

CHM 2520
Chimie organique II

Révision:
substitutions nucléophiles,
éliminations et spectroscopie

Université d'Ottawa | University of Ottawa



uOttawa
L'Université canadienne
Canada's university



www.uOttawa.ca

Concepts de base

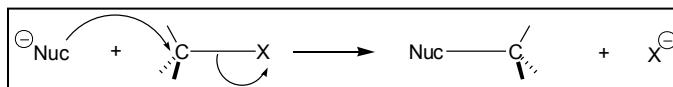
- certains concepts du début de la session (en incluant la révision) se voient tout au long du programme
- MAIS, les questions de l'examen final seront concentrés sur la matière depuis l'examen de mi-session

Substitutions nucléophiles

- mots clés : nucléophile, substrat, groupe partant
- réactions S_N1 et S_N2 : mécanismes, cinétique, stéréosélectivité

Réactions S_N2

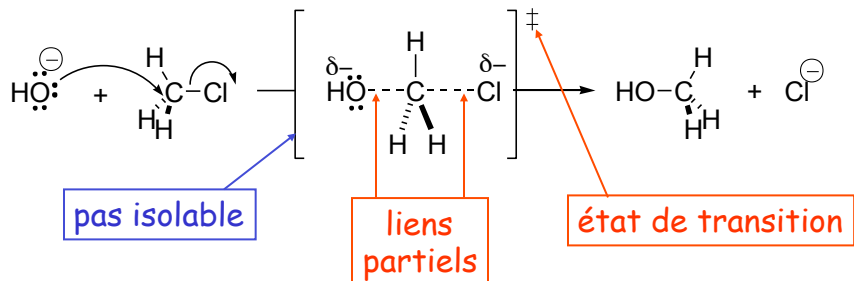
- réaction à une étape (mécanisme concerté)
- réaction bimoléculaire
 - loi de vitesse contient $[Nuc]$
- inversion de configuration du produit
 - attaque par l'arrière



Complexe activé

- complexe éphémère à l'état de transition de la réaction
 - liens partiellement formés.
 - liens partiellement brisés.

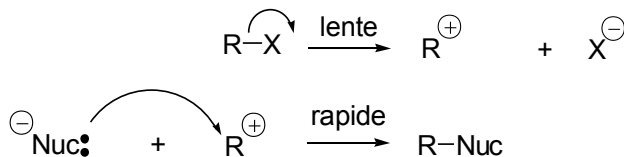
très instable; 10^{-12} s



5

Réactions S_N1

- réaction à deux étapes (mécanisme séquentiel)
 - étape lente : départ du groupe partant
 - étape rapide : attaque nucléophile
- réaction unimoléculaire
 - loi de vitesse ne contient pas [Nuc]
- racémisation du produit
 - carbocation intermédiaire plan



Théorie de l'état de transition

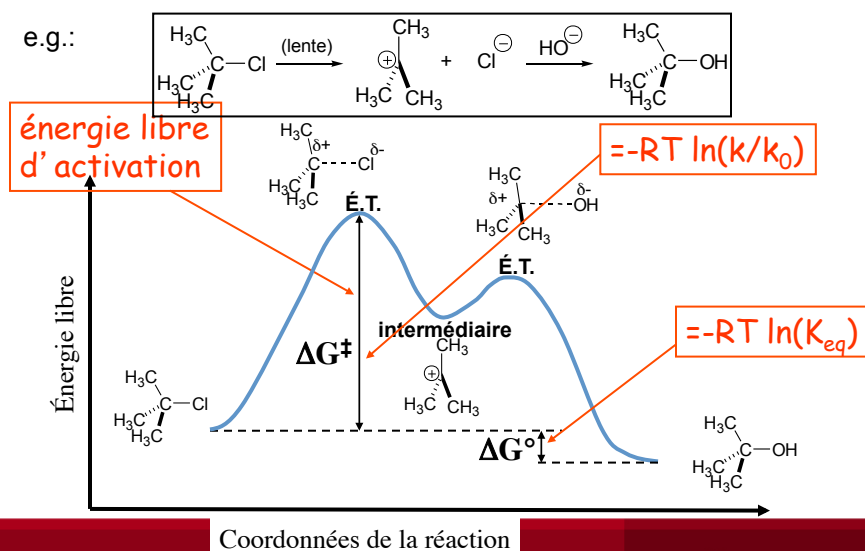
- la vitesse réactionnelle est limitée par l'étape limitante
- barrière d'activation : énergie libre nécessaire pour franchir l'état de transition de l'étape limitante à partir de l'état fondamental

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

- réactions sont plus rapides à plus hautes températures

Diagrammes d'énergie

- e.g.:



Stabilité relative des carbocations

- $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
 - les groupes alkyles sont électrodonneurs
 - états de transition menant aux carbocations ressemblent aux carbocations (postulat de Hammond) et suivent le même ordre relatif de stabilité

Résumé des réactions S_N1 et S_N2

- Voir S&F Tableau 6.6 (p. 233):

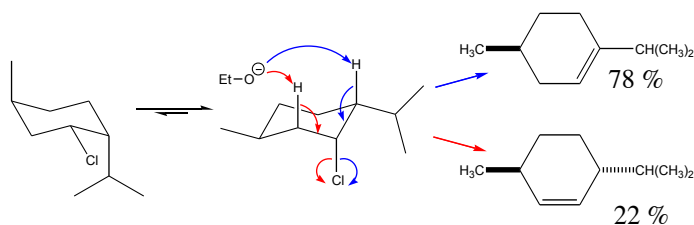
Facteur	S_N1	S_N2
Substrat	3° (carbocation stable)	$Me > 1^\circ > 2^\circ$ (peu encombré)
Nucléophile	base faible, neutre (aussi solvant)	base forte, haute concentration
Solvant	protique polaire (alcools, eau)	aprotique polaire (DMF, DMSO, etc)
Groupe partant	$I > Br > Cl$ pour S_N1 et S_N2 (les bases plus faibles)	

Éliminations

- mots clés : base, substrat, alcène, groupe partant, Zaitsev, Hoffman
- réactions E1, E2 et E1bc: mécanismes, cinétique, régiosélectivité, stéréosélectivité

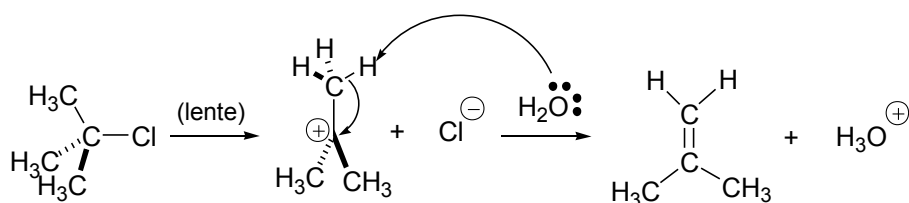
Réactions E2

- réaction d'élimination à une étape (mécanisme concerté)
- réaction bimoléculaire
 - loi de vitesse contient [base]
- régiosélectivité : normalement règle de Zaitsev (alcène plus substitué)
 - peut suivre la règle de Hoffman si la base ET le substrat sont encombrés
- stéréosélectivité : élimination *anti-périplanaire*



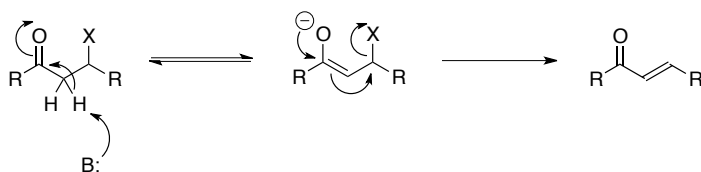
Réactions E1

- réaction d'élimination à deux étapes (mécanisme séquentiel)
 - étape lente : départ du groupe partant
 - étape rapide : perte du proton (formation de C=C)
- réaction unimoléculaire
 - loi de vitesse ne contient pas [base]
- régiosélectivité : règle de Zaitsev (alcène plus substitué)
 - e.g. :








Réactions E1bc

- réaction d'élimination à deux étapes (mécanisme séquentiel)
 - étape rapide: perte du proton
 - étape lente: départ du groupe partant (formation de C=C)
- réaction bimoléculaire (unimoléculaire à partir de la base conjuguée)
 - loi de vitesse contient [base]
- régiosélectivité : règle de Zaitsev (alcène plus substitué)



Résumé : S_N1, S_N2, E1, E2, E1bc

	Mauvais Nuc (H ₂ O, ROH, etc)	Nuc peu basique (I ⁻ , RS ⁻ , N ₃ ⁻ , etc)	Nuc très basique non-encombré (EtO ⁻ , etc)	Nuc très basique encombré (t-BuO ⁻ , etc)
méthyle H ₃ C-X	-	S _N 2	S _N 2	S _N 2
1° non-encombré 	-	S _N 2	S _N 2	E2
1° encombré 	-	S _N 2	E2	E2
2° 	S _N 1, E1 (lente)	S _N 2	E2	E2
3° 	E1 ou S _N 1	S _N 1, E1	E2	E2
en β d'un C=O 	E1bc	E1bc	E1bc	E1bc

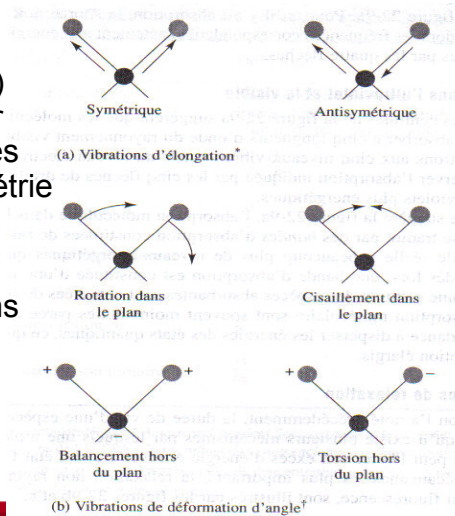
Spectroscopie

- mots clés : unités d'insaturation, IR, RMN
 - IR : identification de groupements fonctionnels
 - RMN : resonance, equivalence, déplacement chimique, couplage, fragmentation, détermination de structure

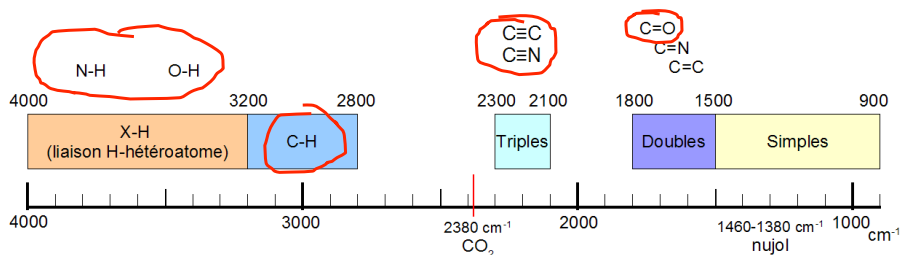
Spectroscopie infrarouge (IR)

- l'énergie du rayonnement infrarouge ($\lambda=0.78\text{-}300\ \mu\text{m}$) est insuffisante pour exciter des transitions électroniques (telle qu'en spectrophotométrie d'absorption UV-vis).
- ce sont plutôt des transitions vibrationnelles qui sont induites.

(D'après Skoog, West & Holler, *Chimie analytique*, 7è éd. De Boeck, 1997)



Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques



$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

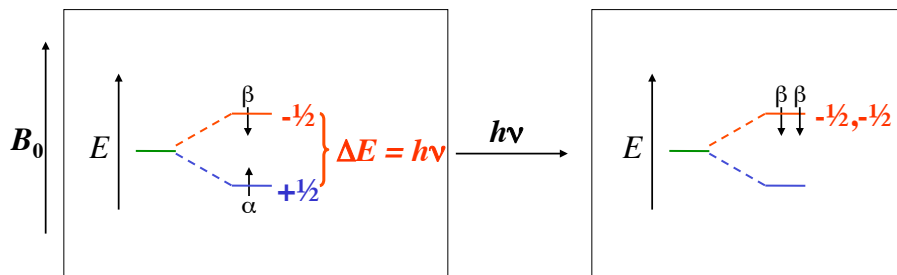
$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Théorie de la RMN

- phénomène de résonance de noyau
 - fréquence radio qui fait basculer l'état de spin de protons dans un champ magnétique effectif
- équivalence chimique des noyaux
 - interconversion conformationnelle rapide
 - symétrie (axe ou plan)
- fréquences de résonance ($\Delta\nu$) ou déplacements chimiques (δ)
 - valeurs approximatives de δ
 - blindage et déblindage
 - effet de densité électronique et d'anisotropie magnétique
- fragmentation des signaux
 - règle N+1, pour voisins non-équivalents

La résonance

- les noyaux de spin α peuvent absorber de l'énergie et subir une inversion de spin (en β)
- l'énergie de cette résonance ($\alpha \rightarrow \beta$) a des fréquences radio pour B_0 de 0,1 - 10 T



Équivalence chimique

- voir S&F 9.7
- les noyaux qui sont **chimiquement équivalents** (grâce à la symétrie moléculaire et/ou l'interconversion conformationnelle) présentent un seul signal au même déplacement chimique (δ)
 - exemples typiques:
 - benzène (C_6H_6): 6 H équivalents \rightarrow 1 signal
 - groupement méthyle (CH_3): 3 H équivalents \rightarrow 1 signal
 - groupement méthylène (CH_2): 2 H équivalents \rightarrow 1 signal

Fréquences de résonance

- voir S&F 9.3
- détectées par les spectromètres à RMN
- diffèrent *faiblement* selon l'environnement magnétique des noyaux dans une molécule
 - $\Delta\nu$ (en Hz) $\propto \sim 10^{-6} \times B_0$
- permettent de distinguer entre les noyaux ayant des environnements magnétiques différents
 - déplacements chimiques, δ (ppm du champ)
 - moyennées par des changements de conformation, qui sont rapides par rapport à l'échelle de temps d'inversion de spin

Tableau des valeurs δ de ^1H

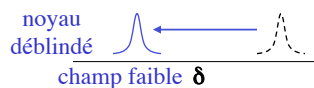
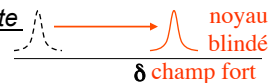
- en tenant compte des effets précédents on peut donner des valeurs *approximatives* de δ pour certains groupes fonctionnels :

Type d'hydrogène	δ (ppm)	Type d'hydrogène	δ (ppm)
$\text{R}-\text{CH}_3$	0,8-1,0	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{F}$	4,3-4,4
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$	1,2-1,4	$\text{R}-\text{CHO}_2$	5,8-5,9
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$	1,4-1,7	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,7-3,1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$	1,6-1,9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6-5,0
$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$	2,2-2,5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$	5,2-5,7
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{R} \end{array}$	2,1-2,6	$\text{Ar}-\text{H}$	6,0-9,5
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$	2,1-3,0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	9,5-9,9
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{OR}$	3,3-3,9	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	10-13
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{I}$	3,1-3,3	$\text{R}-\text{OH}$	0,5-5,5
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Br}$	3,2-3,6	$\text{R}-\text{NH}_2$	0,5-5,5
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	3,4-3,8	$\text{Ar}-\text{OH}$	4-8

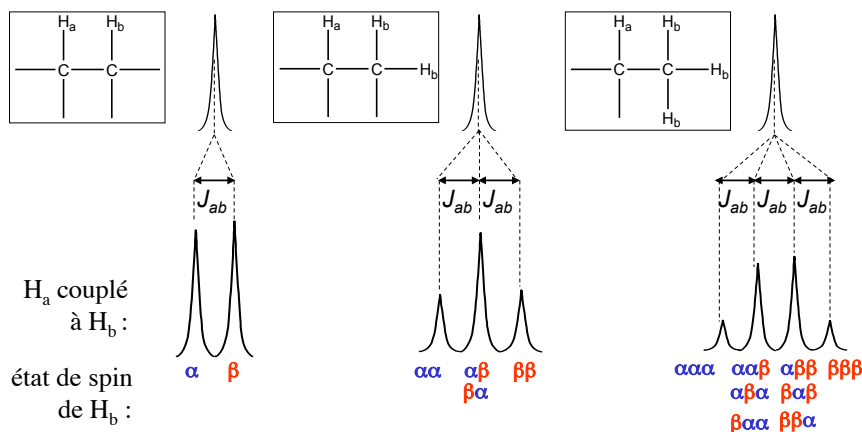


Blindage et déblindage

- les variations de la **densité électronique** autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe
- blindage** :
 - *diminution* du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une *haute densité électronique locale*
 - nécessite un *champ externe plus fort*; ou une *plus haute fréquence de résonance*
- déblindage** :
 - *augmentation* du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une *basse densité électronique locale*
 - nécessite un *champ externe plus faible*; ou une *plus basse fréquence de résonance*




Multiplicité d'un signal



règle $N + 1$: si un noyau a N voisins, son signal sera divisé en $N+1$ pics

Patrons de multiplicité

- certains groupements alkyles présentent des patrons de multiplicité distinctifs:

Groupe	Abbrév.	Formulaire dév.	Signaux
éthyle	Et	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	q (2H) + t (3H)
propyle	Pr	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	t (2H) + sex (2H) + t (3H)
isopropyle	iPr	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	sept (1H) + d (6H)
<i>tert</i> -butyle	<i>t</i> -Bu	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	s (9H)

Analyse des spectres de RMN

1) intégration/déplacement chimique (δ)/multiplicité

- nombre de protons équivalents
- blindé/déblindé
- nombre de protons voisins

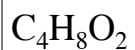
2) relier les signaux

- groupements alkyles \rightarrow fragments moléculaire
- “morceaux de casse-tête”

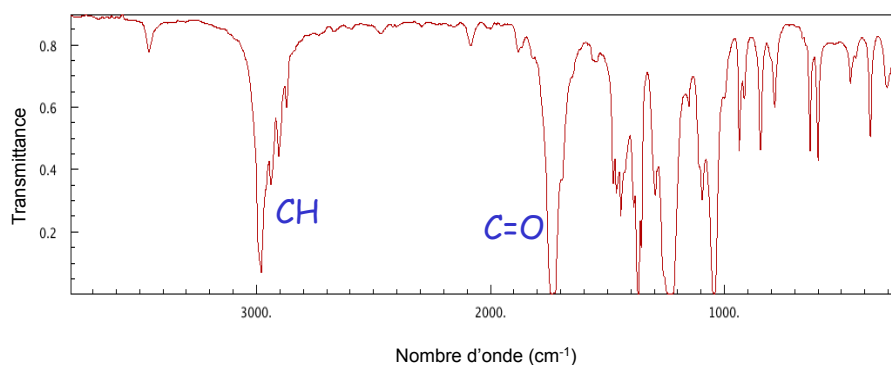
3) connecter les fragments

- rassembler la “casse-tête”

Exercice de révision #1: spectre IR

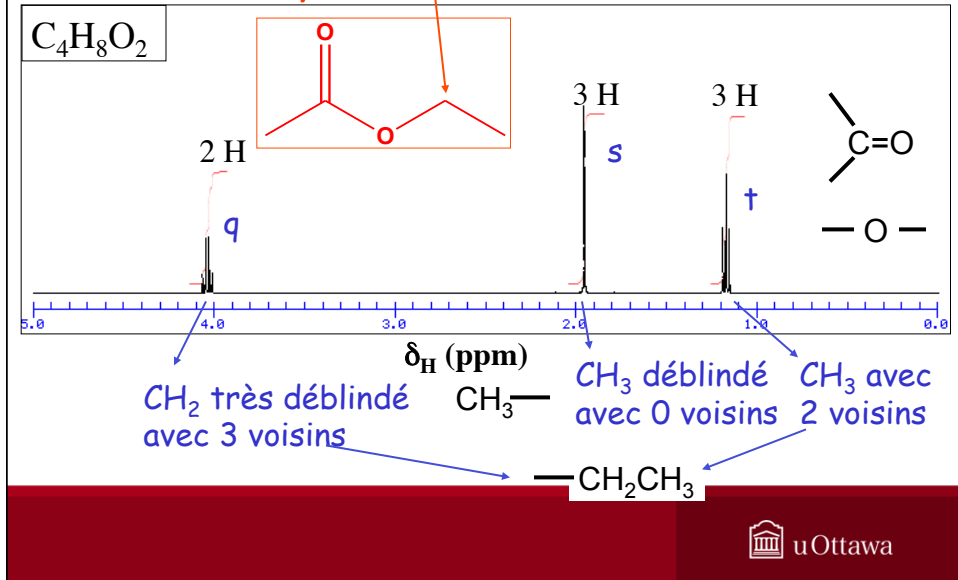


1 insat.

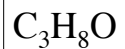


Exercice de révision #1: spectre RMN

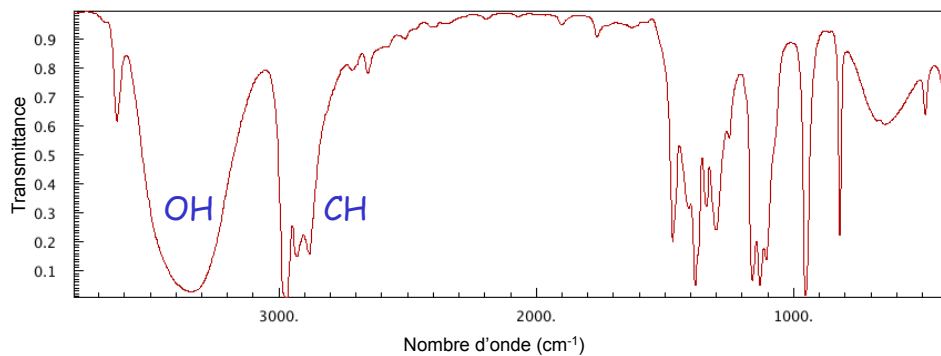
plus déblindé !



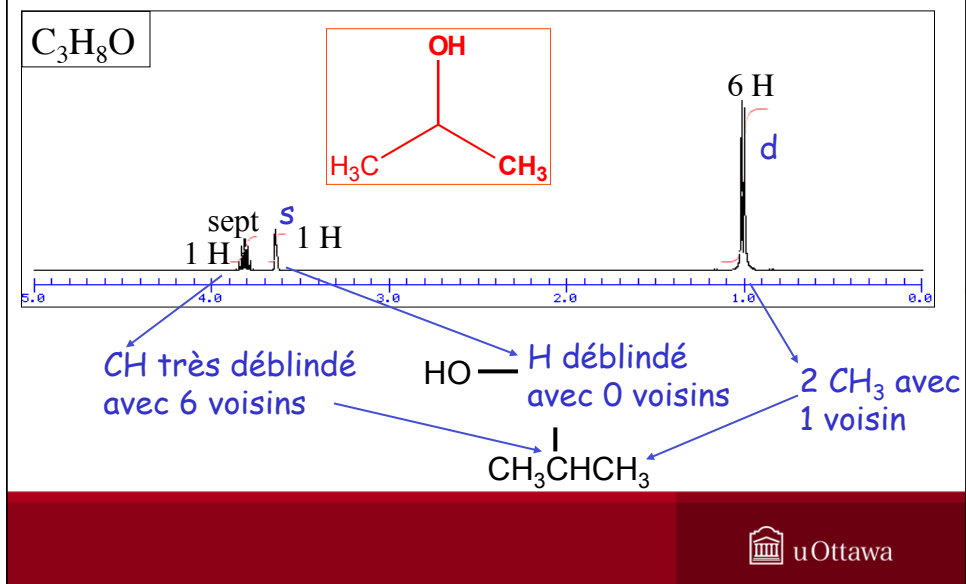
Exercice de révision #2: spectre IR



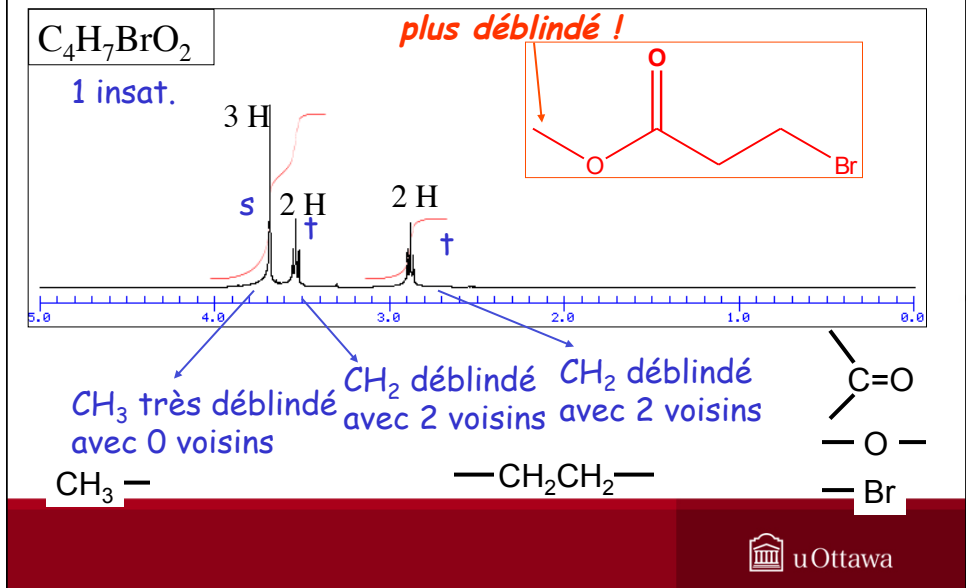
0 insat.



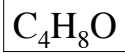
Exercice de révision #2: spectre RMN



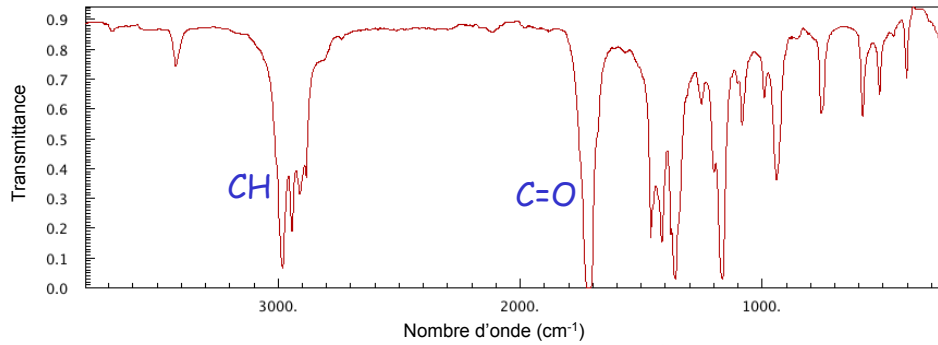
Exercice de révision #3: spectre RMN



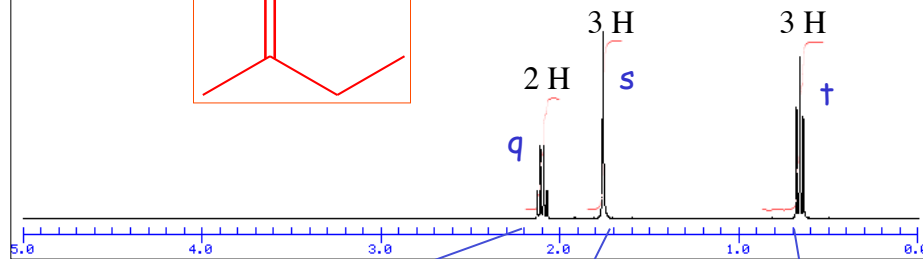
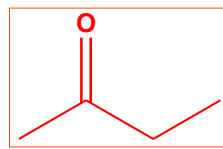
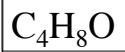
Exercice de révision #4: spectre IR



1 insat.



Exercice de révision #4: spectre RMN



CH₂ déblindé avec 3 voisins



CH₃ déblindé avec 0 voisins

CH₃ avec 2 voisins

