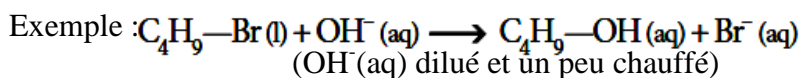
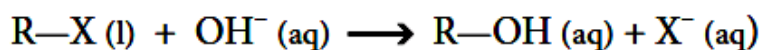
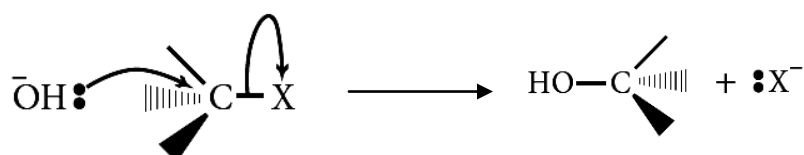


Substitution



Parce que les halogènes(X) sont plus électronégatifs que le carbone (C), la liaison C-X est polaire. Des réactifs qui ont un (ou plus) doublet non-liant sont attirés par l'atome de C et une réaction de substitution se passe. Ce genre de réactif s'appelle un nucléophile et ils fournissent les 2 électrons de la liaison. CN^- , OH^- et NH_3 sont des nucléophiles typiques.

Ex. :



Les flèches courbées indiquent le mouvement des doublets d'électrons.

Mécanisme des réactions de substitutions nucléophiles :

Si c'est un halogénoalcane tertiaire ...

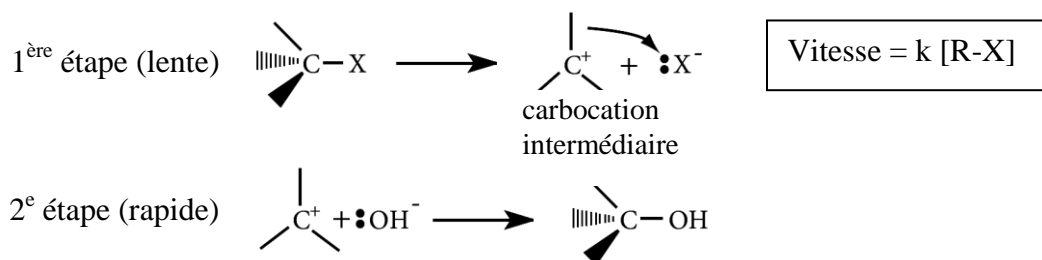
$\text{S}_{\text{N}}1$: substitution nucléophile unimoléculaire (ordre 1)

Ce mécanisme en est un à 2 étapes. La 1^{ère} est lente;

l'halogénoalcane subit une rupture hétérolytique au niveau de la

liaison C-X et «produit» un carbocation intermédiaire et l'ion

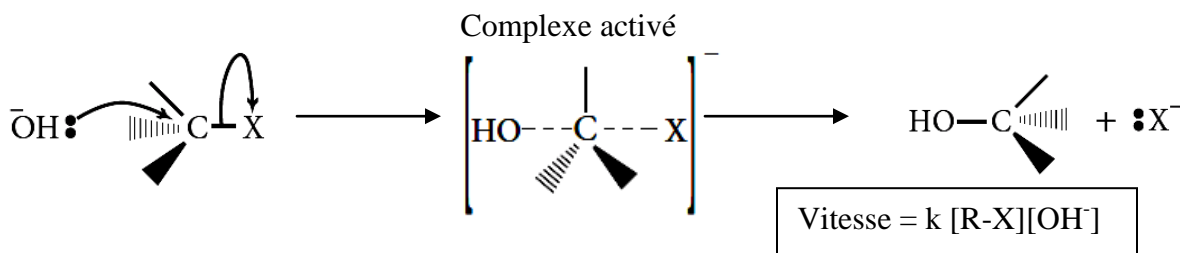
halogénure qui réagissent rapidement (2^e étape) avec un nucléophile donnant le produit final.



Si c'est un halogénoalcane primaire ...

$\text{S}_{\text{N}}2$: substitution nucléophile bimoléculaire (ordre 2)

Ce mécanisme en est un à 1 étape. Le mécanisme proposé implique la formation d'un complexe activé à l'état de transition.

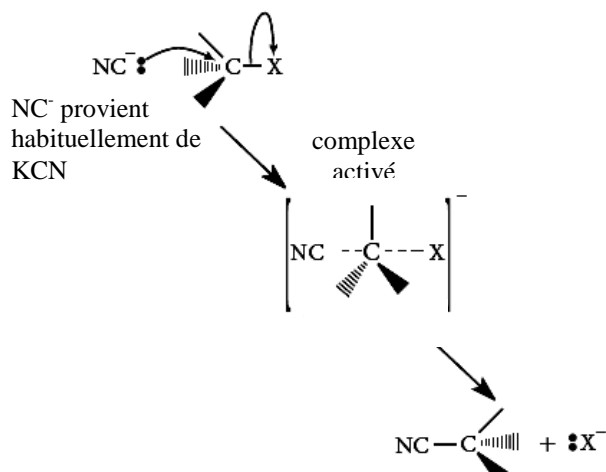
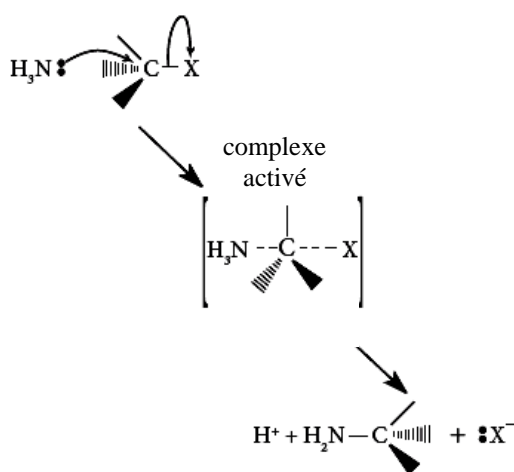
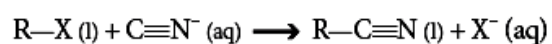
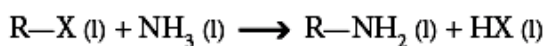


Si c'est un halogénoalcane secondaire, c'est plus compliqué car ils peuvent se passer selon un mécanisme S_N1 ou S_N2 ou une combinaison des 2.

Facteurs qui influencent la vitesse de substitution nucléophile.

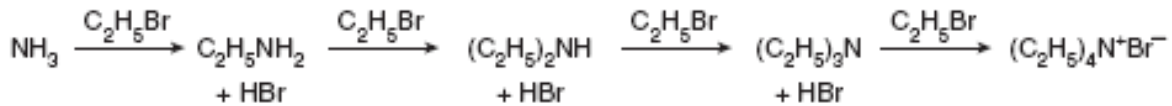
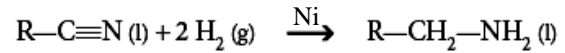
La nature du nucléophile	La nature de l'halogène	La nature de l'halogénoalcane
<p>Son efficacité dépend de sa densité électronique. L'anion est habituellement plus réactif qu'à l'état neutre. Par exemple, la substitution avec OH⁻ est plus rapide qu'avec H₂O. Pour une même charge, le moins électronégatif est plus efficace. CN⁻ > OH⁻ > NH₃ > H₂O</p>	<p>L'iode réagit plus rapidement que le brome qui lui réagit plus vite que le chlore... I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ Car la liaison C-I est + faible que C-Br ... <u>Enthalpie de liaison</u> C-I = 238 kJ mol⁻¹ C-Br = 276 kJ mol⁻¹ C-Cl = 338 kJ mol⁻¹</p>	<p>Les tertiaires réagissent plus vite que les secondaires qui eux réagissent plus vite que les primaires... Tertiaire > secondaire > primaire</p>

Donc, en plus de produire de l'alcool avec OH⁻ comme nucléophile, les halogénoalcanes peuvent réagir avec l'ammoniac pour former une amine primaire et l'ion cyanure (CN⁻) pour former des nitriles. Avec les halogénoalcanes primaires, le mécanisme est S_N2 dans les 2 cas.



Les amines primaires produites peuvent aussi être des nucléophiles et former ainsi des amines secondaires qui peuvent former des amines tertiaires qui elles peuvent former le sel quaternaire.

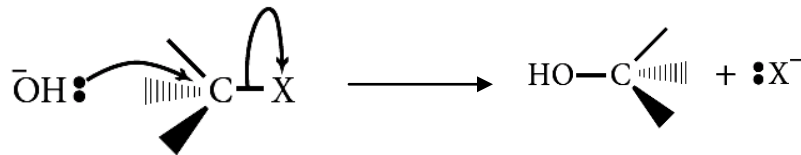
Cette réaction avec CN^- est très utile car elle permet d'ajouter un carbone à la chaîne. Le nitrile peut être converti en amines par réduction utilisant H_2 et un catalyseur, Ni.



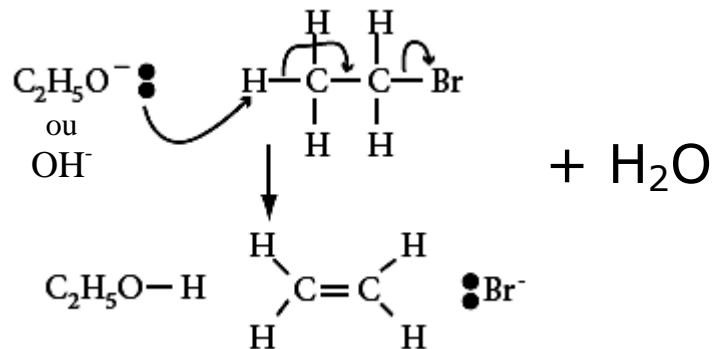
Élimination

Les réactions entre les halogénoalcane et l'ion hydroxyde (OH^-) sont des exemples démontrant qu'en changeant les conditions de la réaction, on peut avoir des différents produits à partir des mêmes réactifs.

Avec OH^- aqueux dilué et réchauffé, il y a une substitution nucléophile :

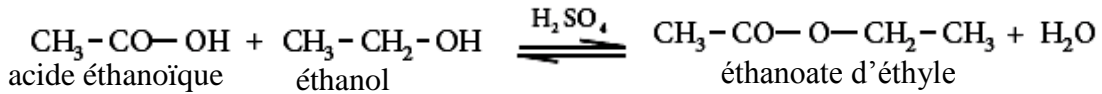


Cependant, si le OH^- vient d'une solution alcoolique chaude (ex. hydroxyde de sodium dissout dans l'éthanol) c'est une réaction d'élimination qui se produit et un alcène est formé.



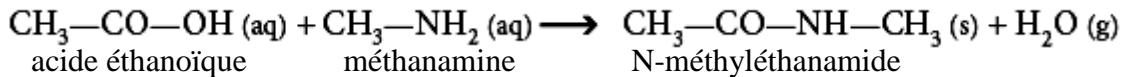
Condensation

C'est une réaction qui «condense» deux molécules en une grosse molécule et une petite (H₂O). La formation des esters (estérification) en est une importante.



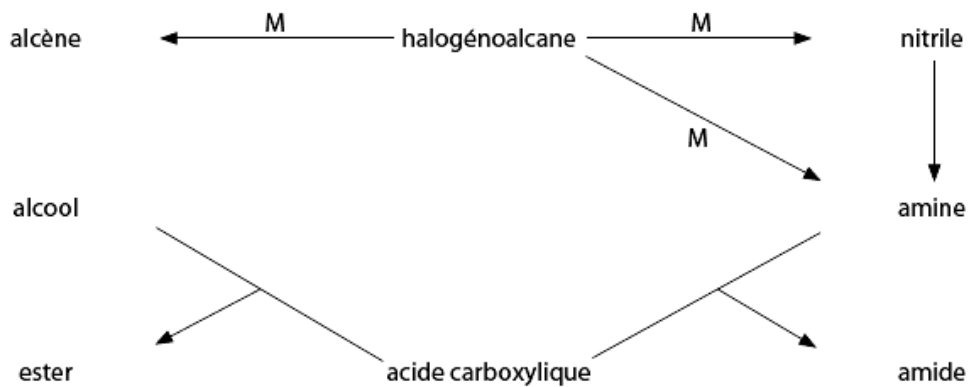
La plupart des esters ont une odeur agréable et distincte. Ils sont utilisés comme arômes naturel et artificiel en alimentation, comme solvant dans les parfums ...

Un autre exemple de condensation est la formation d'amide secondaire à partir d'un acide carboxylique et d'une amine primaire.



Cette réaction est importante dans les réactions biologique car les acides aminés contiennent un groupe amine et un groupe acide carboxylique et peuvent donc se condenser entre elles pour former des polyamides.

Le diagramme ci-dessous résume les types de composés et de réactions présentés dans ce thème.



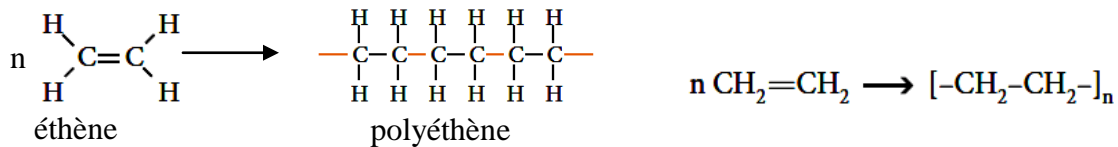
M = mécanisme requis

Polymères :

Un polymère est une grosse molécule à longue chaîne avec des unités répétitives nommées *monomère*.

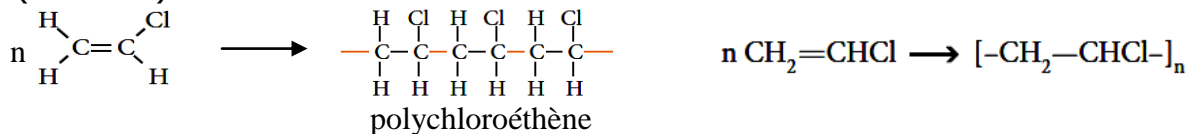
On a déjà vu que les alcènes peuvent produire de l'alcool par hydratation catalysée avec H_2SO_4 , et qu'ils font des réaction d'addition avec H_2 , les halogènes (Cl_2 , Br_2 , ...) les halogénure d'hydrogène (HCl , HBr , ...) et l'eau.

Sous l'effet de la chaleur et à haute pression, les alcènes peuvent réagir entre eux, une réaction d'addition répétée en chaîne pour former un polymère. Ce type de réaction est la **polymérisation par addition**. L'éthène est un exemple de monomère qui forme un polyéthène (ou polyéthylène) composé typiquement de 40 000 à 800 000 monomères.

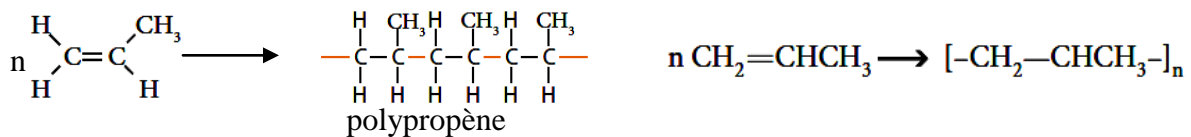


$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.

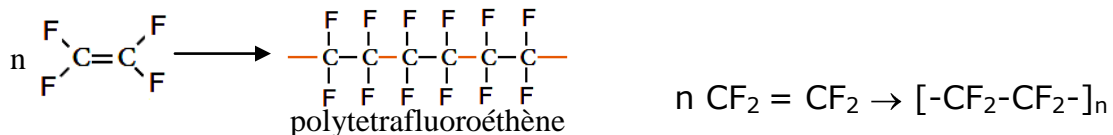
D'autres exemples de polymérisation par addition comprennent le polychloroéthène (PVC), le polypropylène et le polytetrafluoroéthène (TEFLON)



$[-\text{CH}_2 - \text{CHCl-}]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.



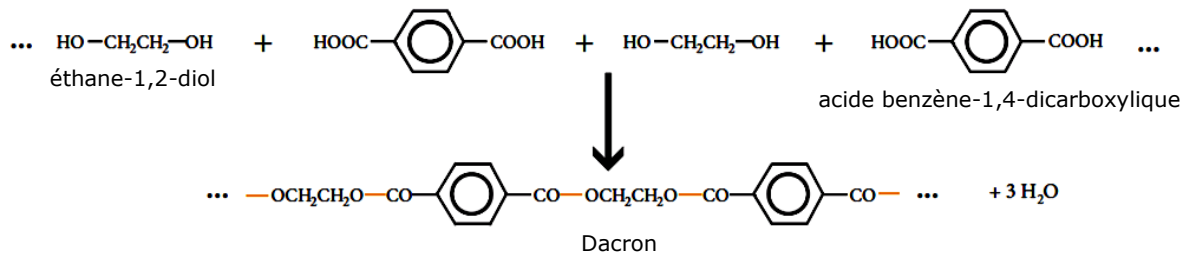
$[-\text{CH}_2 - \text{CHCH}_3-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.



$[-\text{CF}_2 - \text{CF}_2-]_n$ représente l'unité répétitive, le monomère.

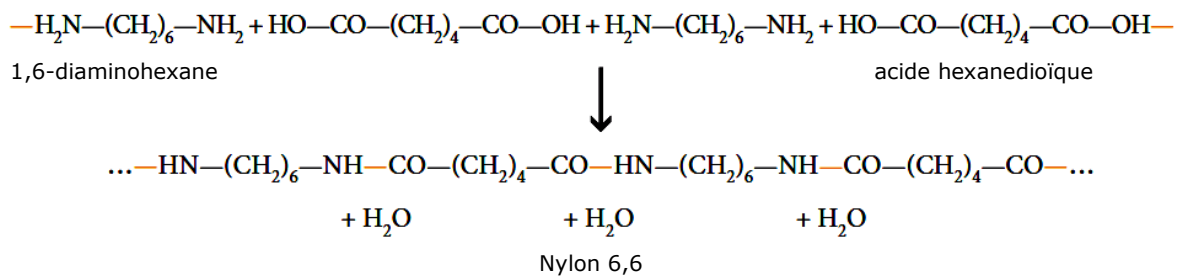
En plus des polymérisations par addition, il y a les **polymérisations par condensation**. Un rappel qu'une réaction de condensation «condense» 2 molécules pour en faire une grosse et «éliminer» une petite (H_2O , mais aussi HCl). Si chacune des 2 molécules qui réagissent ont 2 groupes fonctionnels, ils peuvent avoir une réaction de condensation, qui peut alors se répéter pour former des polymères. (polyester et polyamides)

Un exemple de polyester, le Dacron, est formé à partir de l'éthane-1,2-diol et de l'acide benzène-1,4-dicarboxylique.



$[-O-CH_2-CH_2-O-CO-\text{C}_6\text{H}_4-CO-]$ représente l'unité répétitive, le monomère.

Un exemple de polyamide, le nylon, est formé à partir du 1,6-diaminohexane et de l'acide hexanedioïque.



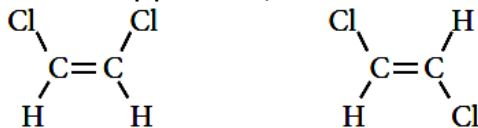
$[HN-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]$ représente l'unité répétitive, le monomère. C'est le nylon 6,6 car dans le monomère il y a 2 «sections» contenant chacune 6 atomes de carbone.

Isomères

On déjà vu les isomères structuraux, comme par exemple : le pentane et le 2-méthylbutane. Ils ont la même formule chimique mais leur structure est différente. Il y a aussi les **stéréoisomères** qui eux ont la même formule structurale mais un différent arrangement des atomes dans l'espace. Les *cis*- et les *trans*- (isomère géométrique) et le butan-2-ol (isomère optique) en sont des exemples.

Isomère géométrique

Il y a des isomères géométriques lorsque la rotation autour d'une liaison est impossible. L'exemple classique est les alcènes asymétriques dont la rotation autour de la liaison double est impossible à cause de la liaison π (pi) qui a une densité électronique au-dessus et en dessous de la liaison σ (sigma), il faudrait briser la liaison pour qu'il y ait rotation. Il y a des isomères *cis-trans* si les pour chaque carbone de la liaison double, les 2 «ramifications» sont différentes l'une de l'autre. Si la plus longue «ramification» de chaque carbone est du même côté, c'est un *cis* et si elles sont opposées, c'est un *trans*.



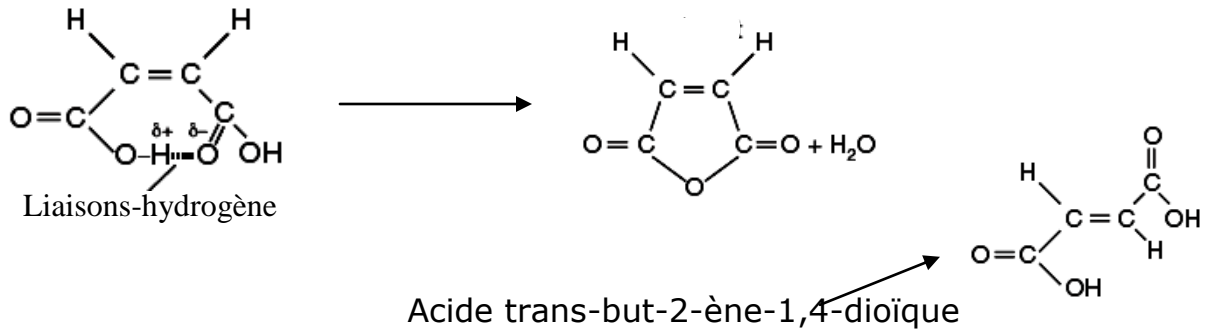
Cis-1,2-dichloroéthène

Trans-1,2-dichloroéthène

Les propriétés des isomères géométriques ont tendance à être similaires mais leurs propriétés physiques sont différentes. Par exemple, le point d'ébullition du *cis*-1,2-dichloroéthène est de 60,3°C alors que celui du *trans*-1,2-dichloroéthène est de 47,5°C. Pourquoi?

Il arrive aussi parfois que même les propriétés chimiques soient différentes. Cela arrive lorsque la position des «ramifications» fait en sorte qu'elles ont une interaction entre elles ou non. Par exemple, les acides *cis*- et *trans*-but-2-ène-1,4-dioïque. Pour le *cis*, les groupes acide carboxylique sont près l'un de l'autre et ont une liaison hydrogène entre elles et lorsque chauffé, la liaison hydrogène sera brisée et l'acide cyclique anhydre et de l'eau seront formés. Pour le *trans*, les groupes acide carboxylique sont trop éloignés pour cette interaction, cependant les molécules *trans* vont être plus fortement attirées les unes aux autres car elles auront 2 «endroits» où faire des liaisons-hydrogène et dipôle-dipôle.

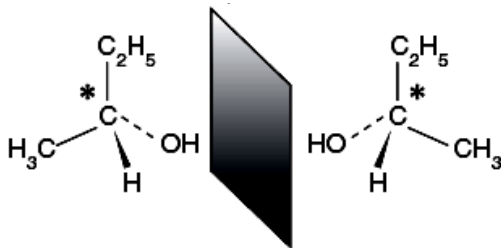
Acide cis-but-2-ène-1,4-dioïque Acide cis-but-2-ène-1,4-dioïque anhydre



Isomère optique :

Lorsqu'un composé contient un C lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différent on dit qu'il possède un C asymétrique ou chiral. Ces composés existent sous 2 formes d'isomères optiques (ou énantiomères) qui sont l'image miroir un de l'autre. Les 2 énantiomères provoquent une rotation du plan de polarisation de la lumière polarisée dans des sens opposés.

Ex. acides aminés, butanol, acide lactique : acide 2-hydroxypropanoïque.



Butan-2-ol

* : carbone chiral ou asymétrique