oxygène. En plus des forces de dispersion, il y aura aussi des attractions entre les dipôles permanents sur les molécules voisines. Cela signifie que les points d'ébullition seront plus élevés que ceux d'hydrocarbures de taille similaire - qui n'ont que des forces de dispersion. Il est intéressant de comparer trois molécules de taille similaire. Ils ont des longueurs similaires et un nombre d'électrons similaire (mais non identique).

molécule	type	point d'ébullition (°C)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	alkane	-42
CH_3CHO	aldéhyde	+21
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	alcool	+78

Notez que l'aldéhyde (avec attraction dipôle-dipôle et forces de dispersion) a un point d'ébullition plus élevé que l'alcane de taille similaire qui a seulement des forces de dispersion. Cependant, le point d'ébullition de l'aldéhyde n'est pas aussi élevé que celui de l'alcool. Dans l'alcool, il y a la liaison hydrogène ainsi que les deux autres types d'attraction intermoléculaire

Solubilité dans l'eau

Les petits aldéhydes et cétones sont facilement solubles dans l'eau, mais leur solubilité diminue avec la longueur de la chaîne. Par exemple, le méthanal, l'éthanal et le propanone - les petits aldéhydes et cétones courants - sont miscibles à l'eau dans toutes les proportions, car bien que les aldéhydes et cétones ne puissent se lier à eux-mêmes, ils peuvent se lier à l'hydrogène avec les molécules d'eau, ce qui explique cette solubilité. L'un des atomes d'hydrogène légèrement positifs d'une molécule d'eau peut être suffisamment attiré par l'une des paires isolées de l'atome d'oxygène d'un aldéhyde ou d'une cétone pour former une liaison hydrogène.



Il y aura aussi, bien sûr, des forces de dispersion et des attractions dipôles-dipôles entre l'aldéhyde ou la cétone et les molécules d'eau. La formation de ces attractions libère de l'énergie qui aide à fournir l'énergie nécessaire pour séparer les molécules d'eau et les molécules d'aldéhyde ou de cétone les unes des autres avant qu'elles puissent se mélanger.

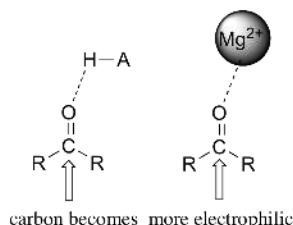
Au fur et à mesure que la longueur des chaînes augmente, les "queues" d'hydrocarbures des molécules (tous les fragments d'hydrocarbures à l'exception du groupe carbonyle) commencent à se mettre en travers de la route. En se forçant entre les molécules d'eau, ils brisent les liaisons hydrogène relativement fortes entre les molécules d'eau sans les remplacer par rien d'aussi bon. Cela rend le procédé énergétiquement moins rentable, et donc la solubilité diminue.

2.1: Structure du groupe carbonyle is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.2: Réactivité du Groupe Carbonyl : Mécanismes d'addition

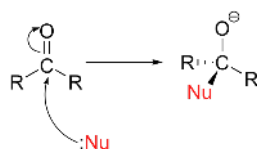
Addition nucléophile aux aldéhydes et aux cétones

Le résultat de la polarisation de la liaison carbonyle, quelle que soit la façon dont il est représenté, est facile à prédire. Le carbone, parce qu'il est pauvre en électrons, est un électrophile : c'est une grande cible pour une attaque par un groupe nucléophile riche en électrons. Comme l'extrémité oxygène de la double liaison carbonyle porte une charge négative partielle, tout ce qui peut aider à stabiliser cette charge en acceptant une partie de la densité électronique augmentera la polarité de la liaison et rendra le carbone plus électrophilique. Très souvent, un groupe acide général sert ce but, en donnant un proton à l'oxygène carbonyle.

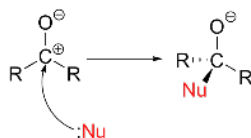


Le même effet peut également être obtenu si un acide de Lewis, tel qu'un ion magnésium, est situé près de l'oxygène carbonyle.

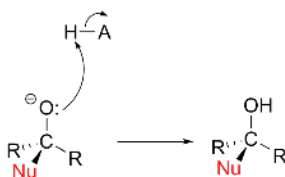
Contrairement à une réaction de substitution nucléophile, lorsqu'un nucléophile attaque un aldéhyde ou un carbone cétonique, il n'y a pas de groupe partant - le nucléophile entrant "pousse" simplement les électrons dans la liaison pi jusqu'à l'oxygène.



Alternativement, si vous commencez avec le contributeur de résonance mineur, vous pouvez imaginer ceci comme une attaque par un nucléophile sur une carbocation.



Après que le carbonyle est attaqué par le nucléophile, l'oxygène chargé négativement a la capacité d'agir comme un nucléophile. Cependant, le plus souvent, l'oxygène agit plutôt comme une base, en prélevant un proton d'un groupe acide voisin dans le site actif du solvant ou de l'enzyme.

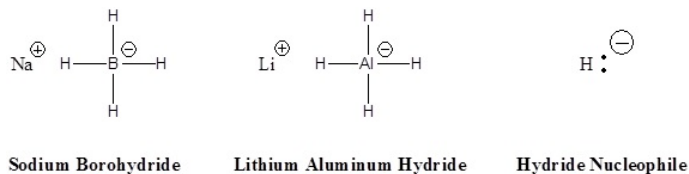


Ce type de réaction très commun est appelé une addition nucléophile. Dans de nombreux exemples biologiquement pertinents d'addition nucléophile aux carbonyles, le nucléophile est un alcool oxygène ou un azote d'amine, ou parfois un soufre thiol. Dans un type de réaction très important connu sous le nom de réaction d'aldol, le nucléophile qui attaque le carbonyle est un carbanion stabilisé par résonance. Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les réactions où le nucléophile est un oxygène ou un azote.

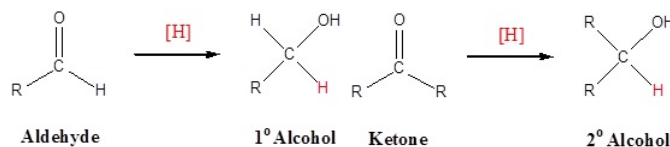
2.2: Réactivité du Groupe Carbonyl : Mécanismes d'addition is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques

Les sources les plus communes de l'hydrure Nucleophile sont l'hydrure de lithium aluminium (LiAlH_4) et le borohydrure de sodium (NaBH_4). Note ! L'anion hydrure n'est pas présent pendant cette réaction ; ces réactifs servent plutôt de source d'hydrure en raison de la présence d'une liaison métal-hydrogène polaire. Comme l'aluminium est moins électronégatif que le bore, la liaison Al-H du LiAlH_4 est plus polaire, ce qui fait du LiAlH_4 un agent réducteur plus fort.

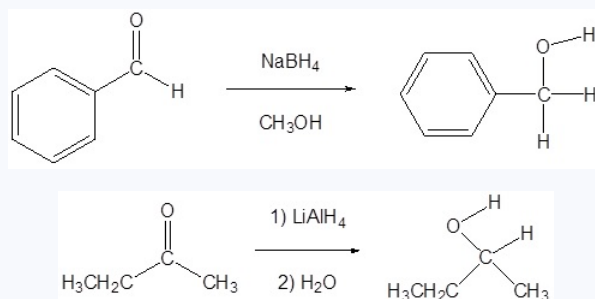


L'addition d'un anion hydrure (H^-) à un aldéhyde ou à une cétone donne un anion alcoxyde qui, par protonation, donne l'alcool correspondant. Les aldéhydes produisent 1°-alcools et les cétones 2°-alcools.



Dans les réductions d'hydrures métalliques, les sels d'alcoxyde obtenus sont insolubles et doivent être hydrolysés (avec précaution) avant que le produit alcoolique puisse être isolé. Dans la réduction du borohydrure de sodium, le système de solvant méthanol réalise automatiquement cette hydrolyse. Dans la réduction de l'hydrure de lithium-aluminium, l'eau est généralement ajoutée dans une deuxième étape. Le lithium, le sodium, le bore et l'aluminium finissent sous forme de sels inorganiques solubles à la fin des deux réactions. Note ! LiAlH_4 et NaBH_4 sont tous deux capables de réduire les aldéhydes et les cétones en alcool correspondant.

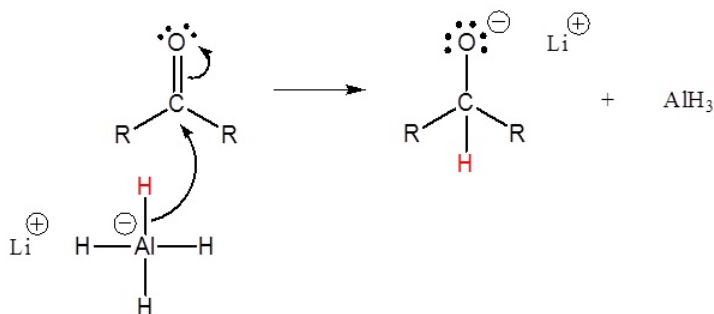
EXEMPLE



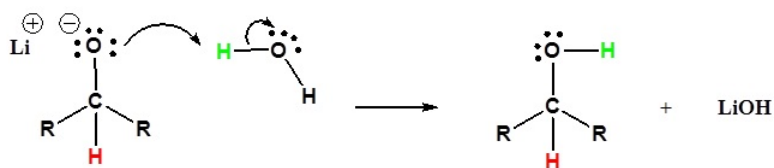
Mécanisme

Ce mécanisme est pour une réduction de LiAlH_4 . Le mécanisme de réduction du NaBH_4 est le même, sauf que le méthanol est la source de protons utilisée dans la deuxième étape.

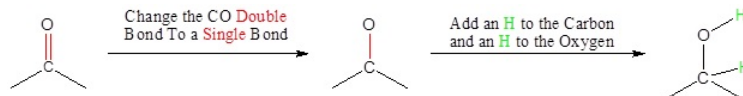
1) Attaque nucléophile par l'anion hydrure



2) L'alcoxyde est protoné



Passer des réactifs aux produits simplifiés



Propriétés des sources d'hydrure

Deux sources pratiques de réactivité de type hydrure sont les hydrures métalliques complexes hydrure de lithium-aluminium (LiAlH_4) et borohydrure de sodium (NaBH_4). Ce sont des solides blancs (ou presque blancs) qui sont préparés à partir d'hydrures de lithium ou de sodium par réaction avec des halogénures et esters d'aluminium ou de bore. L'hydrure de lithium-aluminium est de loin le plus réactif des deux composés, réagissant violemment avec l'eau, les alcools et autres groupes acides avec l'évolution de l'hydrogène gazeux. Le tableau suivant résume certaines caractéristiques importantes de ces réactifs utiles.

Reagent	Preferred Solvents	Functions Reduced	Reaction Work-up
Sodium Borohydride NaBH_4	ethanol; aqueous ethanol 15% NaOH ; diglyme avoid strong acids	aldehydes to 1°-alcohols ketones to 2°-alcohols inert to most other functions	1) simple neutralization 2) extraction of product
Lithium Aluminum Hydride LiAlH_4	ether; THF avoid alcohols and amines avoid halogenated compounds avoid strong acids	aldehydes to 1°-alcohols ketones to 2°-alcohols carboxylic acids to 1°-alcohols esters to alcohols epoxides to alcohols nitriles & amides to amines halides & tosylates to alkanes most functions react	1) careful addition of water 2) remove aluminum salts 3) extraction of product

2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Unit 6: π bonds as Electrophiles & Nucleophiles

Réactions des alcènes

- 3.2: Caractère nucléophile de la liaison π : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène
- 7.7: Oxymercuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition
- 7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration
- 7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids
- 7.11: Vicinal S_N Dihydroxylation with Osmium Tetroxide
- 7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis
- 7.13: 12.13:Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation

8: Properties of Alkenes

- 3.1: Propriétés physiques des alcènes

Unit 6: π bonds as Electrophiles & Nucleophiles is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Réactions des alcènes

- 3.2: Caractère nucléophile de la liaison π : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène
- 7.7: Oxymecuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition
- 7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration
- 7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids
- 7.11: Vicinal SYN Dihydroxylation with Osmium Tetroxide
- 7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis
- 7.13: 12.13:Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation

Réactions des alcènes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.2: Caractère nucléophile de la liaison Pi : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène

Addition aux alcènes symétriques

Tous les alcènes subissent des réactions d'addition avec les halogénures d'hydrogène. Un atome d'hydrogène se joint à l'un des atomes de carbone à l'origine dans la double liaison, et un atome d'halogène à l'autre.

Par exemple, avec l'éthène et le chlorure d'hydrogène, on obtient du chloroéthane:



Avec le but-2-ène, vous obtenez du 2-chlorobutane:

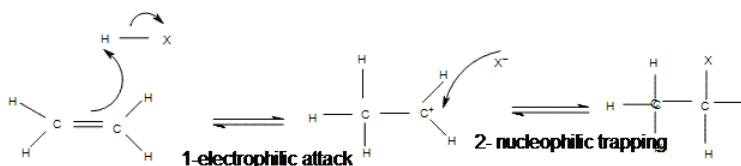


Que se passe-t-il si vous ajoutez l'hydrogène à l'atome de carbone à l'extrémité droite de la double liaison et le chlore à l'extrémité gauche ? Vous auriez toujours le même produit. Le chlore serait sur un atome de carbone à côté de la fin de la chaîne - vous auriez simplement dessiné la molécule retournée dans l'espace. Ce serait différent si l'alcène était asymétrique - c'est pourquoi nous devons les examiner séparément.

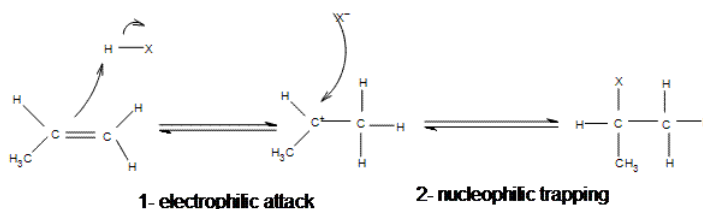
Mécanisme

L'addition d'halogénures d'hydrogène est l'une des réactions d'addition électrophiles les plus faciles car elle utilise le plus simple des électrophile : le proton. Les halogénures d'hydrogène fournissent à la fois un électrophile (proton) et un nucléophile (halogénure). Tout d'abord, l'électrophile attaquera la double liaison et prendra un ensemble d'électrons π , l'attachant à la molécule (1). C'est essentiellement l'inverse de la dernière étape de la réaction E1 (étape de déprotonation). La molécule résultante aura une simple liaison carbone-carbone avec une charge positive sur l'une d'elles (carbocation). L'étape suivante est lorsque le nucléophile (halogénure) se lie à la carbocation, produisant une nouvelle molécule avec l'hydrogène et l'halogénure originaux fixés au réactif organique (2). La deuxième étape ne se produira que si un bon nucléophile est utilisé.

Mécanisme d'addition électrophile d'halogénure d'hydrogène à l'éthène



Mécanisme d'addition électrophile d'halogénure d'hydrogène au propène



Tous les halogénures (HBr, HCl, HI, HF) peuvent participer à cette réaction et s'ajouter de la même manière. Bien que les différents halogénures aient des vitesses de réaction différentes, la liaison H-X s'affaiblit à mesure que X s'élargit (faible chevauchement des orbitales).

Reaction rates

Variation des taux lorsque vous changez d'halogène

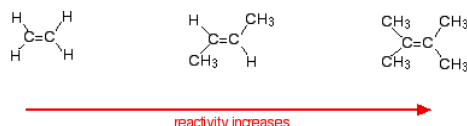
Les taux de réaction augmentent dans l'ordre HF - HCl - HBr - HI. Le fluorure d'hydrogène réagit beaucoup plus lentement que les trois autres et il est normalement ignoré lorsqu'on parle de ces réactions.

Lorsque les halogénures d'hydrogène réagissent avec les alcènes, la liaison hydrogène-halogène doit être rompue. La force de liaison diminue au fur et à mesure que l'on passe de HF à HI, et la liaison hydrogène-fluor est particulièrement forte. Comme il est difficile de rompre la liaison entre l'hydrogène et le fluor, l'addition de HF est forcément lente.

Variation des taux lorsque vous changez d'alcène

Ceci s'applique aussi bien aux alcènes asymétriques qu'aux alcènes symétriques. Pour des raisons de simplicité, les exemples donnés ci-dessous sont tous symétriques, mais ils n'ont pas à l'être.

Les taux de réaction augmentent à mesure que l'alcène se complique - dans le sens du nombre de groupes alkyle (tels que les groupes méthyle) fixés aux atomes de carbone à chaque extrémité de la double liaison. Par exemple:



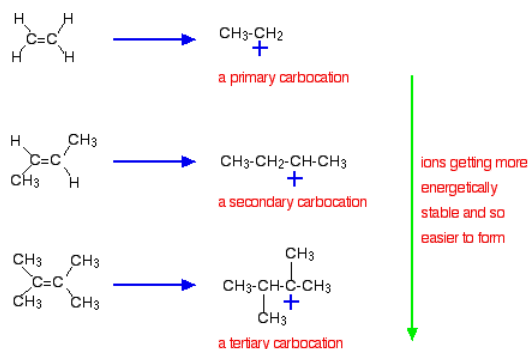
Il y a deux façons d'examiner les raisons de cette situation - les deux nécessitent que vous connaissiez le mécanisme des réactions.

Les alcènes réagissent parce que les électrons dans la liaison pi attirent les choses avec n'importe quel degré de charge positive. Tout ce qui augmente la densité d'électrons autour de la double liaison y contribuera.

Les groupes alkyles ont tendance à "repousser" les électrons d'eux-mêmes vers la double liaison. Plus vous avez de groupes alkyles, plus la zone autour des doubles liaisons devient négative.

Plus cette région est chargée négativement, plus elle attirera des molécules comme le chlorure d'hydrogène.

La raison la plus importante, cependant, réside dans la stabilité de l'ion intermédiaire formé pendant la réaction. Les trois exemples donnés ci-dessus produisent ces carbocations (ions carbonium) à mi-chemin de la réaction :



La stabilité des ions intermédiaires régit l'énergie d'activation de la réaction. Au fur et à mesure que vous vous dirigez vers les alcènes plus complexes, l'énergie d'activation de la réaction diminue. Cela signifie que les réactions deviennent plus rapides.

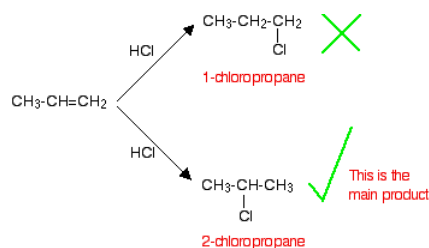
Addition d'alcènes asymétriques

Que se passe-t-il ?

En termes de conditions de réaction et de facteurs affectant les vitesses de réaction, il n'y a aucune différence entre ces alcynes et les alcynes symétriques décrits ci-dessus. Le problème vient de l'orientation de l'addition - en d'autres termes, de l'orientation de l'addition d'hydrogène et d'halogène à travers la double liaison.

Orientation de l'addition

Si le HCl s'ajoute à un alcène asymétrique comme le propène, il y a deux façons possibles de l'ajouter. Toutefois, dans la pratique, il n'existe qu'un seul produit majeur.

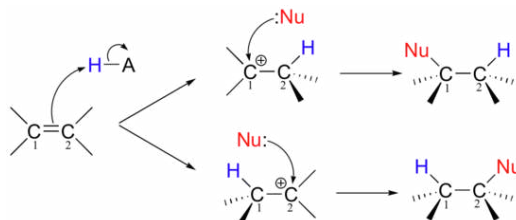


Ceci est conforme à la règle de Markovnikov qui dit :

Lorsqu'un composé HX est ajouté à un alcène asymétrique, l'hydrogène se fixe au carbone et la plupart des hydrogènes y sont déjà fixés.

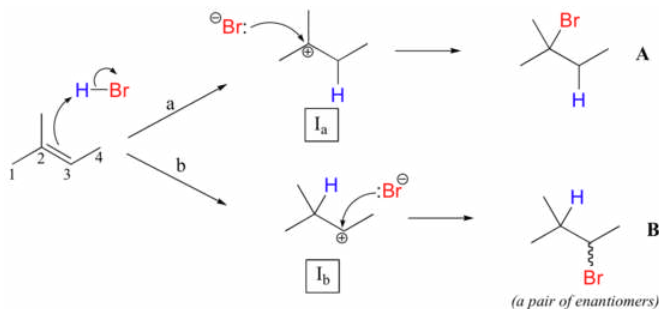
Dans ce cas, l'hydrogène se lie au groupe CH_2 , car le groupe CH_2 contient plus d'hydrogènes que le groupe CH . Notez que seuls les hydrogènes directement liés aux atomes de carbone à chaque extrémité de la double liaison comptent. Ceux du groupe CH_3 sont totalement hors de propos.

très important en ce qui concerne les réactions d'addition électrophile est que si l'alcène de départ est asymétrique, il y a deux cours possibles qui pourraient être suivis, selon lequel des deux carbones d'alcène forme la nouvelle liaison sigma dans la première étape.

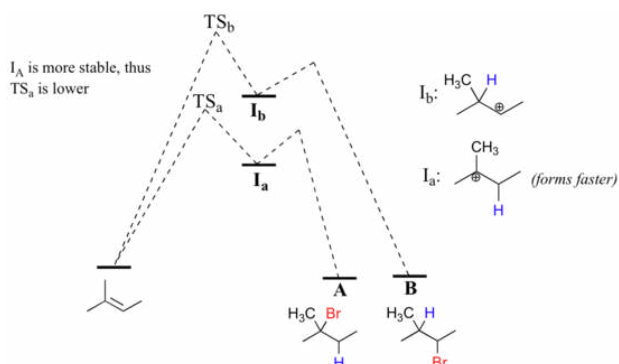


Bien sûr, les deux cours de réaction impliquent deux intermédiaires de carbocation différents, qui peuvent avoir des niveaux d'énergie différents. Deux produits différents sont possibles, et en général le produit qui prédomine sera celui qui est dérivé de l'intermédiaire de carbocation à basse énergie.

Ce principe régiochimique important est bien illustré par un simple ajout électrophile qui est couramment effectué dans le laboratoire organique : la conversion d'un alcène en bromure d'alkyle par addition électrophile de HBr à la double liaison. Examinons une addition hypothétique de HBr au 2-méthyl-2-butène, illustrée ci-dessous. Deux résultats régiochimiques différents sont possibles :



L'étape de protonation initiale pourrait suivre deux voies différentes, donnant lieu à deux intermédiaires de carbocation différents : la voie " a " donne un intermédiaire de carbocation tertiaire (I_a), tandis que la voie " b " donne un intermédiaire de carbocation secondaire (I_b). Nous savons déjà que la carbocation tertiaire est plus stable (c'est-à-dire moins énergétique). Selon le postulat de Hammond, cela implique que l'énergie d'activation de la voie a est inférieure à celle de la voie b, ce qui signifie que I_a se forme plus rapidement.



Comme l'étape de protonation est l'étape de détermination de la vitesse de la réaction, le bromure d'alkyle tertiaire A se formera beaucoup plus rapidement que l'halogénure d'alkyle secondaire B, et A sera donc le produit prédominant observé dans cette réaction. Il s'agit d'un bon exemple de réaction organique non enzymatique très spécifique à la région.

Dans l'exemple ci-dessus, la différence de stabilité de carbocation peut être expliquée par les effets donneurs d'électrons du groupe méthyle supplémentaire sur un côté de la double liaison. On observe généralement que, dans l'addition électrophile d'acides (y compris l'eau) à des alcènes asymétriques, plus le carbone substitué est celui qui est lié à l'hétéroatome de l'acide, tandis que le carbone moins substitué est protoné.

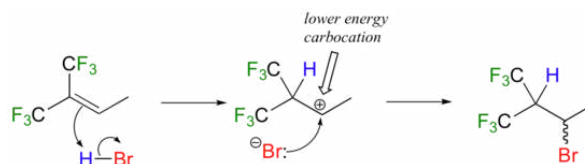


Cette règle empirique est connue sous le nom de règle de Markovnikov, du nom du chimiste russe Vladimir Markovnikov qui l'a proposée en 1869.

Bien qu'elle soit utile dans de nombreux cas, la règle de Markovnikov ne s'applique pas à toutes les additions électrophiles possibles. Il est plus exact d'utiliser le principe plus général qui a déjà été énoncé ci-dessus :

Lorsqu'un alcène asymétrique subit une addition électrophilique, le produit qui prédomine est celui qui résulte du plus stable des deux intermédiaires de carbocation possibles.

En quoi est-ce différent de la règle originale de Markovnikov ? Considérons la réaction hypothétique suivante, qui est semblable à l'addition de HBr montrée ci-dessus, sauf que les six hydrogènes méthyliques du côté gauche de la double liaison ont été remplacés par des fluorines à fort pouvoir attracteur d'électrons.



Maintenant, lorsque HBr est ajouté, c'est la carbocation la moins substituée qui se forme plus rapidement dans l'étape de détermination de la vitesse de protonation, parce que dans cet intermédiaire le carbone portant la charge positive est situé plus loin des fluorines qui attirent les électrons et déstabilisent les cations. Par conséquent, le produit prédominant est le bromoalcane secondaire plutôt que tertiaire. Il s'agirait d'un produit d'addition " anti-Markovnikov ", parce qu'il " enfreint " la règle de Markovnikov.

3.2: Caractère nucléophile de la liaison Pi : Addition électrophile d'halogénures d'hydrogène is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

7.7: Oxymercuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition

Objectives

After completing this section, you should be able to

1. write an equation for the hydration of an alkene with sulfuric acid.
2. write an equation for the formation of an alcohol from an alkene by the oxymercuration-demercuration process.
3. identify the alkene, the reagents, or both, that should be used to produce a given alcohol by the oxymercuration-demercuration process.
4. write the mechanism for the reaction of an alkene with mercury(II) acetate in aqueous tetrahydrofuran (THF).

Key Terms

Make certain that you can define, and use in context, the key terms below.

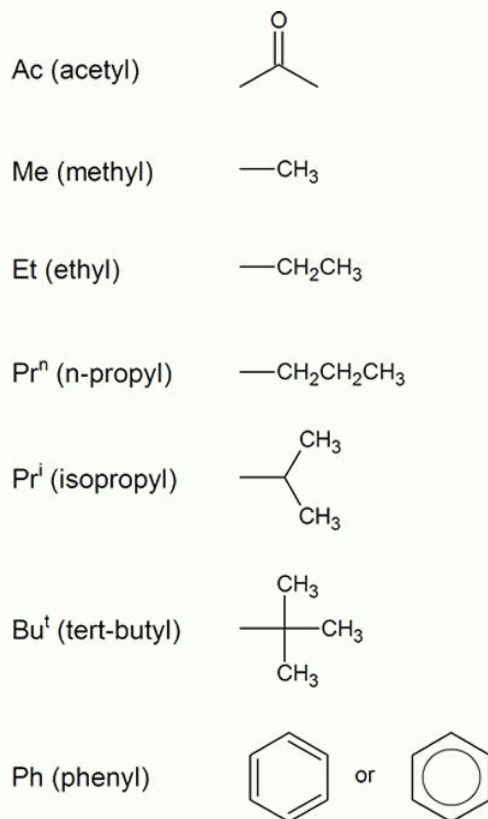
- hydration
- oxymercuration

Study Notes

Oxymercuration is the reaction of an alkene with mercury(II) acetate in aqueous THF, followed by reduction with sodium borohydride. The final product is an alcohol.

It is important that you recognize the similarity between the mechanisms of bromination and oxymercuration. Recognizing these similarities helps you to reduce the amount of factual material that you need to remember.

Mercuric acetate, or mercury(II) acetate, to give it the preferred IUPAC name, is written as $\text{Hg}(\text{OAc})_2$; by comparing this formula with the formula $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$, you can equate Ac with OCCH_3 . In fact, Ac is an abbreviation used for the acetyl group with the structure shown below as are other similar abbreviations that you will encounter.

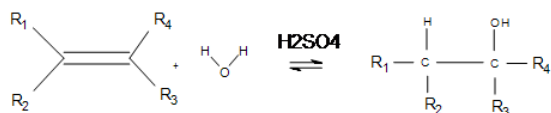


Electrophilic hydration is the act of adding electrophilic hydrogen from a non-nucleophilic strong acid (a reusable catalyst, examples of which include sulfuric and phosphoric acid) and applying appropriate temperatures to break the alkene's double bond.

After a [carbocation](#) is formed, water bonds with the carbocation to form a 1°, 2°, or 3° alcohol on the alkane.

What Is Electrophilic Hydration?

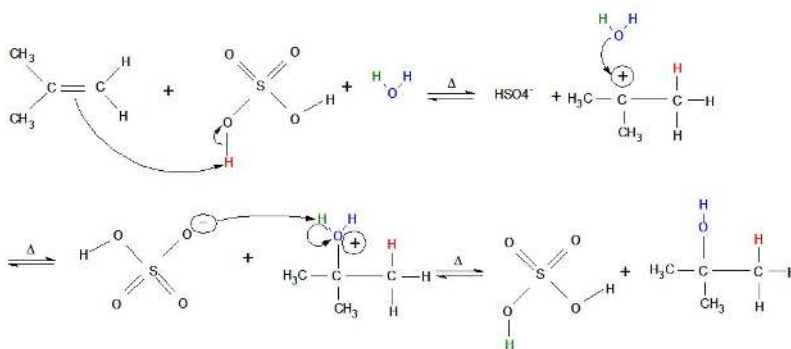
Electrophilic hydration is the reverse [dehydration of alcohols](#) and has practical application in making alcohols for fuels and reagents for other reactions. The basic reaction under certain temperatures (given below) is the following:



The phrase "electrophilic" literally means "electron loving" (whereas "nucleophilic" means "nucleus loving"). Electrophilic hydrogen is essentially a proton: a hydrogen atom stripped of its electrons. Electrophilic hydrogen is commonly used to help break double bonds or restore catalysts (see [S_N2](#) for more details).

How Does Electrophilic Hydration Work?

Mechanism for 3° Alcohol (1° and 2° mechanisms are similar):



Temperatures for Types of Alcohol Synthesis

Heat is used to catalyze electrophilic hydration; because the reaction is in equilibrium with the dehydration of an alcohol, which requires higher temperatures to form an alkene, lower temperatures are required to form an alcohol. *The exact temperatures used are highly variable and depend on the product being formed.*

- Primary Alcohol: Less than 170°C
- Secondary Alcohol: Less than 100°C
- Tertiary Alcohol: Less than 25°C

But...Why Does Electrophilic Hydration Work?

- An alkene placed in an aqueous non-nucleophilic strong acid immediately "reaches out" with its double bond and attacks one of the acid's **hydrogen atoms** (meanwhile, the bond between oxygen and hydrogen performs heterolytic cleavage toward the oxygen—in other words, both electrons from the oxygen/hydrogen single bond move onto the oxygen atom).
- A carbocation is formed on the original alkene (now alkane) in the more-substituted position, where the oxygen end of water attacks with its 4 non-bonded valence electrons (oxygen has 6 total valence electrons because it is found in Group 6 on the periodic table and the second row down: two electrons in a 2s-orbital and four in 2p-orbitals. Oxygen donates one valence electron to each bond it forms, leaving four non-bonded valence electrons).
- After the **blue oxygen atom** forms its third bond with the more-substituted carbon, it develops a positive charge (3 bonds and 2 valence electrons give the **blue oxygen atom** a formal charge of +1).
- The bond between the **green hydrogen** and the **blue oxygen** undergoes heterolytic cleavage, and both the electrons from the bond move onto the **blue oxygen**. The now negatively-charged strong acid picks up the **green electrophilic hydrogen**.
- Now that the reaction is complete, the non-nucleophilic strong acid is regenerated as a catalyst and an alcohol forms on the most substituted carbon of the current alkane. At lower temperatures, more alcohol product can be formed.

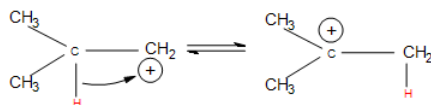
What is Regiochemistry and How Does It Apply?

Regiochemistry deals with where the substituent bonds on the product. **Zaitsev's** and **Markovnikov's** rules address regiochemistry, but Zaitsev's rule applies when synthesizing an alkene while Markovnikov's rule describes where the substituent bonds onto the product. In the case of electrophilic hydration, Markovnikov's rule is the only rule that *directly* applies. See the following for an in-depth explanation of regiochemistry Markovnikov explanation: [Radical Additions--Anti-Markovnikov Product Formation](#)

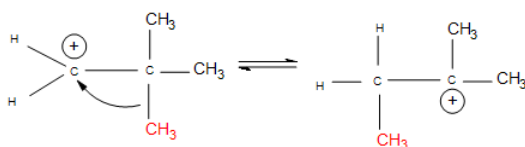
In the mechanism for a 3° alcohol shown above, the **red H** is added to the least-substituted carbon connected to the nucleophilic double bonds (it has less carbons attached to it). This means that the carbocation forms on the 3° carbon, causing it to be highly stabilized by *hyperconjugation*—electrons in nearby sigma (single) bonds help fill the empty p-orbital of the carbocation, which lessens the positive charge. More substitution on a carbon means more sigma bonds are available to "help out" (by using overlap) with the positive charge, which creates greater *carbocation stability*. In other words, **carbocations form on the most substituted carbon** connected to the double bond. Carbocations are also stabilized by resonance, but resonance is not a large factor in this case because any carbon-carbon double bonds are used to initiate the reaction, and other double bonded molecules can cause a completely different reaction.

If the carbocation does originally form on the less substituted part of the alkene, carbocation rearrangements occur to form more substituted products:

- **Hydride shifts:** a hydrogen atom bonded to a carbon atom next to the carbocation leaves that carbon to bond with the carbocation (after the hydrogen has taken both electrons from the single bond, it is known as a hydride). This changes the once neighboring carbon to a carbocation, and the former carbocation becomes a neighboring carbon atom.



- **Alkyl shifts:** if no hydrogen atoms are available for a hydride shift, an entire methyl group performs the same shift.

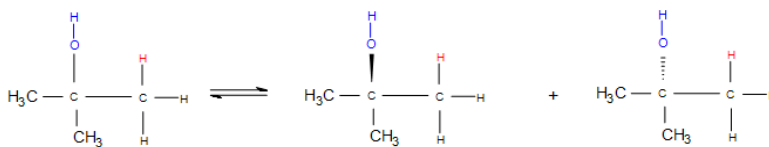


The nucleophile attacks the positive charge formed on the most substituted carbon connected to the double bond, because the nucleophile is seeking that positive charge. In the mechanism for a 3° alcohol shown above, water is the nucleophile. When the green H is removed from the water molecule, the alcohol attached to the most substituted carbon. Hence, **electrophilic hydration follows Markovnikov's rule**.

What is Stereochemistry and How Does It Apply?

Stereochemistry deals with how the substituent bonds on the product directionally. Dashes and wedges denote stereochemistry by showing whether the molecule or atom is going into or out of the plane of the board. Whenever the bond is a simple single straight line, the molecule that is bonded is equally likely to be found going into the plane of the board as it is out of the plane of the board. This indicates that **the product is a racemic mixture**.

Electrophilic hydration adopts a stereochemistry wherein the substituent is equally likely to bond pointing into the plane of the board as it is pointing out of the plane of the board. The 3° alcohol product could look like either of the following products:



Note: Whenever a straight line is used along with dashes and wedges on the same molecule, it could be denoting that the straight line bond is in the same plane as the board. Practice with a molecular model kit and attempting the practice problems at the end can

help eliminate any ambiguity.

Is this a Reversible Synthesis?

Electrophilic hydration is reversible because an alkene in water is in equilibrium with the alcohol product. To sway the equilibrium one way or another, the temperature or the concentration of the non-nucleophilic strong acid can be changed. For example:

- Less sulfuric or phosphoric acid and an excess of water help synthesize more alcohol product.
- Lower temperatures help synthesize more alcohol product.

Is There a Better Way to Add Water to Synthesize an Alcohol From an Alkene?

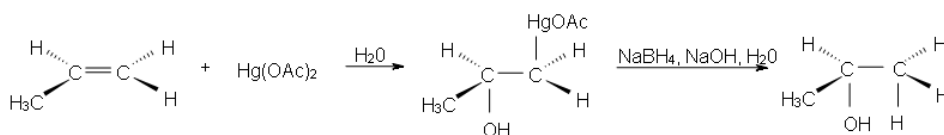
A more efficient pathway does exist: see [Oxymercuration - Demercuration: A Special Electrophilic Addition](#). Oxymercuration does not allow for rearrangements, but it does require the use of mercury, which is highly toxic. Detractions for using electrophilic hydration to make alcohols include:

- Allowing for carbocation rearrangements
- Poor yields due to the reactants and products being in equilibrium
- Allowing for product mixtures (such as an (R)-enantiomer and an (S)-enantiomer)
- Using sulfuric or phosphoric acid

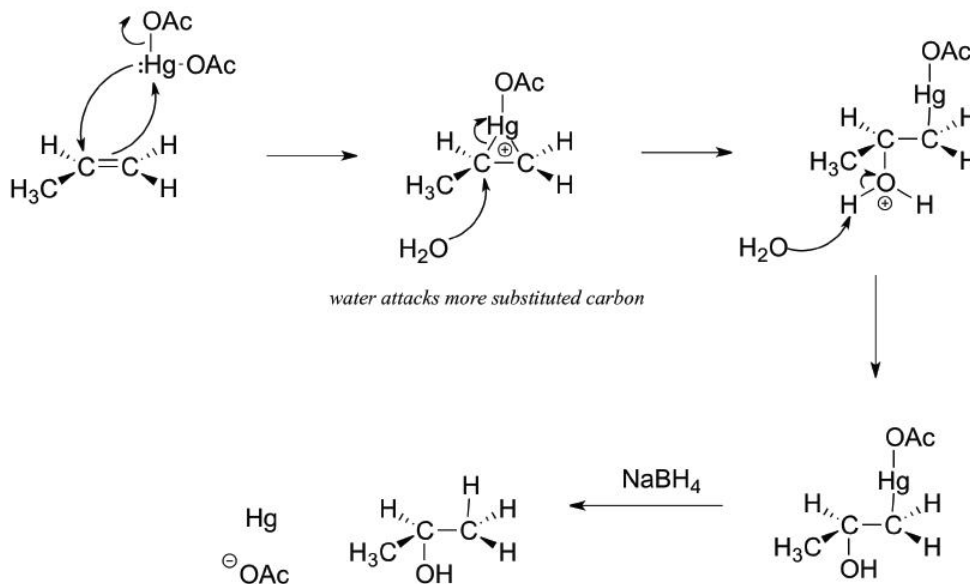
Oxymercuration is a special electrophilic addition. It is anti-stereospecific and regioselective. Regioselectivity is a process in which the substituents choose one direction it prefers to be attached to over all the other possible directions. The good thing about this reaction is that there are no [carbocation rearrangement](#) due to stabilization of the reactive intermediate. Similar stabilization is also seen in [bromination](#) addition to alkenes.

Introduction

Carbocation rearrangement is a process in which the carbocation intermediate can form a more stable ion. With [carbocation rearrangement](#), the reaction would not be able to hydrate quickly under mild conditions and be produced in high yields. This reaction is very fast and proceeds with 90% yield.



This reaction involves a mercury acting as a reagent attacking the alkene double bond to form a *Mercurinium Ion Bridge*. A water molecule will then attack the most substituted carbon to open the mercurinium ion bridge, followed by proton transfer to solvent water molecule.



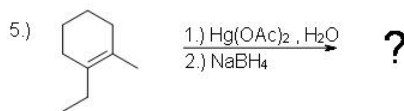
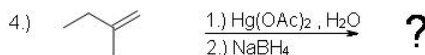
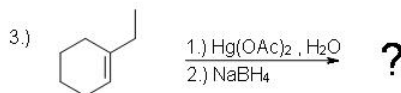
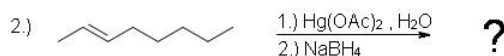
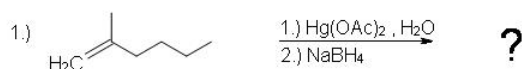
The organomercury intermediate is then reduced by sodium borohydride - the mechanism for this final step is beyond the scope of our discussion here. Notice that overall, the oxymercuration - demercuration mechanism follows [Markovnikov's Regioselectivity](#) with the OH group is attached to the most substituted carbon and the H is attach to the least substituted carbon. The reaction is useful, however, because strong acids are not required, and carbocation rearrangements are avoided because no discreet carbocation intermediate forms.

References

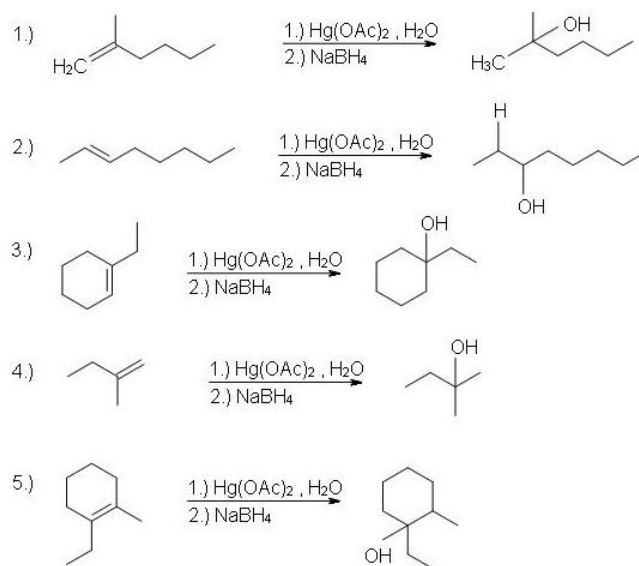
1. Vollhardt, K. Peter C. Organic chemistry structure and function. New York: W.H. Freeman, 2007.
2. Smith, Michael B., and Jerry March. March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure (March's Advanced Organic Chemistry). New York: Wiley-Interscience, 2007 2007.
3. [Roderic P. Quirk , Robert E. Lea, Reductive demercuration of hex-5-enyl-1-mercuric bromide by metal hydrides. Rearrangement, isotope effects, and mechanism, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98 \(19\), pp 5973–5978.](#)

Some Practice Problems

What are the end products of these reactants?



Answers

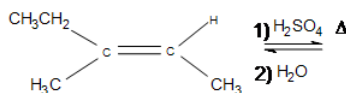


The end product to these practice problems are pretty much very similar. First, you locate where the double bond is on the reactant side. Then, you look at what substituents are attached to each side of the double bond and add the OH group to the more substituent side and the hydrogen on the less substituent side.

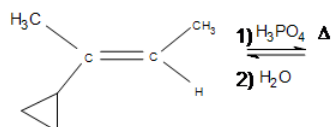
Problems

Predict the product of each reaction.

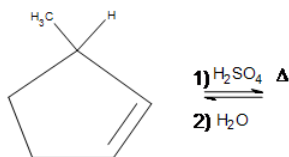
1)



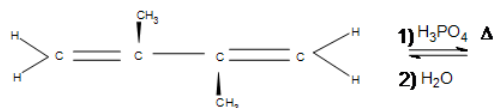
2) How does the cyclopropane group affect the reaction?



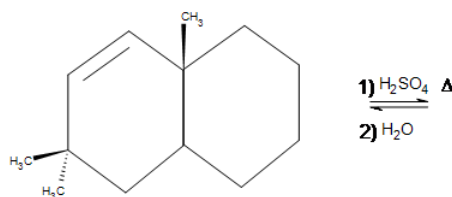
3) (Hint: What is different about this problem?)



4) (Hint: Consider stereochemistry.)

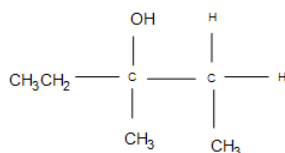


5) Indicate any shifts as well as the major product:

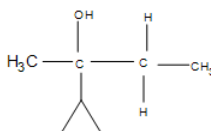


Answers to Practice Problems

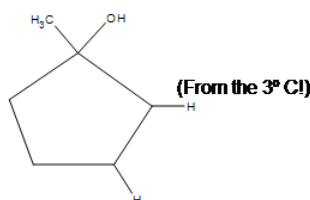
1) This is a basic electrophilic hydration.



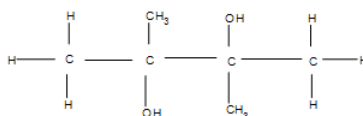
2) The answer is additional side products, but **the major product formed is still the same** (the product shown). Depending on the temperatures used, the cyclopropane may open up into a straight chain, which makes it unlikely that the major product will form (after the reaction, it is unlikely that the 3° carbon will remain as such).



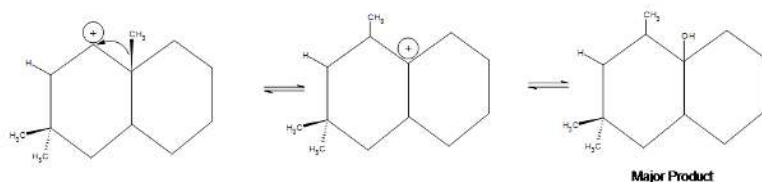
3) A hydride shift actually occurs from the top of the 1-methylcyclopentane to where the carbocation had formed.



4) **This reaction will have poor yields due to a very unstable intermediate.** For a brief moment, carbocations can form on the two center carbons, which are more stable than the outer two carbons. The carbocations have an sp^2 hybridization, and when the water is added on, the carbons change their hybridization to sp^3 . This makes the methyl and alcohol groups equally likely to be found going into or out of the plane of the paper- the product is racemic.



5) In the first picture shown below, an alkyl shift occurs but a hydride shift (which occurs faster) is possible. Why doesn't a hydride shift occur? The answer is because **the alkyl shift leads to a more stable product**. There is a noticeable amount of side product that forms where the two methyl groups are, but the major product shown below is still the most significant due to the hyperconjugation that occurs by being in between the two cyclohexanes.



Exercises

Contributors

- [Dr. Dietmar Kennepohl](#) FCIC (Professor of Chemistry, [Athabasca University](#))
- Lance Peery (UCD), Duyen Dao-Tran (UCD)
- [Organic Chemistry With a Biological Emphasis](#) by [Tim Soderberg](#) (University of Minnesota, Morris)
- Jim Clark ([Chemguide.co.uk](#))
- Prof. Steven Farmer ([Sonoma State University](#))

7.7: Oxymercuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration

Objectives

After completing this section, you should be able to

1. identify hydroboration (followed by oxidation) as a method for bringing about the (apparently) non-Markovnikov addition of water to an alkene.
2. write an equation for the formation of a trialkylborane from an alkene and borane.
3. write an equation for the oxidation of a trialkylborane to an alcohol.
4. draw the structure of the alcohol produced by the hydroboration, and subsequent oxidation, of a given alkene.
5. determine whether a given alcohol should be prepared by oxymercuration-demercuration or by hydroboration-oxidation, and identify the alkene and reagents required to carry out such a synthesis.
6. write the detailed mechanism for the addition of borane to an alkene, and explain the stereochemistry and regiochemistry of the reaction.

Key Terms

Make certain that you can define, and use in context, the key term below.

- hydroboration

Study Notes

The two most important factors influencing organic reactions are polar (or electronic) effects and steric effects.

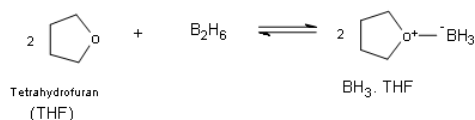
Hydroboration-Oxidation is a two step pathway used to produce alcohols. The reaction proceeds in an [Anti-Markovnikov](#) manner, where the hydrogen (from BH_3 or BHR_2) attaches to the more substituted carbon and the boron attaches to the least substituted carbon in the [alkene](#) double bond. Furthermore, the borane acts as a lewis acid by accepting two electrons in its empty p orbital from an alkene that is electron rich. This process allows boron to have an electron octet. A very interesting characteristic of this process is that it does not require any activation by a catalyst. The Hydroboration mechanism has the elements of both hydrogenation and [electrophilic](#) addition and it is a stereospecific (***syn addition***), meaning that the hydroboration takes place on the same face of the double bond, this leads ***cis*** stereochemistry.

Introduction

Hydroboration-oxidation of alkenes has been a very valuable laboratory method for the stereoselectivity and regioselectivity of alkenes. An Additional feature of this reaction is that it occurs without rearrangement.

The Borane Complex

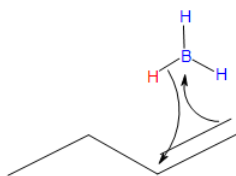
First off it is very important to understand little bit about the structure and the properties of the borane molecule. Borane exists naturally as a very toxic gas and it exists as dimer of the general formula B_2H_6 (diborane). Additionally, the dimer B_2H_6 ignites spontaneously in air. Borane is commercially available in ether and tetrahydrofuran (THF), in these solutions the borane can exist as a lewis acid-base complex, which allows boron to have an electron octet.



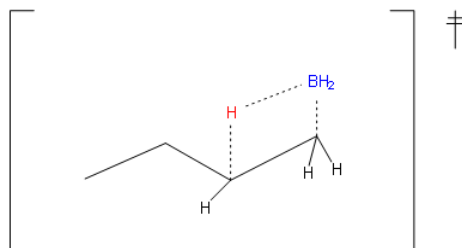
The Mechanism

Step #1

- Part #1: Hydroboration of the alkene. In this first step the addition of the borane to the alkene is initiated and proceeds as a concerted reaction because bond breaking and bond formation occurs at the same time. This part consists of the vacant 2p orbital of the boron electrophile pairing with the electron pair of the π bond of the nucleophile.

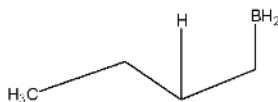


Transition state



*** Note that a carbocation is not formed. Therefore, no rearrangement takes place.**

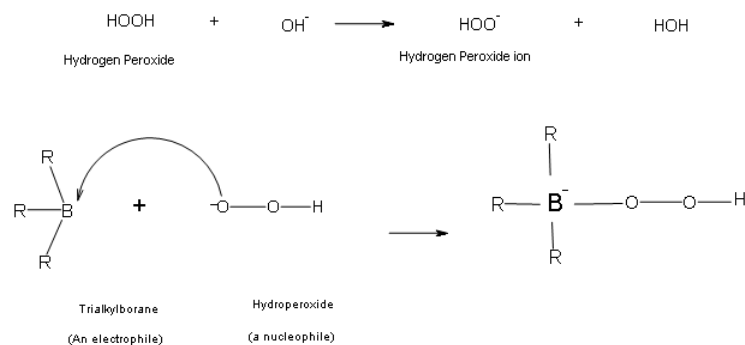
- Part #2: The Anti Markovnikov addition of Boron. The boron adds to the less substituted carbon of the alkene, which then places the hydrogen on the more substituted carbon. Both, the boron and the hydrogen add simultaneously on the same face of the double bond (syn addition).



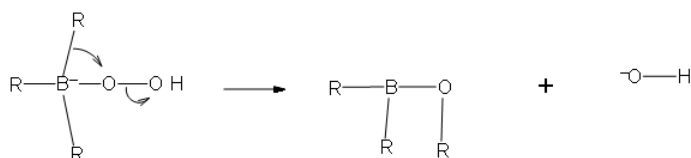
Oxidation of the Trialkylborane by Hydrogen Peroxide

Step #2

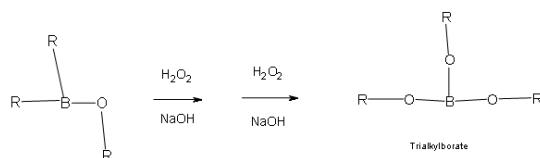
- Part #1: the first part of this mechanism deals with the donation of a pair of electrons from the hydrogen peroxide ion. the hydrogen peroxide is the nucleophile in this reaction because it is the electron donor to the newly formed trialkylborane that resulted from hydroboration.



- Part 2: In this second part of the mechanism, a rearrangement of an R group with its pair of bonding electrons to an adjacent oxygen results in the removal of a hydroxide ion.



Two more of these reactions with hydroperoxide will occur in order give a trialkylborate



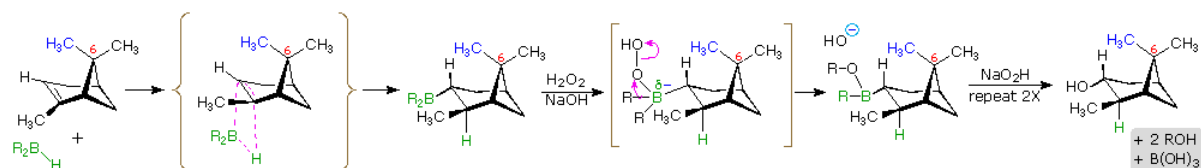
- Part 3: This is the final part of the Oxidation process. In this part the trialkylborate reacts with aqueous NaOH to give the alcohol and sodium borate.



If you need additional visuals to aid you in understanding the mechanism, click on the outside links provided here that will take you to other pages and media that are very helpful as well.

Stereochemistry of hydroboration

The hydroboration reaction is among the few simple addition reactions that proceed cleanly in a *syn* fashion. As noted above, this is a single-step reaction. Since the bonding of the double bond carbons to boron and hydrogen is concerted, it follows that the geometry of this addition must be *syn*. Furthermore, rearrangements are unlikely inasmuch as a discrete carbocation intermediate is never formed. These features are illustrated for the hydroboration of α -pinene.



Since the hydroboration procedure is most commonly used to hydrate alkenes in an anti-Markovnikov fashion, we also need to know the stereoselectivity of the second oxidation reaction, which substitutes a hydroxyl group for the boron atom. Independent study has shown this reaction takes place with retention of configuration so the overall addition of water is also syn.

The hydroboration of α -pinene also provides a nice example of steric hindrance control in a chemical reaction. In the less complex alkenes used in earlier examples the plane of the double bond was often a plane of symmetry, and addition reagents could approach with equal ease from either side. In this case, one of the methyl groups bonded to C-6 (colored blue in the equation) covers one face of the double bond, blocking any approach from that side. All reagents that add to this double bond must therefore approach from the side opposite this methyl.

Outside links

- <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroboration-oxidation>
- http://bcs.whfreeman.com/vollhardtshcore4e/cat_010/ch12/12010-03.htm
- <http://www.chemhelper.com/hydroboration.html>
- <http://www.cartage.org.lb/en/themes/...roboration.htm>
- <http://www.organic-chemistry.org/nam...oboration.shtml>

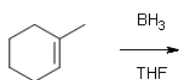
References

1. Vollhardt, Peter, and Neil Shore. Organic Chemistry: Structure and Function. 5th. New York: W.H. Freeman and Company, 2007.
2. Foote, S. Christopher, and William H. Brown. Organic Chemistry. 5th. Belmont, CA: Brooks/Cole Cengage Learning, 2005.
3. Bruice, Paula Yurkanis. Organic Chemistry. 5th. CA. Prentice Hall, 2006.
4. Bergbreiter E. David , and David P. Rainville. Stereochemistry of hydroboration-oxidation of terminal alkenes. *J. Org. Chem.*, 1976, 41 (18), pp 3031–3033
5. Ilich, Predrag-Peter; Rickertsen, Lucas S., and Becker Erienne. Polar Addition to C=C Group: Why Is Anti-Markovnikov Hydroboration-Oxidation of Alkenes Not "Anti-"? *Journal of Chemical Education.*, 2006, v83, n11, pg 1681-1685

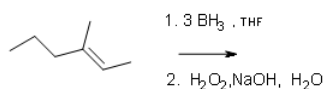
Problems

What are the products of these following reactions?

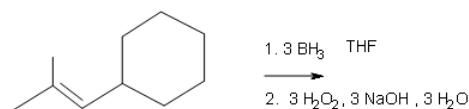
#1.



#2.

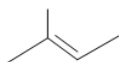


#3.



Draw the structural formulas for the alcohols that result from hydroboration-oxidation of the alkenes shown.

#4.

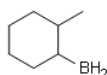


#5. (E)-3-methyl-2-pentene

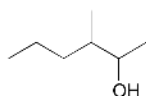
If you need clarification or a reminder on the nomenclature of alkenes refer to the link below on naming the [alkenes](#).

Answers

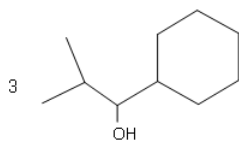
#1.



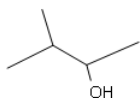
#2.



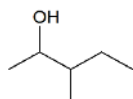
#3.



#4.



#5.

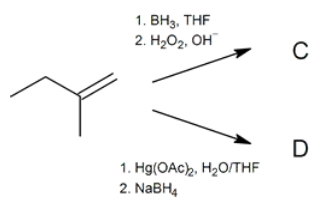
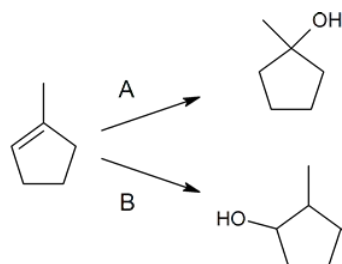


Exercises

Questions

Q8.5.1

Write out the reagents or products (A–D) shown in the following reaction schemes.

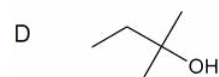


Solutions

S8.5.1

A 1. $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$
2. NaBH_4

B 1. BH_3 , THF
2. H_2O_2 , OH^-



Contributors

- [Dr. Dietmar Kennepohl](#) FCIC (Professor of Chemistry, [Athabasca University](#))
- Prof. Steven Farmer ([Sonoma State University](#))
- [Organic Chemistry With a Biological Emphasis](#) by [Tim Soderberg](#) (University of Minnesota, Morris)
- Jim Clark ([Chemguide.co.uk](#))
- William Reusch, Professor Emeritus ([Michigan State U.](#)), [Virtual Textbook of Organic Chemistry](#)

7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids

Objectives

After completing this section, you should be able to

- write the equation for the epoxidation of an alkene using meta-chloroperoxybenzoic acid.
- identify the alkene, reagents, or both, that must be used to prepare a given epoxide.
- write the equation for the hydroxylation of an alkene using osmium tetroxide, and draw the structure of the cyclic intermediate.
- draw the structure of the diol formed from the reaction of a given alkene with osmium tetroxide.
- identify the alkene, the reagents, or both, that must be used to prepare a given 1,2-diol.

Key Terms

Make certain that you can define, and use in context, the key terms below.

- diol
- glycol
- hydroxylation

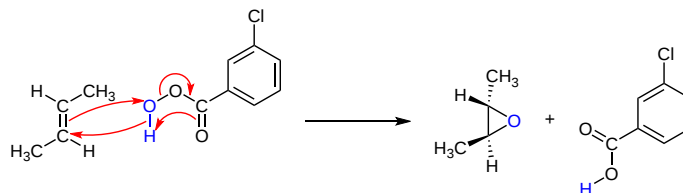
The previous section discussed the reduction of a double bond, so adding hydrogen to the the double bond. This section will discuss oxidation. In organic chemistry, this is a reaction that where the carbon atom loses electron density, which happens when new bond to a more electronegative atom occurs or when a double bond is broken between a carbon and a less electronegative atom. A simplified to say this is in organic chemistry a reduction is more bonds to hydrogen and oxidation is more bonds to oxygen often.

Oxacyclopropane Synthesis by Peroxycarboxylic Acid

One way to oxidized a double bond is to produce an oxacyclopropane ring. Oxacyclopropane rings, also called epoxide rings, are useful reagents that may be opened by further reaction to form anti vicinal diols. One way to synthesize oxacyclopropane rings is through the reaction of an alkene with peroxycarboxylic acid. Oxacyclopropane synthesis by peroxycarboxylic acid requires an alkene and a peroxycarboxylic acid as well as an appropriate solvent. The peroxycarboxylic acid has the unique property of having an electropositive oxygen atom on the COOH group. The reaction is initiated by the electrophilic oxygen atom reacting with the nucleophilic carbon-carbon double bond. The mechanism involves a concerted reaction with a four-part, circular transition state. The result is that the originally electropositive oxygen atom ends up in the oxacyclopropane ring and the COOH group becomes COH.

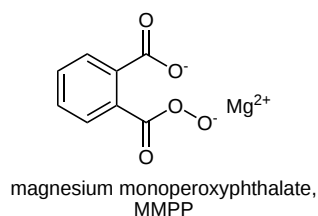
Mechanism

Peroxycarboxylic acids are generally unstable. An exception is meta-chloroperoxybenzoic acid, shown in the mechanism above. Often abbreviated MCPBA, it is a stable crystalline solid. Consequently, MCPBA is popular for laboratory use. However, MCPBA can be explosive under some conditions.

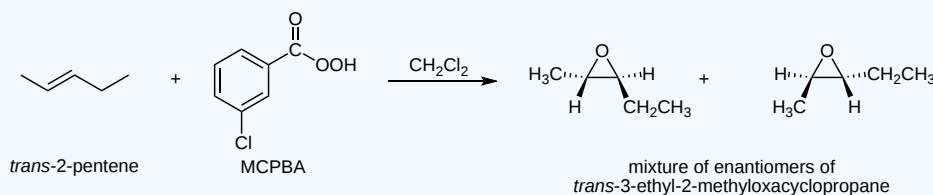


Peroxycarboxylic acids are sometimes replaced in industrial applications by monoperoxyphthalic acid, or the monoperoxyphthalate ion bound to magnesium, which gives magnesium monoperoxyphthalate (MMPP). In either case, a nonaqueous solvent such as chloroform, ether, acetone, or dioxane is used. This is because in an aqueous medium with any acid or base catalyst present, the epoxide ring is hydrolyzed to form a vicinal diol, a molecule with two OH groups on neighboring carbons. (For more explanation of how this reaction leads to vicinal diols, see below.) However, in a nonaqueous solvent, the hydrolysis is prevented and the

epoxide ring can be isolated as the product. Reaction yields from this reaction are usually about 75%. The reaction rate is affected by the nature of the alkene, with more nucleophilic double bonds resulting in faster reactions.



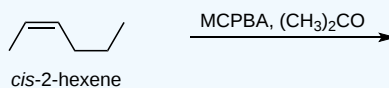
✓ Example 8.7.1



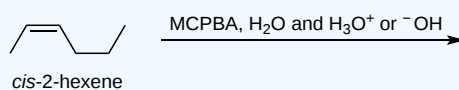
Since the transfer of oxygen is to the same side of the double bond, the resulting oxacyclopropane ring will have the same stereochemistry as the starting alkene. A good way to think of this is that the alkene is rotated so that some constituents are coming forward and some are behind. Then, the oxygen is inserted on top. (See the product of the above reaction.) One way the epoxide ring can be opened is by an acid catalyzed oxidation-hydrolysis. Oxidation-hydrolysis gives a vicinal diol, a molecule with OH groups on neighboring carbons. For this reaction, the dihydroxylation is *anti* since, due to steric hindrance, the ring is attacked from the side opposite the existing oxygen atom. Thus, if the starting alkene is *trans*, the resulting vicinal diol will have one (*S*) and one (*R*) stereocenter. But, if the starting alkene is *cis*, the resulting vicinal diol will have a racemic mixture of (*S,S*) and (*R,R*) enantiomers.

? Epoxidation exercises

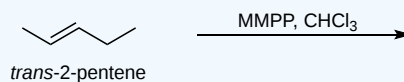
- Predict the product of the reaction of *cis*-2-hexene with MCPBA (meta-chloroperoxybenzoic acid)
 - in acetone solvent.



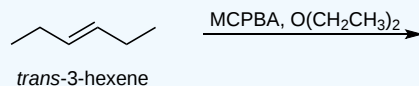
- in an aqueous medium with acid or base catalyst present.



- Predict the product of the reaction of *trans*-2-pentene with magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) in a chloroform solvent.

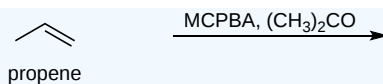


- Predict the product of the reaction of *trans*-3-hexene with MCPBA in ether solvent.

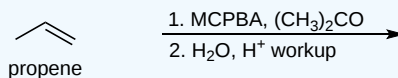


- Predict the reaction of propene with MCPBA.

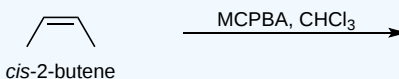
- in acetone solvent



b) after aqueous work-up.

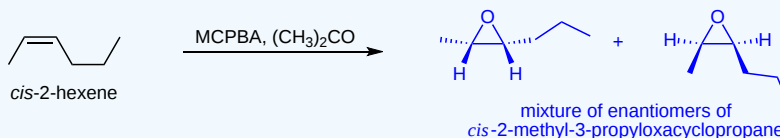


5. Predict the reaction of *cis*-2-butene in chloroform solvent.

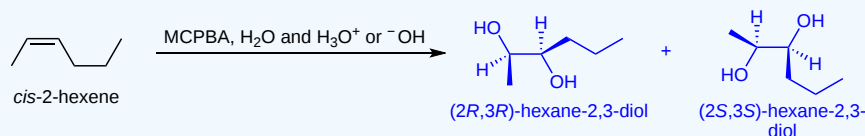


Answers

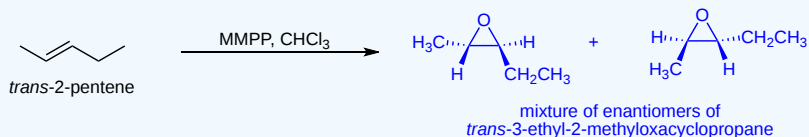
1. a) *Cis*-2-methyl-3-propyloxacyclopropane



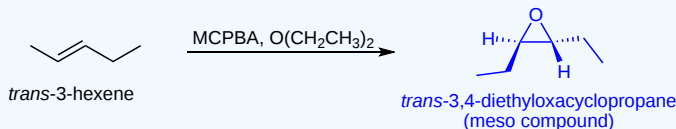
b) Racemic (2*R*,3*R*)-2,3-hexanediol and (2*S*,3*S*)-2,3-hexanediol



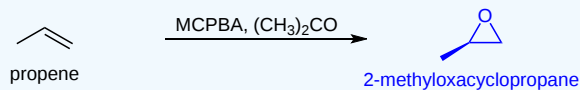
2. *Trans*-3-ethyl-2-methyloxacyclopropane.



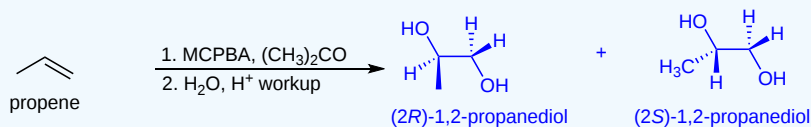
3. *Trans*-3,4-diethyloxacyclopropane.



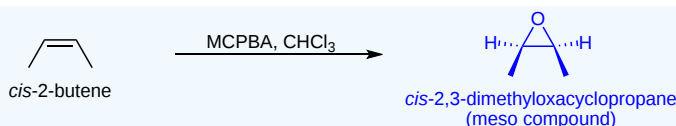
4. a) 2-methyl-oxacyclopropane



b) Racemic (2*S*)-1,2-propanediol and (2*R*)-1,2-propanediol

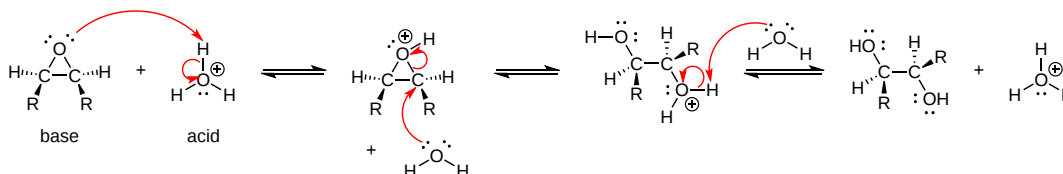


5. *Cis*-2,3-dimethyloxacyclopropane



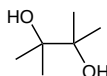
Anti Dihydroxylation

Epoxides may be cleaved by aqueous acid to give glycols that are often diastereomeric with those prepared by the syn-hydroxylation reaction described above. Proton transfer from the acid catalyst generates the conjugate acid of the epoxide, which is attacked by nucleophiles such as water in the same way that the cyclic bromonium ion described above undergoes reaction. The result is **anti-hydroxylation** of the double bond, in contrast to the syn-stereoselectivity of the earlier method. In the following equation this procedure is illustrated for a *cis*-disubstituted epoxide, which, of course, could be prepared from the corresponding *cis*-alkene. This hydration of an epoxide does not change the oxidation state of any atoms or groups.



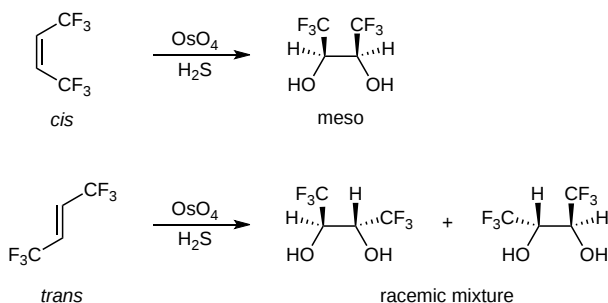
Syn Dihydroxylation

Osmium tetroxide oxidizes alkenes to give glycols through syn addition. A glycol, also known as a vicinal diol, is a compound with two -OH groups on adjacent carbons.

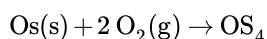


Introduction

The reaction with OsO_4 is a concerted process that has a cyclic intermediate and no rearrangements. Vicinal syn dihydroxylation complements the epoxide-hydrolysis sequence which constitutes an *anti* dihydroxylation of an alkene. When an alkene reacts with osmium tetroxide, stereocenters can form in the glycol product. *Cis* alkenes give **meso** products and *trans* alkenes give **racemic mixtures**.



OsO_4 is formed slowly when osmium powder reacts with gaseous O_2 at ambient temperature. Reaction of bulk solid requires heating to 400 °C:

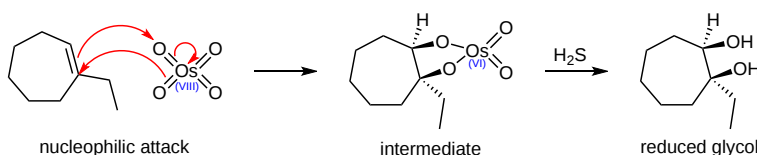


Since Osmium tetroxide is expensive and highly toxic, the reaction with alkenes has been modified. Catalytic amounts of OsO_4 and stoichiometric amounts of an oxidizing agent such as hydrogen peroxide are now used to eliminate some hazards. Also, an older reagent that was used instead of OsO_4 was potassium permanganate, KMnO_4 . Although syn diols will result from the reaction of KMnO_4 and an alkene, potassium permanganate is less useful since it gives poor yields of the product because of **overoxidation**.

Mechanism

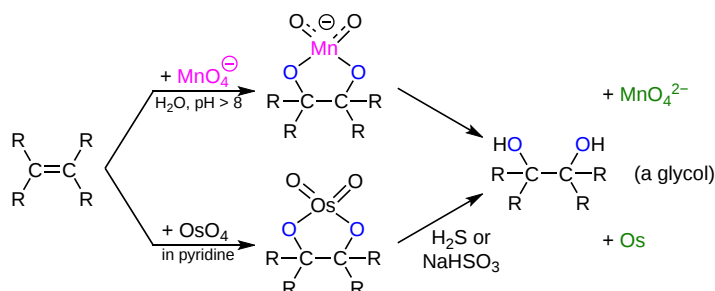
- Electrophilic attack on the alkene
 - Pi bond of the alkene acts as the nucleophile and reacts with osmium (VIII) tetroxide (OsO_4)
 - 2 electrons from the double bond flows toward the osmium metal
 - In the process, 3 electron pairs move simultaneously
 - Cyclic ester with Os (VI) is produced
- Reduction
 - H_2S reduces the cyclic ester
 - NaHSO_4 with H_2O may be used
 - Forms the syn-1,2-diol (glycol)

Example: Dihydroxylation of 1-ethyl-1-cycloheptene



Hydroxylation of alkenes

Dihydroxylated products (glycols) are obtained by reaction with aqueous potassium permanganate ($\text{pH} > 8$) or osmium tetroxide in pyridine solution. Both reactions appear to proceed by the same mechanism (shown below); the metalocyclic intermediate may be isolated in the osmium reaction. In basic solution the purple permanganate anion is reduced to the green manganate ion, providing a nice color test for the double bond functional group. From the mechanism shown here we would expect syn-stereoselectivity in the bonding to oxygen, and regioselectivity is not an issue.



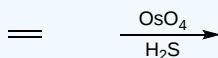
When viewed in context with the previously discussed addition reactions, the hydroxylation reaction might seem implausible. Permanganate and osmium tetroxide have similar configurations, in which the metal atom occupies the center of a tetrahedral grouping of negatively charged oxygen atoms. How, then, would such a species interact with the nucleophilic pi-electrons of a double bond? A possible explanation is that an empty d-orbital of the electrophilic metal atom extends well beyond the surrounding oxygen atoms and initiates electron transfer from the double bond to the metal, in much the same fashion noted above for platinum. Back-bonding of the nucleophilic oxygens to the antibonding π^* -orbital completes this interaction. The result is formation of a metalocyclic intermediate, as shown above.

Chemical Highlight

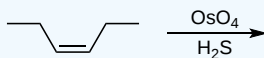
Antitumor drugs have been formed by using dihydroxylation. This method has been applied to the enantioselective synthesis of ovalicin, which is a class of fungal-derived products called antiangiogenesis agents. These antitumor products can cut off the blood supply to solid tumors. A derivative of ovalicin, TNP-470, is chemically stable, nontoxic, and noninflammatory. TNP-470 has been used in research to determine its effectiveness in treating cancer of the breast, brain, cervix, liver, and prostate.

? Dihydroxylation Exercises

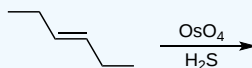
1. Give the major product.



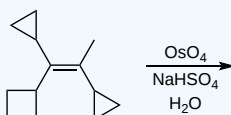
2. What is the product in the dihydroxylation of (Z)-3-hexene?



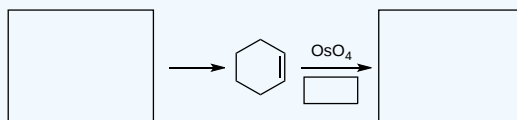
3. What is the product in the dihydroxylation of (E)-3-hexene?



4. Draw the intermediate of this reaction.

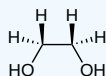


5. Fill in the missing reactants, reagents, and product.

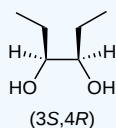


Answers

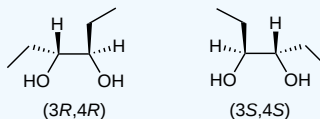
1. A syn-1,2-ethanediol is formed. There is no stereocenter in this particular reaction. The OH groups are on the same side.



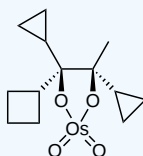
2. Meso-3,4-hexanediol is formed. There are 2 stereocenters in this reaction.



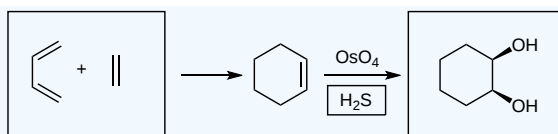
3. A racemic mixture of 3,4-hexanediol is formed. There are 2 stereocenters in both products.



4. A cyclic osmic ester is formed.



5. The [Diels-Alder cycloaddition](#) reaction is needed in the first box to form the cyclohexene. The second box needs a reagent to reduce the intermediate cyclic ester (not shown). The third box has the product: 1,2-cyclohexanediol.



References

1. Dehestani, Ahmad et al. (2005). Ligand-assisted reduction of osmium tetroxide with molecular hydrogen via a [3+2] mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (10), 3423-3432.
2. Sorrell, Thomas, N. Organic Chemistry. New York: University Science Books, 2006.
3. Vollhardt, Peter, and Neil E. Schore. Organic Chemistry: Structure and Function. 5th Edition. New York: W. H. Freeman & Company, 2007.

7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

- [8.7: Oxidation of Alkenes - Epoxidation and Hydroxylation](#) by Dietmar Kennepohl, Krista Cunningham, Kristen Perano, Lauren Reutenauer, Layne Morsch, Steven Farmer is licensed [CC BY-SA 4.0](#).

7.11: Vicinal S_N Dihydroxylation with Osmium Tetroxide

Objectives

After completing this section, you should be able to

- write the equation for the epoxidation of an alkene using meta-chloroperoxybenzoic acid.
- identify the alkene, reagents, or both, that must be used to prepare a given epoxide.
- write the equation for the hydroxylation of an alkene using osmium tetroxide, and draw the structure of the cyclic intermediate.
- draw the structure of the diol formed from the reaction of a given alkene with osmium tetroxide.
- identify the alkene, the reagents, or both, that must be used to prepare a given 1,2-diol.

Key Terms

Make certain that you can define, and use in context, the key terms below.

- diol
- glycol
- hydroxylation

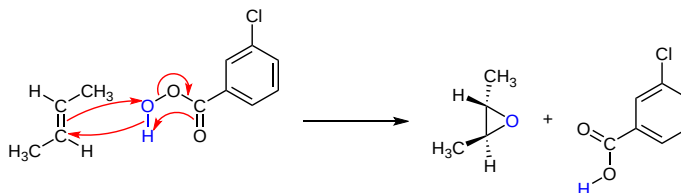
The previous section discussed the reduction of a double bond, so adding hydrogen to the the double bond. This section will discuss oxidation. In organic chemistry, this is a reaction that where the carbon atom loses electron density, which happens when new bond to a more electronegative atom occurs or when a double bond is broken between a carbon and a less electronegative atom. A simplified to say this is in organic chemistry a reduction is more bonds to hydrogen and oxidation is more bonds to oxygen often.

Oxacyclopropane Synthesis by Peroxycarboxylic Acid

One way to oxidized a double bond is to produce an oxacyclopropane ring. Oxacyclopropane rings, also called epoxide rings, are useful reagents that may be opened by further reaction to form anti vicinal diols. One way to synthesize oxacyclopropane rings is through the reaction of an alkene with peroxycarboxylic acid. Oxacyclopropane synthesis by peroxycarboxylic acid requires an alkene and a peroxycarboxylic acid as well as an appropriate solvent. The peroxycarboxylic acid has the unique property of having an electropositive oxygen atom on the COOH group. The reaction is initiated by the electrophilic oxygen atom reacting with the nucleophilic carbon-carbon double bond. The mechanism involves a concerted reaction with a four-part, circular transition state. The result is that the originally electropositive oxygen atom ends up in the oxacyclopropane ring and the COOH group becomes COH.

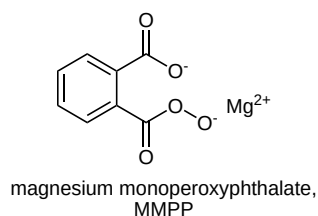
Mechanism

Peroxycarboxylic acids are generally unstable. An exception is meta-chloroperoxybenzoic acid, shown in the mechanism above. Often abbreviated MCPBA, it is a stable crystalline solid. Consequently, MCPBA is popular for laboratory use. However, MCPBA can be explosive under some conditions.

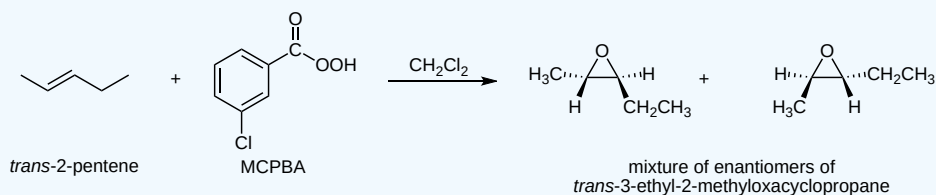


Peroxycarboxylic acids are sometimes replaced in industrial applications by monoperoxyphthalic acid, or the monoperoxyphthalate ion bound to magnesium, which gives magnesium monoperoxyphthalate (MMPP). In either case, a nonaqueous solvent such as chloroform, ether, acetone, or dioxane is used. This is because in an aqueous medium with any acid or base catalyst present, the epoxide ring is hydrolyzed to form a vicinal diol, a molecule with two OH groups on neighboring carbons. (For more explanation of how this reaction leads to vicinal diols, see below.) However, in a nonaqueous solvent, the hydrolysis is prevented and the

epoxide ring can be isolated as the product. Reaction yields from this reaction are usually about 75%. The reaction rate is affected by the nature of the alkene, with more nucleophilic double bonds resulting in faster reactions.



✓ Example 8.7.1



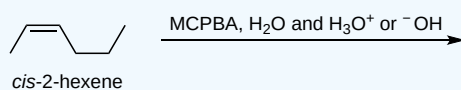
Since the transfer of oxygen is to the same side of the double bond, the resulting oxacyclopropane ring will have the same stereochemistry as the starting alkene. A good way to think of this is that the alkene is rotated so that some constituents are coming forward and some are behind. Then, the oxygen is inserted on top. (See the product of the above reaction.) One way the epoxide ring can be opened is by an acid catalyzed oxidation-hydrolysis. Oxidation-hydrolysis gives a vicinal diol, a molecule with OH groups on neighboring carbons. For this reaction, the dihydroxylation is *anti* since, due to steric hindrance, the ring is attacked from the side opposite the existing oxygen atom. Thus, if the starting alkene is *trans*, the resulting vicinal diol will have one (*S*) and one (*R*) stereocenter. But, if the starting alkene is *cis*, the resulting vicinal diol will have a racemic mixture of (*S,S*) and (*R,R*) enantiomers.

? Epoxidation exercises

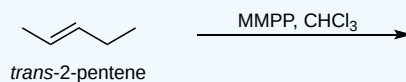
- Predict the product of the reaction of *cis*-2-hexene with MCPBA (meta-chloroperoxybenzoic acid)
 - in acetone solvent.



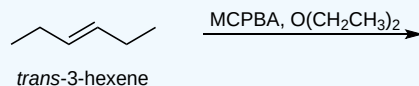
- in an aqueous medium with acid or base catalyst present.



- Predict the product of the reaction of *trans*-2-pentene with magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) in a chloroform solvent.

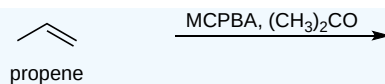


- Predict the product of the reaction of *trans*-3-hexene with MCPBA in ether solvent.

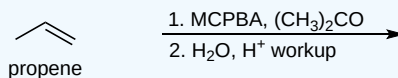


- Predict the reaction of propene with MCPBA.

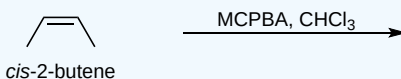
- in acetone solvent



b) after aqueous work-up.

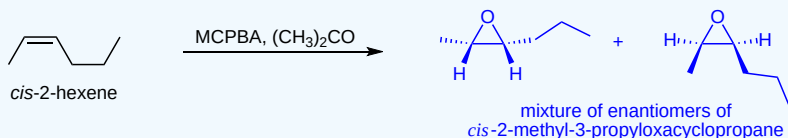


5. Predict the reaction of cis-2-butene in chloroform solvent.

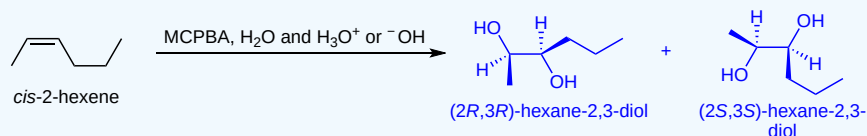


Answers

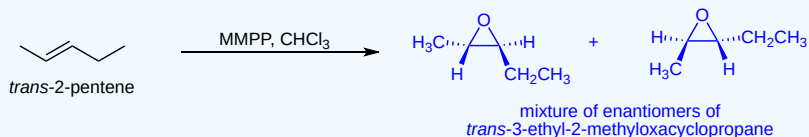
1. a) Cis-2-methyl-3-propyloxacyclopropane



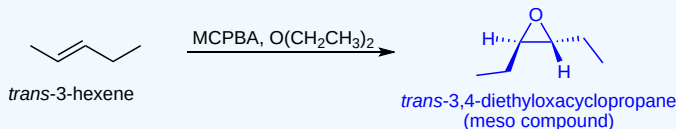
b) Racemic (2R,3R)-2,3-hexanediol and (2S,3S)-2,3-hexanediol



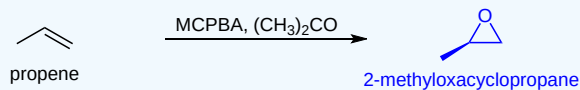
2. Trans-3-ethyl-2-methyloxacyclopropane.



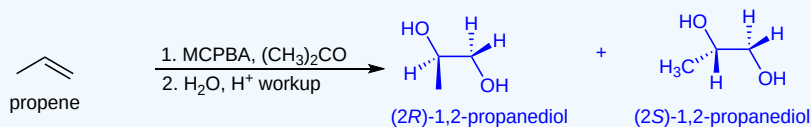
3. Trans-3,4-diethyloxacyclopropane.



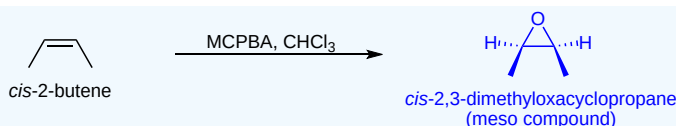
4. a) 2-methyl-oxacyclopropane



b) Racemic (2S)-1,2-propanediol and (2R)-1,2-propanediol

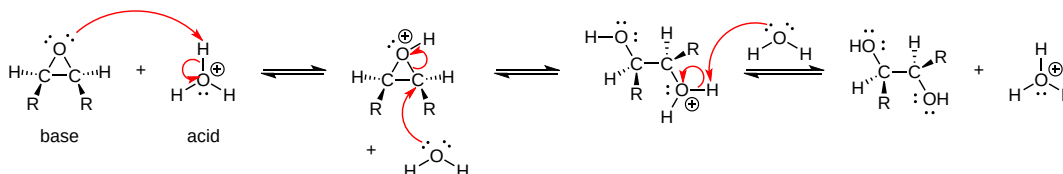


5. Cis-2,3-dimethyloxacyclopropane



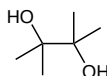
Anti Dihydroxylation

Epoxides may be cleaved by aqueous acid to give glycols that are often diastereomeric with those prepared by the syn-hydroxylation reaction described above. Proton transfer from the acid catalyst generates the conjugate acid of the epoxide, which is attacked by nucleophiles such as water in the same way that the cyclic bromonium ion described above undergoes reaction. The result is **anti-hydroxylation** of the double bond, in contrast to the syn-stereoselectivity of the earlier method. In the following equation this procedure is illustrated for a *cis*-disubstituted epoxide, which, of course, could be prepared from the corresponding *cis*-alkene. This hydration of an epoxide does not change the oxidation state of any atoms or groups.



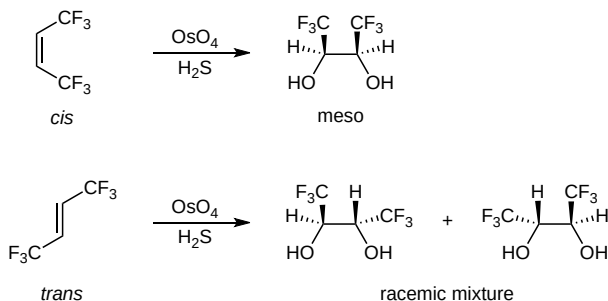
Syn Dihydroxylation

Osmium tetroxide oxidizes alkenes to give glycols through syn addition. A glycol, also known as a vicinal diol, is a compound with two -OH groups on adjacent carbons.

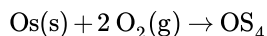


Introduction

The reaction with OsO_4 is a concerted process that has a cyclic intermediate and no rearrangements. Vicinal syn dihydroxylation complements the epoxide-hydrolysis sequence which constitutes an *anti* dihydroxylation of an alkene. When an alkene reacts with osmium tetroxide, stereocenters can form in the glycol product. *Cis* alkenes give **meso** products and *trans* alkenes give **racemic mixtures**.



OsO_4 is formed slowly when osmium powder reacts with gaseous O_2 at ambient temperature. Reaction of bulk solid requires heating to 400 °C:

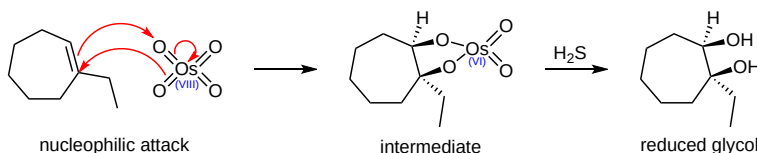


Since Osmium tetroxide is expensive and highly toxic, the reaction with alkenes has been modified. Catalytic amounts of OsO_4 and stoichiometric amounts of an oxidizing agent such as hydrogen peroxide are now used to eliminate some hazards. Also, an older reagent that was used instead of OsO_4 was potassium permanganate, KMnO_4 . Although syn diols will result from the reaction of KMnO_4 and an alkene, potassium permanganate is less useful since it gives poor yields of the product because of **overoxidation**.

Mechanism

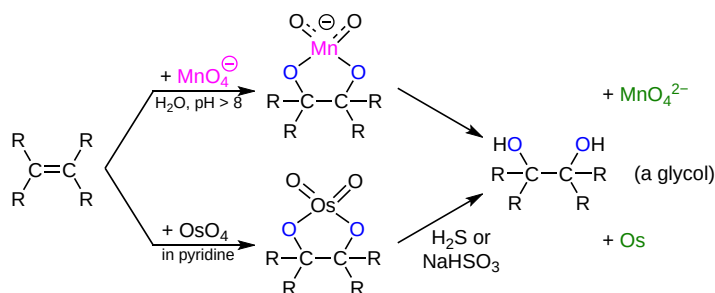
- Electrophilic attack on the alkene
 - Pi bond of the alkene acts as the nucleophile and reacts with osmium (VIII) tetroxide (OsO_4)
 - 2 electrons from the double bond flows toward the osmium metal
 - In the process, 3 electron pairs move simultaneously
 - Cyclic ester with Os (VI) is produced
- Reduction
 - H_2S reduces the cyclic ester
 - NaHSO_4 with H_2O may be used
 - Forms the syn-1,2-diol (glycol)

Example: Dihydroxylation of 1-ethyl-1-cycloheptene



Hydroxylation of alkenes

Dihydroxylated products (glycols) are obtained by reaction with aqueous potassium permanganate ($\text{pH} > 8$) or osmium tetroxide in pyridine solution. Both reactions appear to proceed by the same mechanism (shown below); the metalocyclic intermediate may be isolated in the osmium reaction. In basic solution the purple permanganate anion is reduced to the green manganate ion, providing a nice color test for the double bond functional group. From the mechanism shown here we would expect syn-stereoselectivity in the bonding to oxygen, and regioselectivity is not an issue.



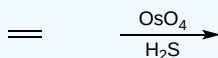
When viewed in context with the previously discussed addition reactions, the hydroxylation reaction might seem implausible. Permanganate and osmium tetroxide have similar configurations, in which the metal atom occupies the center of a tetrahedral grouping of negatively charged oxygen atoms. How, then, would such a species interact with the nucleophilic pi-electrons of a double bond? A possible explanation is that an empty d-orbital of the electrophilic metal atom extends well beyond the surrounding oxygen atoms and initiates electron transfer from the double bond to the metal, in much the same fashion noted above for platinum. Back-bonding of the nucleophilic oxygens to the antibonding π^* -orbital completes this interaction. The result is formation of a metalocyclic intermediate, as shown above.

Chemical Highlight

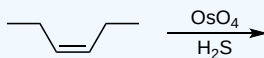
Antitumor drugs have been formed by using dihydroxylation. This method has been applied to the enantioselective synthesis of ovalicin, which is a class of fungal-derived products called antiangiogenesis agents. These antitumor products can cut off the blood supply to solid tumors. A derivative of ovalicin, TNP-470, is chemically stable, nontoxic, and noninflammatory. TNP-470 has been used in research to determine its effectiveness in treating cancer of the breast, brain, cervix, liver, and prostate.

? Dihydroxylation Exercises

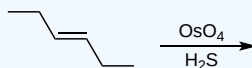
1. Give the major product.



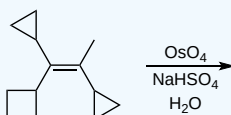
2. What is the product in the dihydroxylation of (Z)-3-hexene?



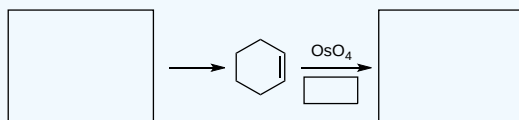
3. What is the product in the dihydroxylation of (E)-3-hexene?



4. Draw the intermediate of this reaction.

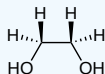


5. Fill in the missing reactants, reagents, and product.

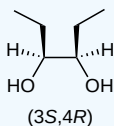


Answers

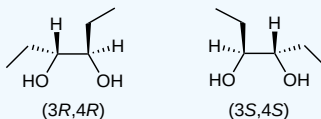
1. A syn-1,2-ethanediol is formed. There is no stereocenter in this particular reaction. The OH groups are on the same side.



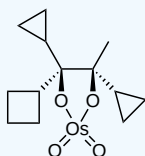
2. Meso-3,4-hexanediol is formed. There are 2 stereocenters in this reaction.



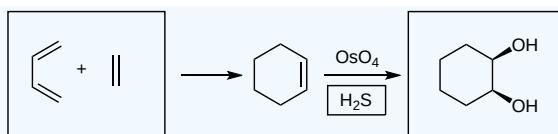
3. A racemic mixture of 3,4-hexanediol is formed. There are 2 stereocenters in both products.



4. A cyclic osmic ester is formed.



5. The [Diels-Alder cycloaddition](#) reaction is needed in the first box to form the cyclohexene. The second box needs a reagent to reduce the intermediate cyclic ester (not shown). The third box has the product: 1,2-cyclohexanediol.



References

1. Dehestani, Ahmad et al. (2005). Ligand-assisted reduction of osmium tetroxide with molecular hydrogen via a [3+2] mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (10), 3423-3432.
2. Sorrell, Thomas, N. Organic Chemistry. New York: University Science Books, 2006.
3. Vollhardt, Peter, and Neil E. Schore. Organic Chemistry: Structure and Function. 5th Edition. New York: W. H. Freeman & Company, 2007.

7.11: Vicinal *SYn* Dihydroxylation with Osmium Tetroxide is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

- **8.7: Oxidation of Alkenes - Epoxidation and Hydroxylation** by Dietmar Kennepohl, Krista Cunningham, Kristen Perano, Lauren Reutenauer, Layne Morsch, Steven Farmer is licensed CC BY-SA 4.0.

7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis

Objective

After completing this section, you should be able to

- write an equation to describe the cleavage of an alkene by ozone, followed by reduction of the ozonide so formed with either sodium borohydride or zinc and acetic acid.
- predict the products formed from the ozonolysis-reduction of a given alkene.
- write an equation to describe the cleavage of an alkene by potassium permanganate.
- predict the products from the oxidative cleavage of a given alkene by potassium permanganate.
- use the results of ozonolysis-reduction, or cleavage with permanganate, to deduce the structure of an unknown alkene.
- identify the reagents that should be used in the oxidative cleavage of an alkene to obtain a given product or products.
- write the equation for the cleavage of a 1,2-diol by periodic acid, and draw the structure of the probable intermediate.
- predict the product or products that will be formed from the treatment of a given 1,2-diol with periodic acid.
- use the results of hydroxylation/1,2-diol cleavage to deduce the structure of an unknown alkene.

Key Terms

Make certain that you can define, and use in context, the key terms below.

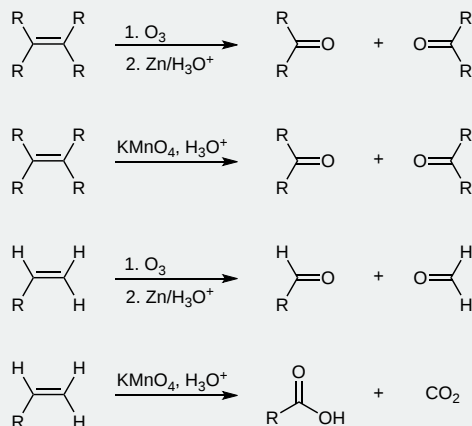
- molozonide
- ozonide
- ozonolysis

Study Notes

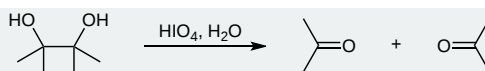
Ozonolysis, or ozonolysis-reduction, refers to the treatment of an alkene with ozone followed by a suitable reducing agent to break down complex double-bond-containing compounds into smaller, more easily identified products. From the identity of the products formed, it may be possible to deduce the structure of the original double-bond-containing substance. Ozonolysis will feature prominently in many of the road-map problems that you will encounter in this course.

A *molozonide* is an unstable, cyclic intermediate that is initially formed when an alkene reacts with ozone.

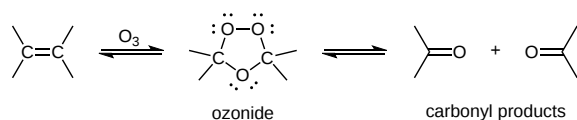
Alkenes can also be cleaved by other oxidizing agents such as potassium permanganate. However, KMnO_4 will carry the oxidation further than ozonolysis, so products can be slightly different. Note within the summary of the following reactions that ozonolysis produces aldehydes and ketones, while KMnO_4 can oxidize all the way to carbon dioxide and carboxylic acid.



Diol cleavage is another example of a redox reaction; periodic acid, HIO_4 , is reduced to iodic acid, HIO_3 .



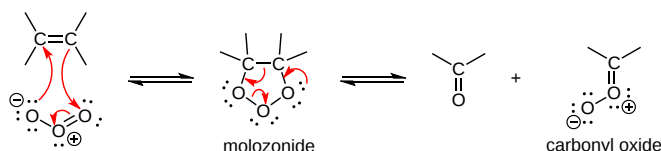
Ozonolysis is a method of oxidatively cleaving **alkenes** or **alkynes** using **ozone** (O_3), a reactive allotrope of oxygen. The process allows for carbon-carbon double or triple bonds to be replaced by double bonds with oxygen. This reaction is often used to identify the structure of unknown alkenes, by breaking them down into smaller, more easily identifiable pieces. Ozonolysis also occurs naturally and would break down repeated units used in rubber and other polymers. On an industrial scale, azelaic acid and pelargonic acids are produced from ozonolysis.



The gaseous ozone is first passed through the desired alkene solution in either methanol or dichloromethane. The first intermediate product is an ozonide molecule which is then further reduced to carbonyl products. This results in the breaking of the Carbon-Carbon double bond and is replaced by a Carbon-Oxygen double bond instead.

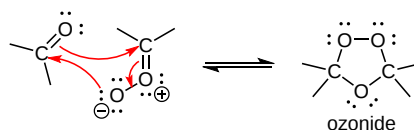
Reaction Mechanism

Step 1:



The first step in the mechanism of ozonolysis is the initial electrophilic addition of ozone to the Carbon-Carbon double bond, which then form the molozonide intermediate. Due to the unstable molozonide molecule, it continues further with the reaction and breaks apart to form a carbonyl and a carbonyl oxide molecule.

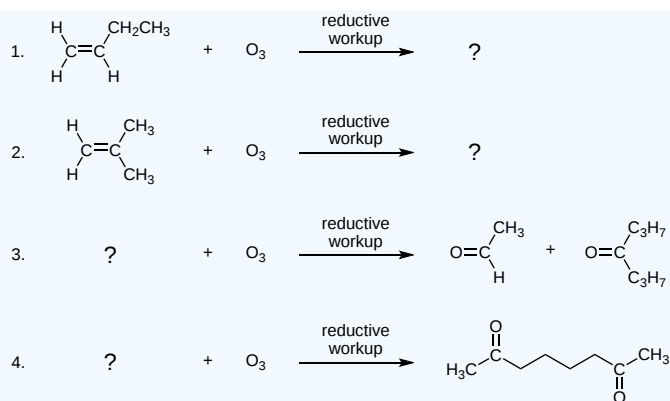
Step 2:



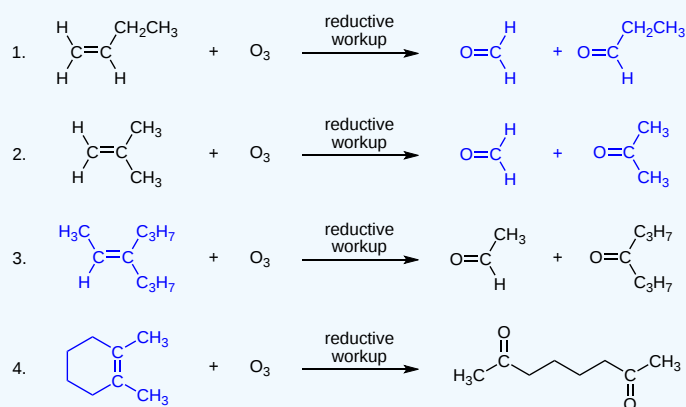
The carbonyl and the carbonyl oxide rearranges itself and reforms to create the stable ozonide intermediate. Since some ozonides are explosive, it is immediately reacted with a reductive workup to then convert the ozonide molecule into the desired carbonyl products. A typical reductive workup is zinc metal in acetic acid. A variety of carbonyl products could result depending on the starting alkene. For example, a tetrasubstituted alkene would yield two ketone products, while a trisubstituted alkene would yield one ketone product and one aldehyde product.

While there are other options for oxidative cleavage of the double bond, this is the most commonly used reaction.

? Exercise 7.12.1

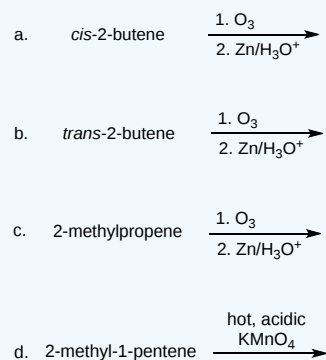


Answer

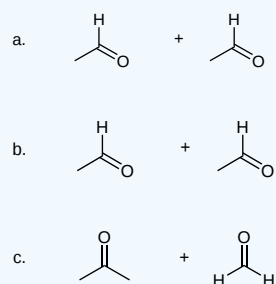


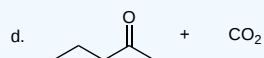
? Exercise 7.12.2

Draw the structure of the product or products obtained in each of the following reactions:



Answer





? Exercise 7.12.3

Exercises 1(a) and 1(b), above, indicate that it is not possible to distinguish between cis and trans isomers of alkenes using oxidative cleavage.

Answer

Both isomers give the same product or products.

References

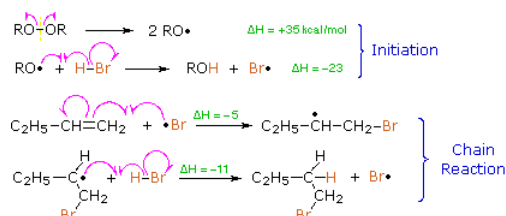
1. Vollhardt, K., Schore, N. Organic Chemistry: Structure and Function. 5th ed. New York, NY: W. H. Freeman and Company, 2007.
2. Shore, N. Study Guide and Solutions Manual for Organic Chemistry. 5th ed. New York, NY: W.H. Freeman and Company, 2007.

7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

- [8.8: Oxidation of Alkenes - Cleavage to Carbonyl Compounds](#) by Dietmar Kennepohl, Krista Cunningham, Lauren Reutenauer, Steven Farmer, Tim Soderberg is licensed [CC BY-SA 4.0](#).

7.13: 12.13:Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation

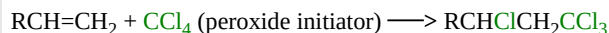
Protons and other electrophiles are not the only reactive species that initiate addition reactions to carbon-carbon double bonds. Curiously, this first became evident as a result of conflicting reports concerning the regioselectivity of HBr additions. As noted earlier, the acid-induced addition of HBr to 1-butene gave predominantly 2-bromobutane, the Markovnikov Rule product. However, in some early experiments in which peroxide contaminated reactants were used, 1-bromobutane was the chief product. Further study showed that an alternative radical chain-reaction, initiated by peroxides, was responsible for the anti-Markovnikov product. This is shown by the following equations.



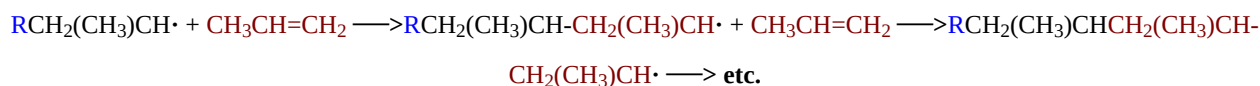
The weak O-O bond of a peroxide initiator is broken homolytically by thermal or high energy. The resulting alkoxy radical then abstracts a hydrogen atom from HBr in a strongly exothermic reaction. Once a bromine atom is formed it adds to the π -bond of the alkene in the first step of a chain reaction. This addition is regioselective, giving the more stable carbon radical as an intermediate. The second step is carbon radical abstraction of another hydrogen from HBr, generating the anti-Markovnikov alkyl bromide and a new bromine atom. Each of the steps in this chain reaction is exothermic, so once started the process continues until radicals are lost to termination events.

This free radical chain addition competes very favorably with the slower ionic addition of HBr described earlier, especially in non-polar solvents. It is important to note, however, that HBr is unique in this respect. The radical addition process is unfavorable for HCl and HI because one of the chain steps becomes endothermic (the second for HCl & the first for HI).

Other radical addition reactions to alkenes have been observed, one example being the peroxide induced addition of carbon tetrachloride shown in the following equation



The best known and most important use of free radical addition to alkenes is probably polymerization. Since the addition of carbon radicals to double bonds is energetically favorable, concentrated solutions of alkenes are prone to radical-initiated polymerization, as illustrated for propene by the following equation. The blue colored R-group represents an initiating radical species or a growing polymer chain; the propene monomers are colored maroon. The addition always occurs so that the more stable radical intermediate is formed.



Anti-Markovnikov rule describes the regiochemistry where the substituent is bonded to a less substituted carbon, rather than the more substituted carbon. This process is quite unusual, as carbocations which are commonly formed during alkene, or alkyne reactions tend to favor the more substituted carbon. This is because substituted carbocation allow more hyperconjugation and induction to happen, making the carbocation more stable.

Introduction

This process was first explained by Morris Selig Karasch in his paper: 'The Addition of Hydrogen Bromide to Allyl Bromide' in 1933.¹ Examples of Anti-Markovnikov includes Hydroboration-Oxidation and Radical Addition of HBr. A free radical is any chemical substance with unpaired electron. The more substituents the carbon is connected to, the more substituted is that carbon. For example: Tertiary carbon (most substituted), Secondary carbon (medium substituted), primary carbon (least substituted)

Anti-Markovnikov Radical Addition of **Haloalkane** can ONLY happen to HBr and there MUST be presence of Hydrogen Peroxide (H_2O_2). Hydrogen Peroxide is essential for this process, as it is the chemical which starts off the chain reaction in the initiation step. **HI and HCl cannot** be used in radical reactions, because in their radical reaction one of the radical reaction steps: Initiation is

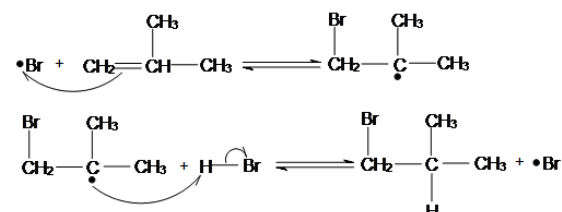
Endothermic, as recalled from Chem 118A, this means the reaction is unfavorable. To demonstrate the anti-Markovnikov regiochemistry, I will use 2-Methylprop-1-ene as an example below:

Initiation Steps



Hydrogen Peroxide is an unstable molecule, if we heat it, or shine it with sunlight, two free radicals of OH will be formed. These OH radicals will go on and attack HBr, which will take the Hydrogen and create a Bromine radical. Hydrogen radical do not form as they tend to be extremely unstable with only one electron, thus bromine radical which is more stable will be readily formed.

Propagation Steps



The Bromine Radical will go on and attack the LESS SUBSTITUTED carbon of the alkene. This is because after the bromine radical attacked the alkene a carbon radical will be formed. A carbon radical is more stable when it is at a more substituted carbon due to induction and hyperconjugation. Thus, the radical will be formed at the more substituted carbon, while the bromine is bonded to the less substituted carbon. After a carbon radical is formed, it will go on and attack the hydrogen of a HBr, which a bromine radical will be formed again.

Termination Steps

There are also Termination Steps, but we do not concern about the termination steps as they are just the radicals combining to create waste products. For example two bromine radical combined to give bromine. This radical addition of bromine to alkene by radical addition reaction will go on until all the alkene turns into bromoalkane, and this process will take some time to finish.

References

1. K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore; Organic Chemistry: Structure and Function Fifth Edition; W. H. Freeman and Company, 2007
2. Micheal Vokin; Nuffield Advance Chemistry Student's Book Forth Edition; Person Education Limited, 2004

Outside Links

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Morris_S._Kharasch

Problems

Please give the product(s) of the reactions below:

1. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow ?$
2. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow ?$
3. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow ?$
4. $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr} + \text{H}_2\text{O}_2 \Rightarrow ?$
5. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HBr} \Rightarrow ?$

Answers

1. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ (Anti-Markovnikov)
2. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Markovnikov)
3. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Markovnikov)
4. $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}-\text{CH}_3$ or $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ (Both molecules are the same)
5. $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (Markovnikov)

References

1. http://uncyclopedia.wikia.com/wiki/Organic_chemistry
2. <http://uncyclopedia.wikia.com/wiki/Chemistry>

Contributors

- Kelvin Kan (UCD)
- William Reusch, Professor Emeritus ([Michigan State U.](#)), [Virtual Textbook of Organic Chemistry](#)

7.13: 12.13:Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

8: Properties of Alkenes

8: Properties of Alkenes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

3.1: Propriétés physiques des alcènes

Les alcènes contiennent une double liaison carbone-carbone. Cette double liaison carbone-carbone modifie les propriétés physiques des alcènes. A température ambiante, les alcènes existent dans les trois phases, solide, liquide et gaz. Les points de fusion et d'ébullition des alcènes sont semblables à ceux des alcanes, mais les isomères des alcènes cis ont un point de fusion inférieur à celui des isomères trans. Les alcènes présentent une faible interaction dipôle-dipôle en raison de l'attraction électronique du carbone sp^2 .

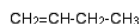
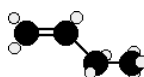
Les alcènes sont une famille d'hydrocarbures (composés contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène) contenant une double liaison carbone-carbone. Les deux premiers le sont :

- éthène (C_2H_4)
- propène (C_3H_6)

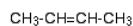
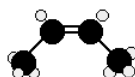
Vous pouvez calculer la formule de n'importe lequel d'entre eux en utilisant : C_nH_{2n} . La liste est limitée aux deux premiers, parce qu'après cela il y a des isomères qui affectent les noms.

Isomérisme structurel

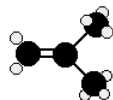
Tous les alcènes contenant 4 atomes de carbone ou plus présentent un isomérisme structurel. Cela signifie qu'il existe deux ou plusieurs formules structurales différentes que vous pouvez dessiner pour chaque formule moléculaire. Par exemple, avec C_4H_8 , il n'est pas trop difficile de trouver ces trois isomères structurels:



but-1-ene



but-2-ene

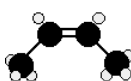


2-methylpropene

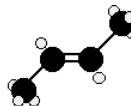
Il existe cependant un autre isomère. Mais le 2-ène présente aussi un isomérisme géométrique.

Isomérisme géométrique (cis-trans)

La double liaison carbone-carbone ne permet aucune rotation à ce sujet. Cela signifie qu'il est possible d'avoir les groupes CH_3 à chaque extrémité de la molécule verrouillés d'un côté de la molécule ou en face l'un de l'autre. Ils sont appelés cis-but-2-ène (où les groupes sont du même côté) ou trans-but-2-ène (où ils sont sur des côtés opposés).



cis-but-2-ene



trans-but-2-ene

Le cis-but-2-ène est également connu sous le nom de (Z)-but-2-ène ; le trans-but-2-ène est également connu sous le nom de (E)-but-2-ène. Pour une explication des deux façons de nommer ces deux composés.

État physique

L'éthène, le propène et le butène existent sous forme de gaz incolores. Les membres des 5 carbones ou plus tels que le pentène, l'hexène et l'heptène sont liquides, et les membres des 15 carbones ou plus sont des solides.

Densité

Les alcènes sont plus légers que l'eau et sont insolubles dans l'eau en raison de leurs caractéristiques non polaires. Les alcènes ne sont solubles que dans les solvants non polaires.

Solubilité

Les alcènes sont pratiquement insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans les solvants organiques. Les raisons en sont exactement les mêmes que pour les alcanes.

Points d'ébullition

Le point d'ébullition de chaque alcène est très similaire à celui de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone. L'éthène, le propène et les différents butènes sont des gaz à température ambiante. Tout le reste que vous êtes susceptible de rencontrer sont des liquides. Le point d'ébullition des alcènes dépend de la masse moléculaire (longueur de chaîne). Plus on ajoute de masse intermoléculaire, plus le point d'ébullition est élevé. Les forces intermoléculaires des alcènes se renforcent avec l'augmentation de la taille des molécules.

Tableau 1 : Points de mesure et points d'ébullition des alcènes communs

Composé	Points de fusion (°C)	Points d'ébullition (°C)
Éthène	-169	-104
Propène	-185	-47
Trans-2-Butène		0.9
Cis-2-butène		3.7
Trans 1,2-dichlorobutène		155
Cis 1,2-dichlorobutène		152
1-Pentène	-165	30
Trans-2-Pentène	-135	36
Cis-2-Pentène	-180	37
1-Heptène	-119	115
3-Octène	-101.9	122
3-Nonène	-81.4	147
5-Décène	-66.3	170

Dans chaque cas, l'alcène a un point d'ébullition qui est inférieur d'un petit nombre de degrés à celui de l'alcane correspondant. Les seules attractions impliquées sont les forces de dispersion de Van der Waals, qui dépendent de la forme de la molécule et du nombre d'électrons qu'elle contient. Chaque alcène a 2 électrons de moins que l'alcane avec le même nombre de carbones.

Points de fusion

Les points de fusion des alcènes dépendent de l'emballage des molécules. Les alcènes ont des points de fusion similaires à ceux des alcanes, cependant, dans les isomères cis, les molécules sont conditionnées en forme d'U, par conséquent, elles auront un point de fusion inférieur à celui des isomères trans

Polarité

Chemical structure and functional groups can affect the polarity of alkenes compounds. The sp^2 carbon is much more electron-withdrawing than the sp^3 hybridized orbitals, therefore, creates a weak dipole along the substituent weak alkenic carbon bond. The two individual dipoles together form a net molecular dipole. In trans-substituted alkenes, the dipole cancel each other out. In cis-substituted alkenes there is a net dipole, therefore contributing to higher boiling in cis-isomers than trans-isomers.

Références

1. Vollhardt, K. P.C. & Shore, N. (2007). Organic Chemistry (5th Ed.). New York: W. H. Freeman (453-454)
2. Vollhardt, K. P.C. & Shore, N (2007) Organic Chemistry: Study Guide and Solution Manual (5th Ed.). New York: W.H Freeman (200-202)

3.1: Propriétés physiques des alcènes is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

SECTION OVERVIEW

Unit 7: Aromatic Compounds

Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity

4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène

Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile

4.1: Structure et énergie de résonance du benzène

4.2: Règle de Hückel

4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires!

4.4: Nitration et sulfonation du benzène

4.5: Alkylation de Friedel-Crafts

Unit 7: Aromatic Compounds is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity

4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène

Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène

Les anneaux substitués sont divisés en deux groupes selon le type de substituant que porte l'anneau :

- **Anneaux activés : les substituants de l'anneau sont des groupes qui donnent des électrons.**
- **Anneaux désactivés : les substituants de l'anneau sont des groupes qui retirent des électrons.**

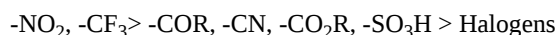
Introduction

Exemples d'activation de groupes dans l'ordre relatif du groupe le plus actif au groupe le moins actif :



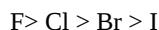
avec R comme groupes alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

Exemples de désactivation de groupes dans l'ordre relatif du plus désactivant au moins désactivant :



avec R comme groupes alkyle ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)

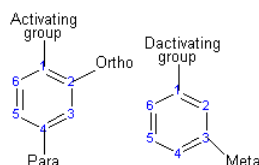
L'ordre de réactivité entre les halogènes va de l'halogène le plus réactif (substituant le moins désactivant) au moins réactif (substituant le plus désactivant) :



L'ordre de réactivité des anneaux benzéniques vis-à-vis de la substitution électrophile lorsqu'ils sont substitués par un halogène, suit l'ordre de l'électronégativité. Le cycle qui est substitué par l'halogène le plus électronégatif est le cycle le plus réactif ("substituant moins désactivant") et le cycle qui est substitué par l'halogène le moins électronégatif est le cycle le moins réactif ("substituant plus désactivant"), quand on compare les cycles avec des substituants halogénés. La taille de l'halogène influe également sur la réactivité du cycle benzénique auquel l'halogène est fixé. Lorsque la taille de l'halogène augmente, la réactivité de l'anneau diminue.

La direction de la réaction

Le groupe d'activation dirige la réaction vers la position ortho ou para, ce qui signifie que l'électrophile remplace l'hydrogène qui est sur le carbone 2 ou le carbone 4. Le groupe désactivant dirige la réaction vers la position méta, ce qui signifie que l'électrophile substitue l'hydrogène qui est sur le carbone 3 à l'exception des halogènes qui est un groupe désactivant mais dirige la substitution ortho ou para.

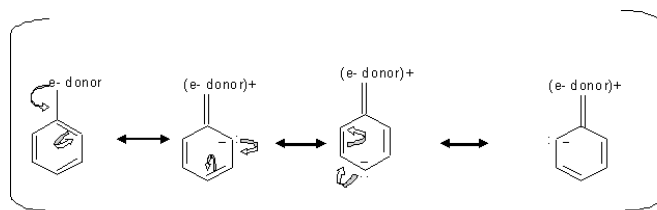


Les substituents déterminent la direction de réaction par résonance ou effet inductif.

L'effet de résonance est la conjugaison entre l'anneau et le substituant, ce qui signifie la délocalisation des électrons π entre l'anneau et le substituant. L'effet inductif est le retrait des électrons sigma ("single bond") de l'anneau vers le substituant, en raison de la plus grande électronégativité du substituant par rapport au carbone de l'anneau.

Activation de groupes (directeurs ortho ou para)

Lorsque les substituants comme $-\text{OH}$ ont une paire d'électrons non partagée, l'effet de résonance est plus fort que l'effet inductif qui rend ces substituants plus forts activateurs, puisque cet effet de résonance dirige l'électron vers le cycle. Dans les cas où les substituants sont des esters ou des amides, ils sont moins activateurs parce qu'ils forment une structure de résonance qui éloigne la densité électronique du noyau.

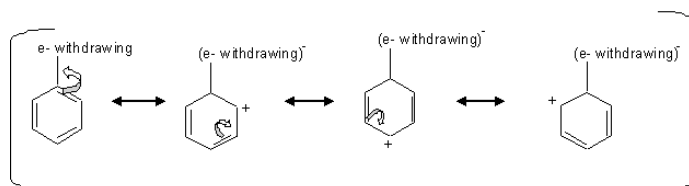


En examinant le mécanisme ci-dessus, nous pouvons voir comment les groupes qui donnent des électrons dirigent la substitution ortho, paraélectrophile. Depuis que les électrons localisent le transfert entre les carbones ortho et para, alors l'électrophile préfère attaquer le carbone qui a l'électron libre.

L'effet inductif des groupes alkyles active la direction de la substitution ortho ou para, c'est-à-dire quand les électrons s sont poussés vers l'anneau.

Désactiver le groupe (meta directeurs)

Les groupes désactivants désactivent l'anneau par effet inductif en présence d'un atome électronégatif qui retire les électrons de l'anneau.



nous pouvons voir par le mécanisme ci-dessus que lorsqu'il y a un électron retiré de l'anneau, cela laisse les carbones aux positions ortho, para avec une charge positive qui est défavorable pour l'électrophile, donc l'électrophile attaque le carbone aux positions meta.

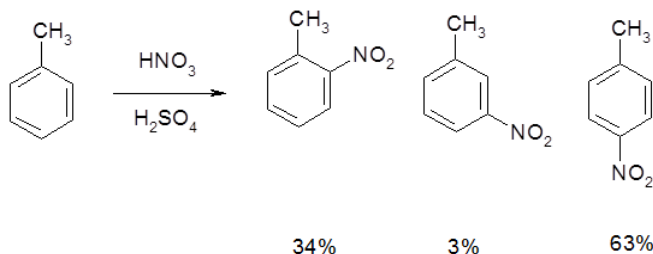
Les halogènes sont une exception du groupe désactivant qui dirige la substitution ortho ou para. Les halogènes désactivent l'anneau par effet inductif et non par résonance même s'ils ont une paire d'électrons non appariés. La paire d'électrons non appariés est donnée à l'anneau, mais l'effet inductif tire les électrons s de l'anneau par l'électronégativité des halogènes.

Les substituants déterminent la réactivité des anneaux

La réaction d'un cycle substitué avec un groupe activateur est plus rapide que celle du benzène. Par contre, un cycle substitué par un groupe désactivé est plus lent que le benzène.

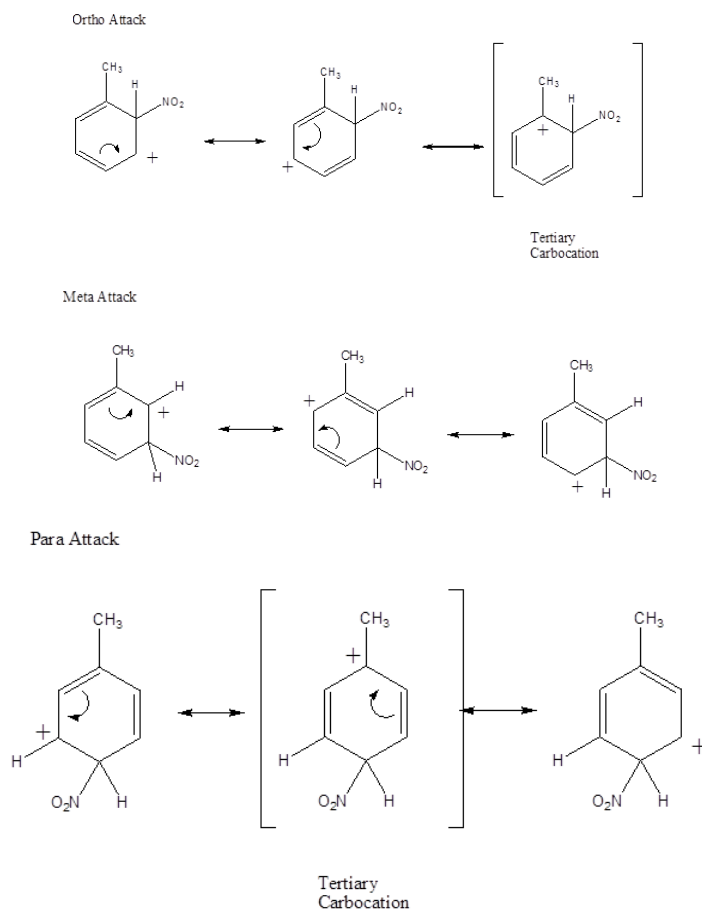
L'activation des groupes accélère la réaction en raison de l'effet de résonance. La présence des électrons non appariés qui peuvent être donnés à l'anneau, stabilise la carbocation dans l'état de transition. Ainsi, la stabilisation de l'étape intermédiaire, accélère la réaction ; et cela est dû à la diminution de l'énergie d'activation. D'autre part, les groupes désactivants retirent les électrons de la carbocation formée dans l'étape intermédiaire, ce qui augmente l'énergie d'activation et ralentit la réaction.

Le CH₃ Group est et ortho, para Directeur

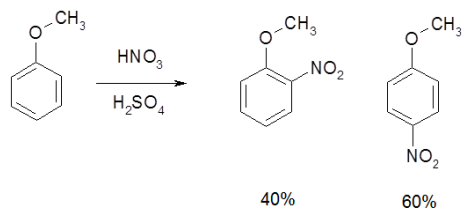


Les groupes alkyles sont des activateurs inductifs.

Avec o/p attaque la forme d'une carbocation tertiaire de l'arène qui accélère la réaction.

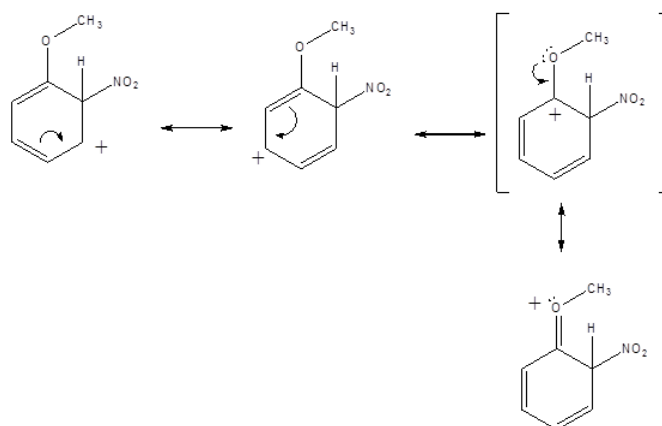


Le Groupe O-CH₃ est un ortho, para Directeur

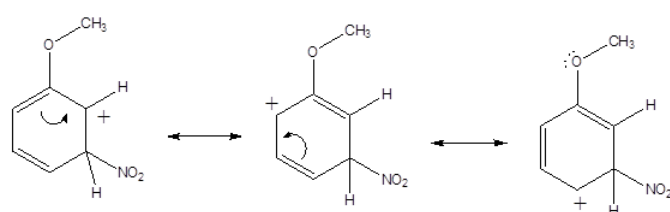


Ortho and Para product produit une structure de résonance qui stabilise l'ion arénium. Les produits ortho et para se forment ainsi plus rapidement que les méta. Généralement, le produit para est préféré en raison des effets stériques.

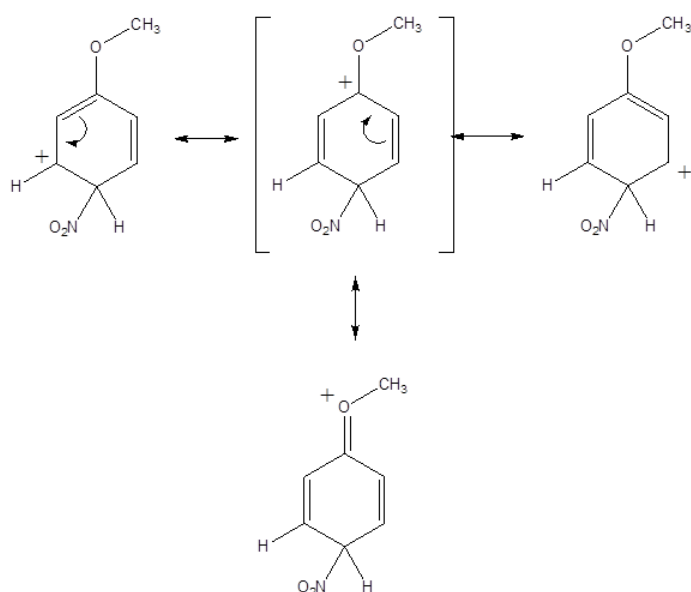
Ortho Attack



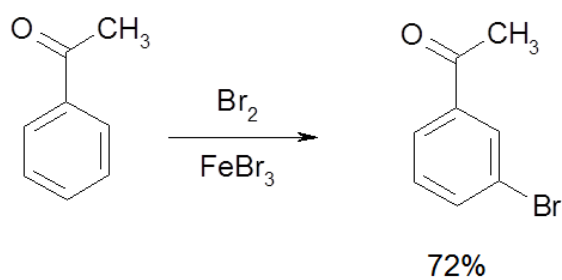
Meta Attack



Para Attack

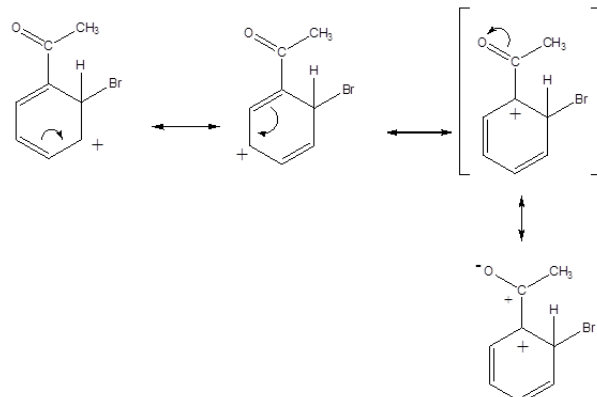


Les groupes Acyl sont des méta-directeurs

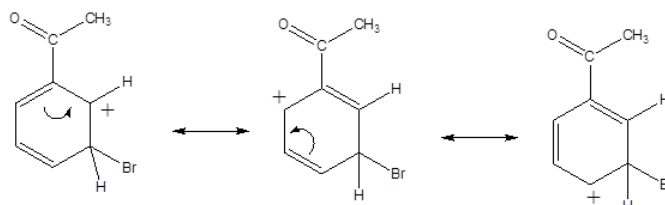


Les groupes acyles sont des désactivateurs de résonance. L'attaque ortho et para produit une structure de résonance qui place le cation arénium à côté du cation arénien et du cation additionnel. Ceci déstabilise le cation de l'arénium et ralentit la réaction ortho et para. Par défaut, le méta produit se forme plus rapidement parce qu'il n'a pas cette structure de résonance déstabilisante.

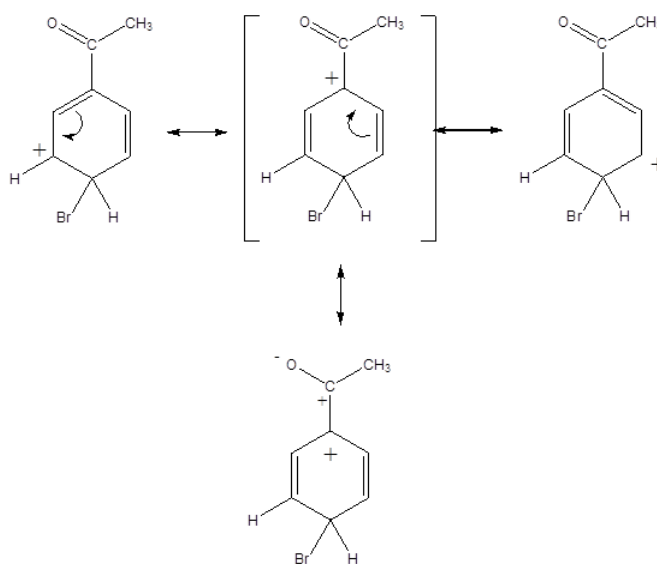
Ortho Attack



Meta Attack



Para Attack



References

1. Schore, N.E. and P.C. Vollhardt. 2007. *Organic Chemistry, structure and function*, 5th ed. New York, NY: W.H. Freeman and Company.
2. Fryhle, C.B. and G. Solomons. 2008. *Organic Chemistry*, 9th ed. Danvers, MA: Wiley.

4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

CHAPTER OVERVIEW

Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile

- 4.1: Structure et énergie de résonance du benzène
- 4.2: Règle de Hückel
- 4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires!
- 4.4: Nitration et sulfonation du benzène
- 4.5: Alkylation de Friedel-Crafts

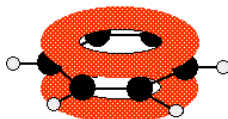
Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.1: Structure et énergie de résonance du benzène

Parmi les nombreuses caractéristiques distinctives du benzène, c'est son aromaticité qui explique en grande partie pourquoi il est si peu réactif. Cette section tentera de clarifier la théorie de l'aromaticité et pourquoi l'aromaticité donne des qualités uniques qui rendent ces alcènes conjugués inertes aux composés comme le Br₂ et même l'acide chlorhydrique. Il traitera également en détail de l'énergie de résonance inhabituellement importante due aux six carbones conjugués du benzène.



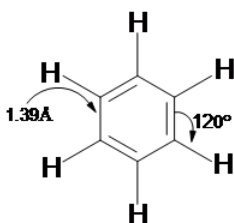
La délocalisation des carbones p-orbitaux sur les carbones hybrides sp² est ce qui donne les qualités aromatiques du benzène.



Ce diagramme montre l'une des orbitales moléculaires contenant deux des électrons délocalisés, que l'on peut trouver n'importe où dans les deux "donuts". Les autres orbitales moléculaires ne sont presque jamais dessinées.

- benzène (C₆H₆) est une molécule plane contenant un cycle de six atomes de carbone, chacun avec un atome d'hydrogène attaché.
- Les six atomes de carbone forment un hexagone parfaitement régulier. Toutes les liaisons carbone-carbone ont exactement la même longueur, entre simple et double liaison.
- Il y a des électrons délocalisés au-dessus et au-dessous du plan de l'anneau, ce qui rend le benzène particulièrement stable.
- Le benzène résiste aux réactions d'addition parce que ces réactions entraîneraient la rupture de la délocalisation et la perte de cette stabilité.

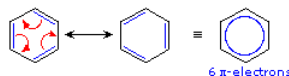
En raison de l'aromaticité du benzène, la molécule résultante a une forme plane, chaque liaison C-C ayant une longueur de 1,39 Å et un angle de liaison de 120°. Vous pourriez vous demander comment il est possible d'avoir toutes les liaisons d'avoir la même longueur si l'anneau est conjugué à la fois simple (1,47 Å) et double (1,34 Å), mais il est important de noter qu'il n'y a aucune liaison simple ou double distincte dans le benzène. Au contraire, la délocalisation de l'anneau fait en sorte que chaque liaison compte pour une liaison et demie entre les atomes de carbone, ce qui est logique car, expérimentalement, nous constatons que la longueur réelle de la liaison se situe entre une simple et une double liaison. Enfin, il y a un total de six électrons p-orbitaux qui forment les nuages d'électrons stabilisateurs au-dessus et au-dessous du noyau aromatique.



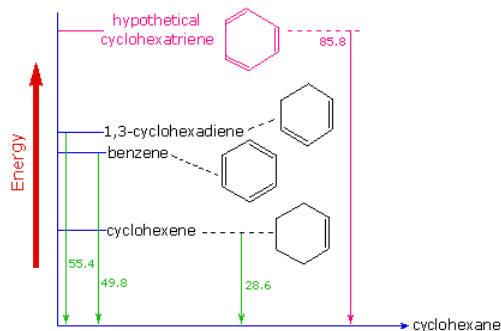
Si le benzène est forcé de réagir en augmentant la température et/ou en ajoutant un catalyseur, il subit des réactions de substitution plutôt que les réactions d'addition qui sont typiques des alcènes. Cela confirme une fois de plus l'indication précédente selon laquelle le noyau benzénique à six atomes de carbone est exceptionnellement stable aux modifications chimiques. La contradiction conceptuelle présentée par un degré élevé d'insaturation (faible rapport H:C) et une stabilité chimique élevée pour le benzène et les composés apparentés est restée un casse-tête non résolu pendant plusieurs années. Finalement, la structure actuellement acceptée d'un anneau régulier hexagonal planaire de carbone a été adoptée, et la stabilité thermodynamique et chimique exceptionnelle de ce système a été attribuée à la stabilisation par résonance d'un triène cyclique conjugué.

La grande stabilité du benzène

Ici, deux structures électroniques structurellement et énergétiquement équivalentes pour un composé stable sont écrites, mais aucune structure unique ne fournit une représentation précise ou même adéquate de la molécule vraie. L'anneau à six chaînons en benzène est un hexagone parfait (toutes les liaisons carbone-carbone ont une longueur identique de 1,40 Å). On s'attendrait à ce que les contributeurs de cyclohexatriène présentent des longueurs de liaison alternées, les doubles liaisons étant plus courtes (1,34 Å) que les simples liaisons (1,54 Å). Une représentation alternative du benzène (cercle à l'intérieur d'un hexagone) met l'accent sur la délocalisation du pi-électron dans cette molécule, et a l'avantage d'être un diagramme unique. Dans de tels cas, la délocalisation d'électrons décrite par résonance améliore la stabilité des molécules, et les composés composés de ces molécules présentent souvent une stabilité exceptionnelle et des propriétés connexes.

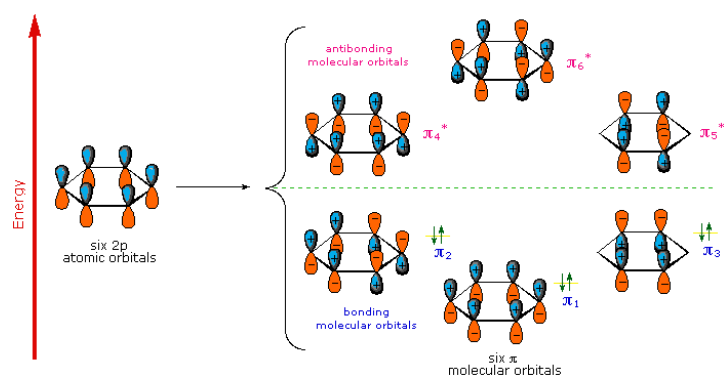


La stabilité thermodynamique améliorée du benzène a été démontrée par des mesures de la chaleur dégagée lors de l'hydrogénation de doubles liaisons dans un cycle à six atomes de carbone (l'hydrogène est ajouté catalytiquement) pour obtenir du cyclohexane comme produit commun. Dans le diagramme suivant, le cyclohexane représente un point de référence basse énergie. L'addition d'hydrogène au cyclohexène produit du cyclohexane et dégage une chaleur de 28,6 kcal par mole. Si nous prenons cette valeur pour représenter le coût énergétique de l'introduction d'une double liaison dans un cycle à six atomes de carbone, nous nous attendons à ce qu'un cyclohexadiène libère 57,2 kcal par mole après hydrogénation complète, et le 1,3-cyclohexatriène 85,8 kcal par mole. Ces chaleurs d'hydrogénation refléteraient la stabilité thermodynamique relative des composés. En pratique, le 1,3-cyclohexadiène est légèrement plus stable que prévu, d'environ 2 kcal, probablement en raison de la conjugaison des doubles liaisons. Le benzène, cependant, est un extraordinaire 36 kcal/mole plus stable que prévu. Ce type d'amélioration de la stabilité est maintenant accepté comme une caractéristique de tous les composés aromatiques.



Une description moléculaire orbitale du benzène permet un traitement plus satisfaisant et plus général de l'"aromaticité". Nous savons que le benzène a une structure hexagonale plane dans laquelle tous les atomes de carbone sont hybridés sp^2 , et toutes les liaisons carbone-carbone sont de longueur égale. Comme on le voit ci-dessous, les six p-orbitaux cycliques restants (un sur chaque carbone) se chevauchent pour générer six orbitales moléculaires, trois à liaison et trois à anticollage. Les signes plus et moins indiqués dans le diagramme ne représentent pas une charge électrostatique, mais se réfèrent aux signes de phase dans les équations qui décrivent ces orbitales (dans le diagramme, les phases sont également codées en couleur). Lorsque les phases correspondent, les orbitales se chevauchent pour générer une région commune de phase similaire, les orbitales ayant le plus grand chevauchement (p. ex. π_1) étant les plus faibles en énergie. Les électrons de valence carbone restants occupent alors ces orbitales moléculaires par paires, ce qui donne un ensemble d'orbitales moléculaires de liaison entièrement occupé (6 électrons). C'est cet ensemble complètement rempli d'orbitales de liaison, ou coque fermée, qui confère à l'anneau benzénique sa stabilité thermodynamique et chimique, tout comme un octaédre de valence rempli confère la stabilité aux gaz inertes.

Les orbitales moléculaires du benzène



4.1: Structure et énergie de résonance du benzène is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.2: Règle de Hückel

En 1931, le chimiste et physicien allemand Erich Hückel a proposé une théorie pour aider à déterminer si une molécule à cycle plan aurait des propriétés aromatiques. Sa règle stipule que si une molécule cyclique plane possède $4n+2$ électrons π , elle est considérée comme aromatique. Cette règle sera connue sous le nom de Règle de Hückel.

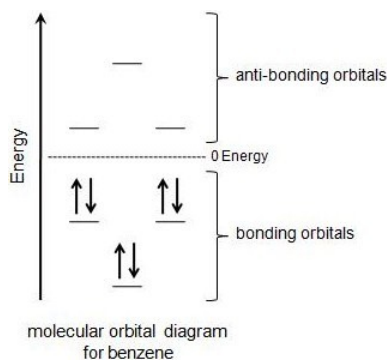
Quatre critères d'aromaticité

Lorsque vous décidez si un composé est aromatique, passez par la liste de contrôle suivante. Si le composé ne répond pas à tous les critères suivants, il n'est probablement pas aromatique.

1. La molécule est cyclique (un anneau d'atomes)
2. La molécule est plane (tous les atomes de la molécule se trouvent dans le même plan).
3. La molécule est entièrement conjuguée (p orbitales à chaque atome du cycle)
4. La molécule a $4n+2$ π électrons ($n=0$ ou tout entier positif)

Pourquoi $4n+2$ π Électrons ?

Selon la théorie orbitale moléculaire de Hückel, un composé est particulièrement stable si toutes ses orbitales moléculaires de liaison sont remplies d'électrons appariés. C'est le cas des composés aromatiques, c'est-à-dire qu'ils sont assez stables. Avec les composés aromatiques, 2 électrons remplissent l'orbitale moléculaire de la plus basse énergie, et 4 électrons remplissent chaque niveau d'énergie suivant (le nombre de niveaux d'énergie suivants est indiqué par n), laissant toutes les orbitales de liaison remplies et aucune orbitale antiliasion occupée. Cela donne un total de $4n+2$ électrons. Vous pouvez voir comment cela fonctionne avec le diagramme orbital moléculaire du composé aromatique, le benzène, ci-dessous. Le benzène a 6 électrons. Ses 2 premiers électrons remplissent l'orbitale d'énergie la plus basse, et il lui reste 4 électrons. Ces 4 remplissent les orbitales du niveau d'énergie suivant. Remarquez comment toutes ses orbitales de liaison sont remplies, mais aucune des orbitales antiliasion n'a d'électrons.



Pour appliquer la règle $4n+2$, compter d'abord le nombre d'électrons π dans la molécule. Ensuite, fixez ce nombre à $4n+2$ et résolvez pour n . Si n est 0 ou n'importe quel entier positif (1, 2, 3,...), la règle a été remplie. Par exemple, le benzène a six électrons :

$$4n + 2 = 6 \quad (4.2.1)$$

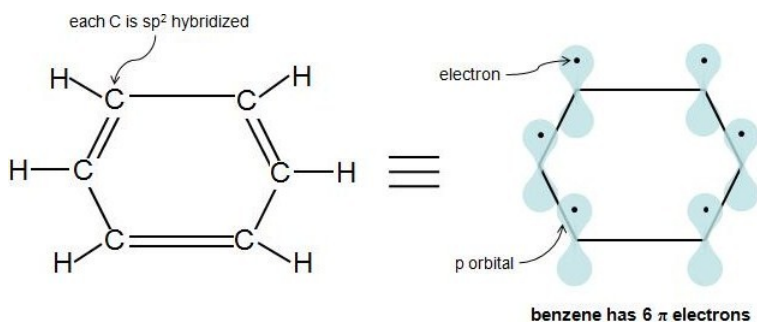
$$4n = 4 \quad (4.2.2)$$

$$n = 1 \quad (4.2.3)$$

Pour le benzène, nous trouvons que $n = 1$, qui est un entier positif, donc la règle est respectée.

Comment savoir quels électrons sont les électrons π Électrons ?

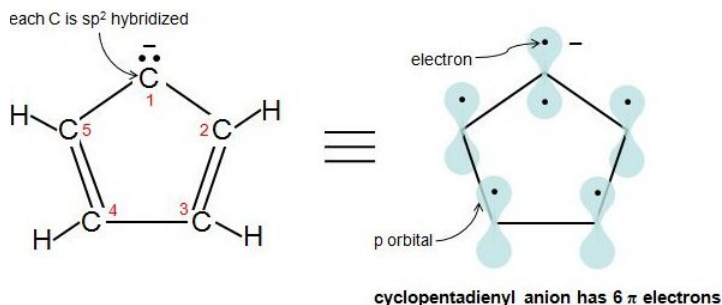
Peut-être la partie la plus difficile de la règle de Hückel est de déterminer quels électrons dans le composé sont en fait π électrons. Une fois que cela est compris, la règle est assez simple. Les électrons se trouvent dans des orbitales p et les atomes hybridés ont une orbitale de 1 p chacun. Ainsi, si chaque molécule du composé cyclique est hybridée sp^2 , cela signifie que la molécule est entièrement conjuguée (a une orbitale de 1 p à chaque atome), et les électrons dans ces p orbitales sont les électrons π . Une façon simple de savoir si un atome est hybridé sp^2 est de voir s'il a 3 atomes attachés et aucune paire d'électrons. Cette vidéo fournit un très beau tutoriel sur la façon de déterminer l'hybridation d'un atome. Dans un composé hydrocarboné cyclique à liaisons simples et doubles alternées, chaque carbone est lié à 1 hydrogène et 2 autres carbones. Par conséquent, chaque carbone est hybridé sp^2 et a une orbitale p. Examinons notre exemple précédent, le benzène :



Chaque liaison double (π bond) apporte toujours 2 électrons π . Le benzène a 3 doubles liaisons, il a donc 6 électrons π .

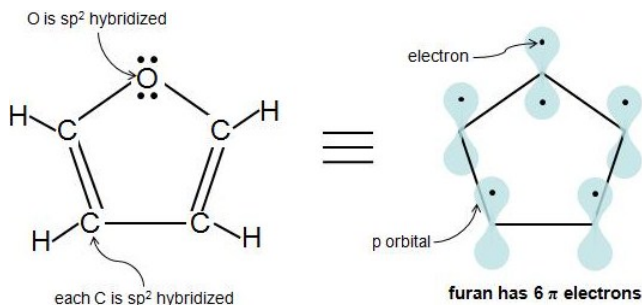
Ions aromatiques

La règle de Hückel s'applique également aux ions. Tant qu'un composé possède $4n+2$ électrons π , peu importe si la molécule est neutre ou a une charge. Par exemple, l'anion cyclopentadiényle est un ion aromatique. Comment savoir si elle est pleinement conjuguée ? En d'autres termes, comment savons-nous que chaque atome de cette molécule a une orbite de 1 p ? Regardons la figure suivante. Les carbones 2-5 sont hybridés sp^2 parce qu'ils ont 3 atomes attachés et n'ont pas de paires d'électrons solitaires. Qu'en est-il du carbone 1 ? Une autre règle simple pour déterminer si un atome est hybridé sp^2 est si un atome a 1 ou plusieurs paires solitaires et est attaché à un atome hybridé sp^2 , alors cet atome est également hybridé sp^2 . Cette vidéo explique la règle très clairement. Par conséquent, le carbone 1 a une orbite p. L'anion cyclopentadiényle possède 6 électrons π et répond à la règle $4n+2$.



Composés aromatiques hétérocycliques

Jusqu'à présent, vous avez rencontré de nombreux cycles homocycliques de carbone, mais les composés contenant des éléments autres que le carbone dans le cycle peuvent également être aromatiques, à condition qu'ils répondent aux critères d'aromaticité. Ces molécules sont appelées composés hétérocycliques parce qu'elles contiennent un ou plusieurs atomes différents autres que le carbone dans le cycle. Un exemple courant est le furanne, qui contient un atome d'oxygène. Nous savons que tous les carbones du furane sont hybridés sp^2 . Mais l'atome d'oxygène sp^2 est-il hybridé ? L'oxygène a au moins une paire d'électrons solitaire et est attaché à un atome hybridé sp^2 , donc il est également hybridé sp^2 . Remarquez comment l'oxygène a 2 paires d'électrons solitaires. Combien de ces électrons sont des électrons π ? Un atome hybridé sp^2 n'a qu'une seule orbite de 1 p, qui ne peut contenir que 2 électrons, donc nous savons qu'une paire d'électrons est dans l'orbite p, tandis que l'autre paire est dans une orbite sp^2 . Ainsi, seulement 1 des 2 paires d'électrons solitaires de l'oxygène est π électrons. Furan a 6 électrons π et remplit la règle $4n+2$.



UNE IDÉE FAUSSE COURANTE

Une idée fausse très répandue est que l'hybridation peut être utilisée pour prédire la géométrie, ou que l'hybridation implique en quelque sorte un coût énergétique associé à la " promotion " des électrons dans les orbitales hybrides. C'est tout à fait faux. L'hybridation est toujours déterminée par la géométrie. Vous ne pouvez assigner des états d'hybridation à un atome que si vous connaissez déjà sa géométrie, basée sur des preuves expérimentales ou théoriques. La géométrie de l'oxygène dans le furanne est planaire trigonale et donc l'hybridation doit être sp^2 .

La règle spécifique est que si vous avez un système conjugué sp^2 , la paire seule sera impliquée si elle rend le système plus stable. Dans ce cas, conférer de l'aromaticité à Hückel $4n + 2$. Pour le furanne avec deux paires isolées sur l'atome d'oxygène, si nous comptons les électrons des atomes de carbone, nous en avons 4 (un par carbone). Donc, ajouter deux électrons d'une des paires solitaires donnera $6 = 4(1)+2$, donc la règle de Hückel est applicable et le furanne est aromatique.

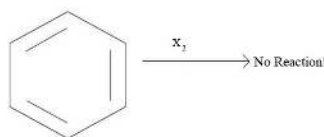
4.2: Règle de Hückel is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires!

L'halogénéation est un exemple de substitution aromatique électrophilique. Dans les substitutions aromatiques électrophiles, un benzène est attaqué par un électrophile, ce qui entraîne une répartition des hydrogènes. Cependant, les halogènes ne sont pas assez électrophiles pour briser l'aromaticité des benzènes, qui nécessitent un catalyseur pour s'activer.

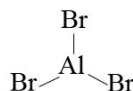
Activation de l'halogène

(où X= Br ou Cl, nous verrons plus en détail plus loin pourquoi d'autres membres de la famille des halogènes fluorine et iode ne sont pas utilisés pour l'halogénéation des benzènes)

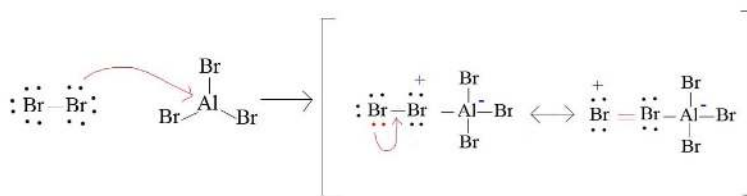


Par conséquent, l'halogène a besoin de l'aide et de l'aide des catalyseurs acides de Lewis pour l'activer et devenir un électrophile très fort. Des exemples de ces halogènes activés sont les halogénures ferriques (FeX_3), les halogénures d'aluminium (AlX_3) où X= Br ou Cl. Dans les exemples suivants, l'halogène que nous allons regarder est le brome.

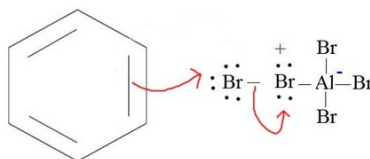
Dans l'exemple du brome, afin de rendre le brome suffisamment électrophilique pour réagir avec le benzène, nous utilisons un halogénure d'aluminium tel que le bromure d'aluminium.

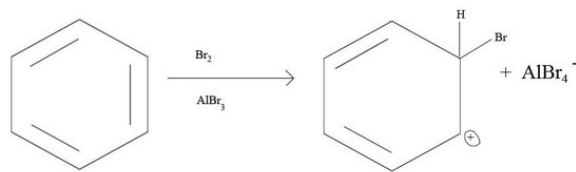


Avec le bromure d'aluminium comme acide de Lewis, on peut mélanger Br_2 avec $AlBr_3$ pour obtenir Br^+ . La présence de Br^+ est un bien meilleur électrophile que Br_2 seul. La bromation est obtenue à l'aide d' $AlBr_3$ (catalyseurs acides de Lewis) car elle polarise la liaison Br-Br. La polarisation provoque une polarisation qui rend les atomes de brome dans la liaison Br-Br plus électrophiles. La présence de Br^+ par rapport à Br_2 seul est une bien meilleure électrophilie qui peut alors réagir avec le benzène.

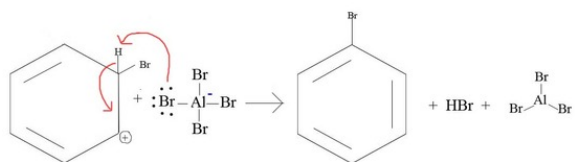


Comme le brome est devenu plus électrophilique après l'activation d'un catalyseur, une attaque électrophilique par le benzène se produit au brome terminal de $Br-Br-AlBr_3$. Ceci permet à l'autre atome de brome de partir avec l' $AlBr_3$ comme un bon groupe partant, $AlBr_4^-$.





Après l'attaque électrophilique du bromure au benzène, l'hydrogène sur le même carbone que le brome remplace la carbocation dans laquelle résulte de l'attaque. Il s'agit donc d'une SUBSTITUTION aromatique électrophile. Comme le tétrabromure d'aluminium, sous-produit du tétrabromure d'aluminium, est un nucléophile puissant, il tire un proton de l'hydrogène sur le même carbone que le brome.



Au final, AlBr_3 n'a pas été consommé par la réaction et est régénéré. Il sert de catalyseur dans l'halogénéation des benzènes.

Les énergies de dissociation des halogènes et leurs effets sur l'halogénéation des benzènes

La bromation électrophilique des benzènes est une réaction exothermique. Si l'on considère que les taux exothermiques d'halogénéation aromatique diminuent dans le tableau périodique de la famille des halogènes, la fluoraison est la plus exothermique et l'iodation serait la moins importante. Étant si exothermique, une réaction de la farine avec le benzène est explosive ! Pour l'iode, l'iodation électrophilique est généralement endothermique, d'où une réaction souvent impossible. Comme pour le bromure, la chloration nécessiterait l'aide d'une présence activante telle que le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique. Le mécanisme de cette réaction est le même que pour la bromation du benzène.

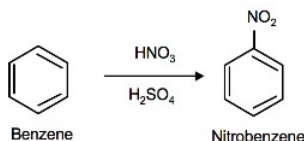
4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires! is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.4: Nitration et sulfonation du benzène

La nitration et la sulfonation du benzène sont deux exemples de substitution aromatique électrophile. L'ion nitronium (NO_2^+) et le trioxyde de soufre (SO_3) sont les électrophiles et réagissent individuellement avec le benzène pour donner respectivement le nitrobenzène et l'acide benzènesulfonique.

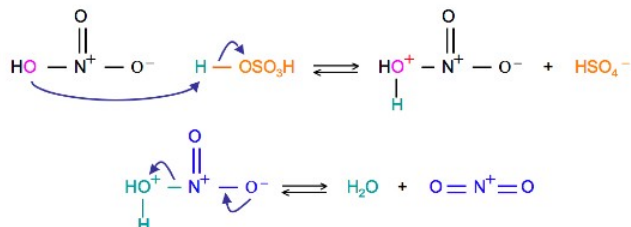
Nitration du benzène

La source de l'ion nitronium est la protonation de l'acide nitrique par l'acide sulfurique, qui provoque la perte d'une molécule d'eau et la formation d'un ion nitronium.



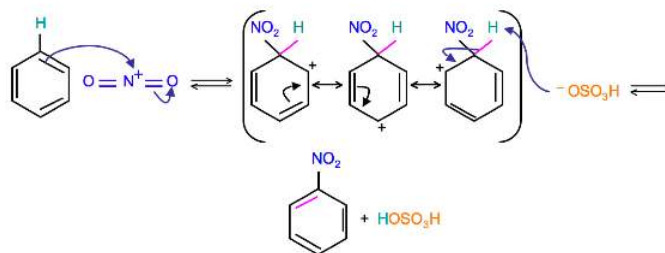
Acide sulfurique Activation de l'acide nitrique

La première étape de la nitration du benzène consiste à activer HNO_3 avec de l'acide sulfurique pour produire un électrophile plus fort, l'ion nitronium.



Comme l'ion nitronium est un bon électrophile, il est attaqué par le benzène pour produire du nitrobenzène.

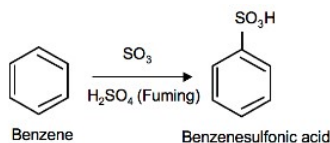
mécanisme



(Les formes de résonance de l'intermédiaire peuvent être vues dans la substitution aromatique électrophile généralisée)

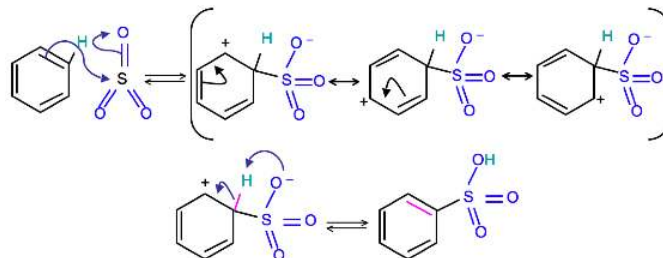
Sulfonation du benzène

La sulfonation est une réaction réversible qui produit de l'acide benzènesulfonique en ajoutant du trioxyde de soufre et en fumant de l'acide sulfurique. La réaction est inversée en ajoutant de l'acide aqueux chaud à l'acide benzènesulfonique pour produire du benzène.



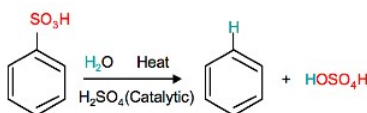
Mécanisme

Pour produire de l'acide benzènesulfonique à partir du benzène, on ajoute de l'acide sulfurique fumant et du trioxyde de soufre. L'acide sulfurique fumant, aussi appelé oléum, est une solution concentrée de trioxyde de soufre dissous dans l'acide sulfurique. Le soufre contenu dans le trioxyde de soufre est électrophile parce que les oxygènes en éloignent les électrons parce que l'oxygène est très électronégatif. Le benzène attaque le soufre (et des transferts ultérieurs de protons se produisent) pour produire de l'acide benzènesulfonique.



Sulfonation inverse

La sulfonation du benzène est une réaction réversible. Le trioxyde de soufre réagit facilement avec l'eau pour produire de l'acide sulfurique et de la chaleur. Par conséquent, en ajoutant de la chaleur à l'acide benzènesulfonique dans de l'acide sulfurique aqueux dilué, la réaction est inversée.



Autres applications de la nitration et de la sulfonation

La nitration est utilisée pour ajouter de l'azote à un cycle benzénique, qui peut ensuite être utilisé dans des réactions de substitution. Le groupe nitro agit comme un désactivateur d'anneau. Avoir de l'azote présent dans un cycle est très utile parce qu'il peut être utilisé comme un groupe dirigeant aussi bien qu'un groupe amino masqué. Les produits de nitrations aromatiques sont des intermédiaires très importants en chimie industrielle.

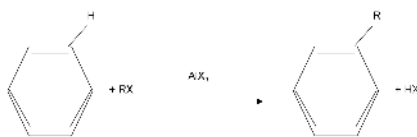
Comme la sulfonation est une réaction réversible, elle peut également être utilisée dans d'autres réactions de substitution sous la forme d'un groupe bloquant directeur car elle peut être facilement éliminée. Le groupe sulfonique empêche le carbone d'être attaqué par d'autres substituants et une fois la réaction terminée, il peut être éliminé par sulfonation inverse. Les acides benzènesulfoniques sont également utilisés dans la synthèse de détergents, de colorants et de sulfamides. Le chlorure de bésènesulfonyl est un précurseur des sulfamides, qui sont utilisés en chimiothérapie.

4.4: Nitration et sulfonation du benzène is shared under a CC BY-NC-SA 4.0 license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

4.5: Alkylation de Friedel-Crafts

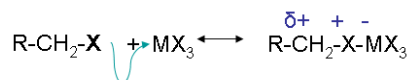
Alkylation de Friedel-Crafts

Friedel-Crafts Alkylation a été découvert pour la première fois par le scientifique français Charles Friedel et son partenaire, le scientifique américain James Crafts, en 1877. Cette réaction a permis la formation d'alkylbenzènes à partir d'halogénures d'alkyle, mais elle a été affectée par une activité supplémentaire indésirable qui a réduit son efficacité.



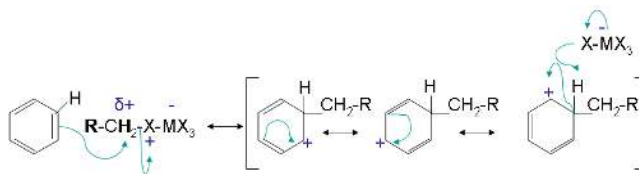
Le mécanisme se déroule comme suit :

Première étape :



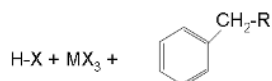
La première étape crée une cabocation qui agit comme l'électrophile dans la réaction. Cette étape active l'haloalcane. Les halogénures secondaires et tertiaires ne forment que la cabocation libre dans l'étape.

Deuxième étape:



La deuxième étape consiste en une attaque électrophilique sur le benzène qui provoque de multiples formes de résonance. L'halogène réagit avec l'intermédiaire et capte l'hydrogène pour éliminer la charge positive.

Finition:



L'étape finale montrée ci-dessus est le résultat de la fin de l'étape et montre les produits finaux.

La réactivité des haloalcanes augmente à mesure que vous montez dans le tableau périodique et augmentez la polarité. Cela signifie qu'un haloalcane RF est le plus réactif suivi de RCl puis RBr et enfin RI. Cela signifie que les acides de Lewis utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts ont tendance à avoir des combinaisons d'halogènes similaires telles que BF₃, SbCl₅, AlCl₃, SbCl₅, et AlBr₃, qui sont toutes couramment utilisées dans ces réactions.

Quelques limites de l'alkylation de Friedel-Crafts

Il existe des possibilités de réarrangements de carbocation lorsque vous essayez d'ajouter une chaîne de carbone supérieure à deux carbones. Les réarrangements se produisent en raison des décalages d'hydruure et des décalages de méthyle. Par exemple, le produit d'une alkylation de Friedel-Crafts montrera un réarrangement iso lors de l'ajout d'une chaîne à trois atomes de carbone comme substituant. De plus, la réaction ne fonctionnera que si l'anneau auquel vous ajoutez un substituant n'est pas désactivé. Pour voir les substituants qui activent ou désactivent les anneaux de benzène.

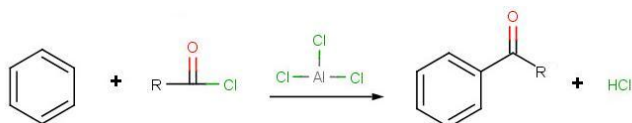
Les trois principales limites de l'alkylation de Friedel-Crafts sont :

1. Réarrangement de la carbocation - Seuls certains alkylbenzènes peuvent être fabriqués en raison de la tendance des cations à se réarranger.
2. Limites des composés - Friedel-Crafts échoue lorsqu'il est utilisé avec des composés tels que le nitrobenzène et d'autres systèmes désactivants puissants.
3. Polyalkylation - Les produits de Friedel-Crafts sont encore plus réactifs que la matière première. Les groupes alkyles produits dans Friedel-Crafts L'alkylation est un substituant donneur d'électrons, ce qui signifie que les produits sont plus sensibles aux attaques électrophiles que ce avec quoi nous avons commencé. Pour des raisons synthétiques, il s'agit d'une grande déception.

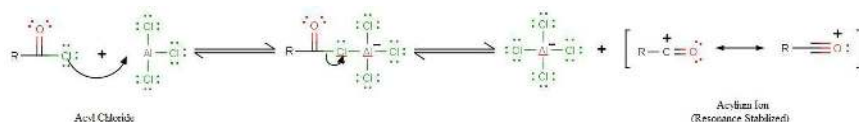
Pour remédier à ces limites, une réaction nouvelle et améliorée a été mise au point : L'acylation de Friedel-Crafts. (aussi connu sous le nom de Friedel-Crafts Alkanoylation).

Acylation de Friedel-Crafts

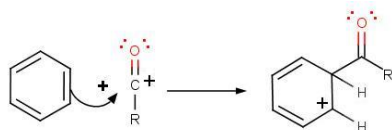
Le but de la réaction est le suivant :



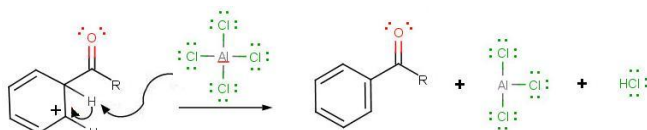
La toute première étape implique la formation de l'ion acylium qui réagira plus tard avec le benzène :



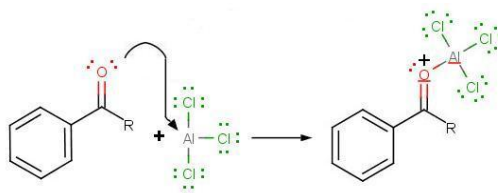
La deuxième étape implique l'attaque de l'ion acylium sur le benzène en tant que nouvel électrophile pour former un complexe :



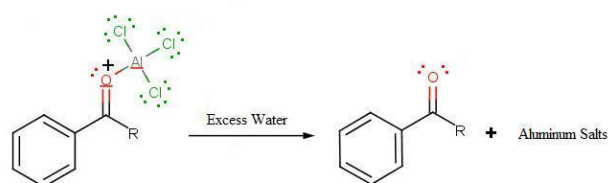
La troisième étape implique le départ du proton pour que l'aromaticité retourne au benzène :



Au cours de la troisième étape, AlCl_3 revient pour retirer un proton du cycle benzénique, ce qui permet à ce dernier de retrouver son aromaticité. Ainsi, l' AlCl_3 d'origine est régénéré pour une nouvelle utilisation avec le HCl . Plus important encore, nous avons la première partie du produit final de la réaction, qui est une cétone. La première partie du produit est le complexe avec du chlorure d'aluminium, comme illustré :



L'étape finale consiste à ajouter de l'eau pour libérer le produit final sous forme d'acylbenzène :



Comme l'ion acylium (comme on l'a montré à la première étape) est stabilisé par résonance, aucun réarrangement n'a lieu (Limitation 1). De plus, en raison de la désactivation du produit, il n'est plus sensible à l'attaque électrophilique et n'est donc plus sensible à l'attaque électrophilique et, par conséquent, ne subit plus de réactions (Limitation 3). Cependant, comme tout n'est pas parfait, la Limitation 2 prévaut toujours là où l'acylation de Friedel-Crafts échoue avec de forts anneaux de désactivation.

4.5: Alkylation de Friedel-Crafts is shared under a [CC BY-NC-SA 4.0](#) license and was authored, remixed, and/or curated by LibreTexts.

Glossary

Sample Word 1 | Sample Definition 1

Detailed Licensing

Overview

Title: OU: CHM1721B - Chimie Organique I

Webpages: 62

Applicable Restrictions: Noncommercial

All licenses found:

- [CC BY-NC-SA 4.0](#): 88.7% (55 pages)
- [Undeclared](#): 11.3% (7 pages)

By Page

- OU: CHM1721B - Chimie Organique I - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - Front Matter - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [TitlePage](#) - [Undeclared](#)
 - [InfoPage](#) - [Undeclared](#)
 - [Table of Contents](#) - [Undeclared](#)
 - [Licensing](#) - [Undeclared](#)
 - Partie I: Structures chimiques - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 1 : Structures moléculaires](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Les liaisons ioniques et covalentes - La règle de l'octet](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Structures de résonance](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Orbitales hybrides : La liaison dans les molécules complexes et les problèmes pratiques](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Structures et formules des molécules organiques](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Flèche poussant](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 2 : Analyse Conformationnelle](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Les cycloalcanes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.4: La tension de cycle et la structure des cycloalcanes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.5: Cyclohexane : Un cycloalcane sans tension](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Structure et propriétés des alcanes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.1: Propriétés structurales et physiques des alcanes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.2: Rotation autour d'une simple liaison et conformations résultantes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.3: Rotation dans des éthanes substitués](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 3 : Stéréochimie](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 3: Stéréoisomères](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.1: Molécules chirales](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.2: Configuration absolue : Règles de séquence R-S](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.3: Molécules incorporant plusieurs stéréocentres : Diastéréoisomères](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.4: Composés méso](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - Partie II: Réactivité Chimique - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 1 : Réactions acides et bases](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 1 : Réactions acides et bases](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [1.1: Acides et bases - La définition de Brønsted-Lowry](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [1.2: Puissance de l'acide et de la base](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [1.3: Prédire les réactions acide-base à partir des valeurs de pKa](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Module 2 : Réaction des aldéhydes et des cétones](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.1: Structure du groupe carbonyle](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.2: Réactivité du Groupe Carbonyl : Mécanismes d'addition](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [2.3: Réduction des carbonyles en alcools à l'aide d'hydrures métalliques](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [Unit 6: \$\pi\$ bonds as Electrophiles & Nucleophiles](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [8: Properties of Alkenes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.1: Propriétés physiques des alcènes](#) - [CC BY-NC-SA 4.0](#)
 - [3.2: Caractère nucléophile de la liaison \$\pi\$: Addition électrophile d'halogénures](#)

- d'hydrogène - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.7: Oxymecuration-Demercuration- A Special Electrophilic Addition - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.8: Hydroboration-Oxidation: A Stereospecific Anti-Markovnikov Hydration - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.10: Oxacyclopropane (Epoxide) Synthesis: Epoxidation by Peroxycarboxylic Acids - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.11: Vicinal S_Yn Dihydroxylation with Osmium Tetroxide - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.12: Oxidative Cleavage: Ozonolysis - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 7.13: 12.13:Radical Additions: Anti-Markovnikov Product Formation - *CC BY-NC-SA 4.0*
- Unit 7: Aromatic Compounds - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - Attaque électrophilique sur les dérivés du benzène : Substituants Contrôle Regioselectivity - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.6: Activation ou désactivation par des substituants sur un anneau de benzène - *CC BY-NC-SA 4.0*
- Benzène et Aromaticité : Substitution aromatique électrophile - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.4: Nitration et sulfonation du benzène - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.5: Alkylation de Friedel-Crafts - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.1: Structure et énergie de résonance du benzène - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.2: Règle de Hückel - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - 4.3: Addition aux benzènes : catalyseurs nécessaires! - *CC BY-NC-SA 4.0*
- Back Matter - *CC BY-NC-SA 4.0*
 - Index - *Undeclared*
 - Glossary - *Undeclared*
 - Detailed Licensing - *Undeclared*