

CHM 2520

Chimie organique II

Révision

Université d'Ottawa | University of Ottawa



uOttawa
L'Université canadienne
Canada's university



www.uOttawa.ca

Structures de Lewis

- Gilbert Lewis a proposé *la règle de l'octet*:
 - les molécules stables ont _____ sur la couche de valence
 - les atomes forment des liaisons pour adopter cette configuration électronique stable
 - liaisons ioniques ou liaisons covalentes
- Structures de Lewis :
 - basées sur la stabilité des _____.
 - montrent tous les électrons dans la couche de valence de chaque atome

Exemple d'une structure de Lewis

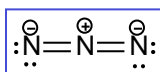
- e.g. : l'anion azidure, N_3^-
 - comptez le nombre d'électrons
 - $(3 \times 5 \text{ par N}) + 1 \text{ pour la charge} = 16 \text{ é}$
 - reliez chaque atome par un doublet



- placez les électrons qui restent



- calculez la charge formelle



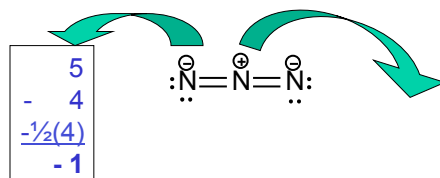
3



Charge formelle

- la charge de chaque atome

$$\begin{aligned} \text{Charge formelle} = & (\text{nombre d'électrons de valence}) \\ & - (\text{nombre d'électrons non-liants}) \\ & - \frac{1}{2}(\text{nombre d'électrons liants}) \end{aligned}$$

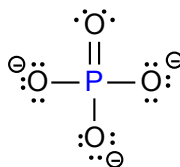


4



Exceptions à la règle de l'octet

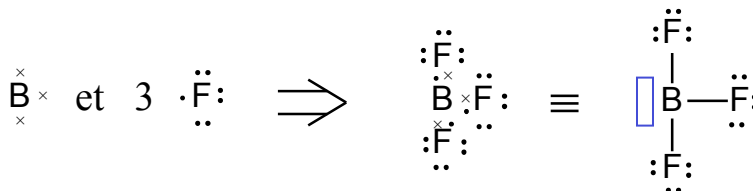
- la règle de l'octet ne s'applique qu'aux éléments de la deuxième période du tableau périodique (C, N, O, etc.)
 - 1 orbitale $2s$ + 3 orbitales $2p$ = 8 électrons
- les éléments possédant aussi des orbitales d peuvent contenir plus de 8 électrons dans leur couche de valence
 - e.g.: phosphate, PO_4^{3-}



5

Molécules à couche incomplète

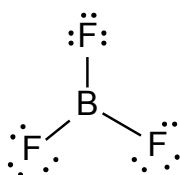
- où il n'y a pas assez d'électrons pour avoir un octet complet pour chaque atome
 - e.g.: BF_3



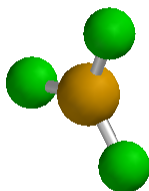
6

Trifluorure de bore (BF_3)

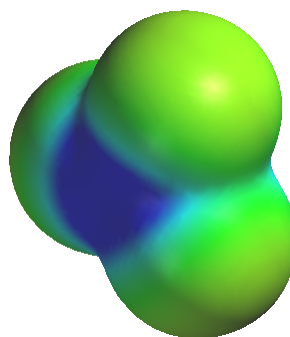
- possède un octet _____.



structure
de Lewis



boules et tiges



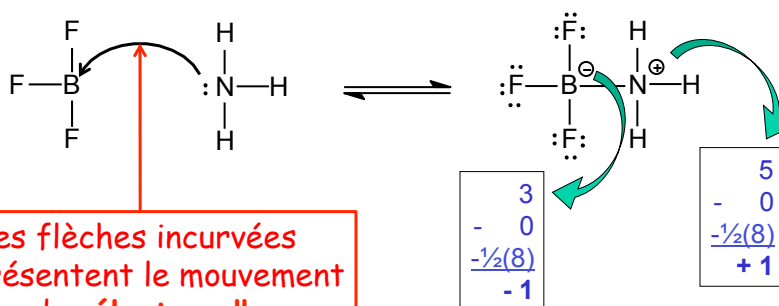
densité électronique

7



Réaction acide-base de Lewis

- partage d'une paire d'électrons



8



La résonance

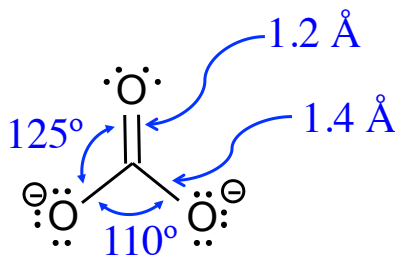
- concept développé par Linus Pauling pour expliquer les structures qui ne peuvent pas être expliquées par les simples structures de Lewis

9

 uOttawa

Structures de résonance : CO_3^{2-}

- structure de Lewis :

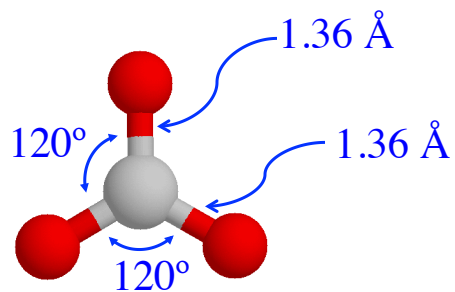


10

 uOttawa

Structures de résonance : CO_3^{2-}

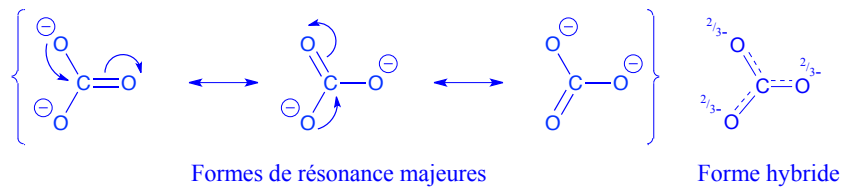
- structure *réelle* :



11

Hybride de résonance : CO_3^{2-}

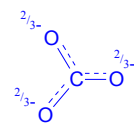
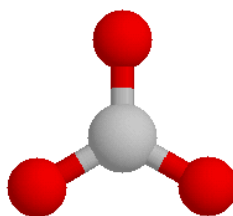
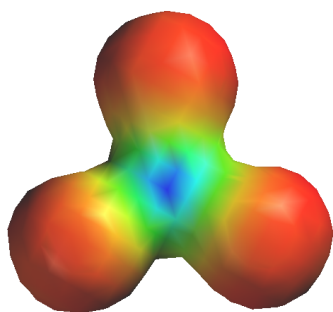
- la structure réelle correspond à un _____ de résonance de trois formes



12

Hybride de résonance : CO_3^{2-}

- structure réelle correspond à un _____ de résonance de trois formes

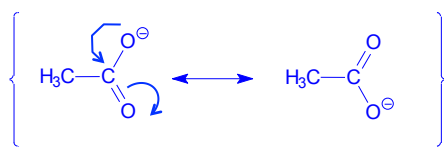


Forme hybride

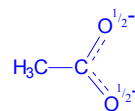
13

uOttawa

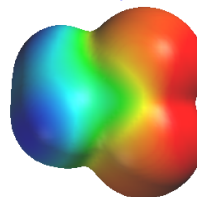
Structures de résonance : CH_3CO_2^-



Formes de résonance majeures



Forme hybride



14

uOttawa

Règles des formes de résonance

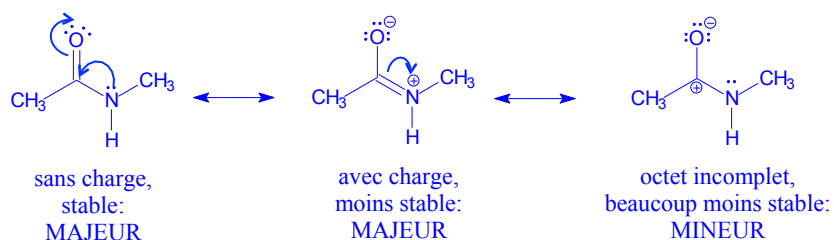
- même connectivité
- noyaux ne changent pas de place
- les _____ et les électrons dans les _____ se délocalisent
- majeur vs mineur : importance *relative*
 - **octet incomplet**
 - séparation de charge
 - électronégativité

15



Formes *majeures* et *mineures*

- en comparaison avec les autres formes
 - e.g. : *N*-méthylacétamide, $\text{CH}_3\text{NHCOCH}_3$

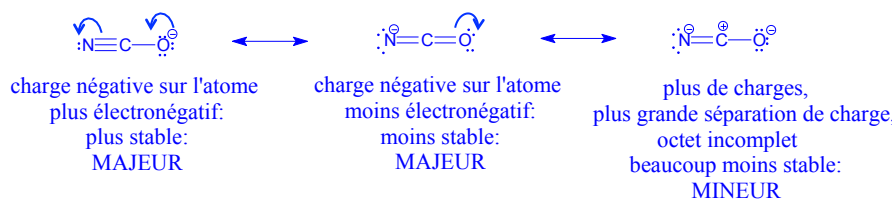


16



Formes majeures et mineures

- en comparaison avec les autres formes
 - e.g. : isocyanate



17



Mécanique quantique

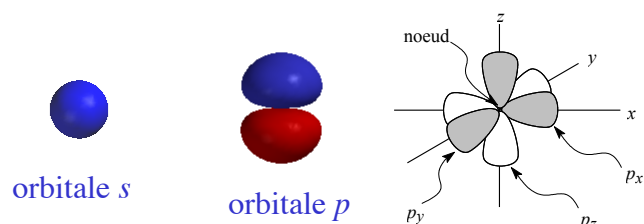
- de Broglie: le mouvement des électrons peut être décrit par des équations mathématiques (*équation d'ondes*)
- Schrödinger: ce mouvement est relié à une série de niveaux d'énergie (*solutions de l'équation d'ondes*)
- Heisenberg et Born: la position exacte d'un électron ne peut pas être déterminée (*région de probabilité*)

18



Orbitales atomiques

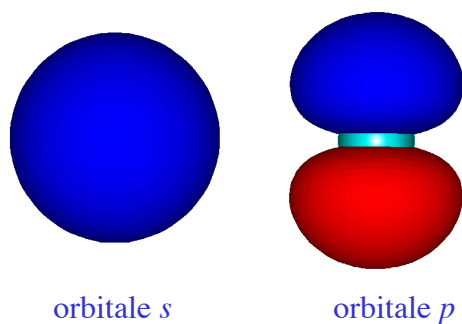
- les régions d'espace autour du noyau où il est *probable* de trouver l'électron
- solutions* _____ de l'équation d'ondes



19

Densité électronique des orbitales

- les électrons dans les orbitales *s* sont plus près du noyau que ceux dans les orbitales *p*
 - et donc *plus* _____ *en énergie*



20

Règles électroniques

- Principe aufbau: les orbitales de **basse énergie** sont remplies en premier
- Principe d'exclusion de Pauli: deux électrons dans la même orbitale doivent avoir des **signes opposés** ($\uparrow\downarrow$)
- Règle de Hund: lorsque des orbitales d'égales énergie sont disponibles, **chacune doit recevoir un électron avant qu'une n'en reçoive deux**

21



uOttawa

Orbitales moléculaires

- tiennent compte du mouvement des électrons dans une orbitale atomique
- formées lors de la combinaison des orbitales atomiques
- le nombre d'orbitales moléculaires créées est égale au nombre d'orbitales atomiques qui se sont combinés

22



uOttawa

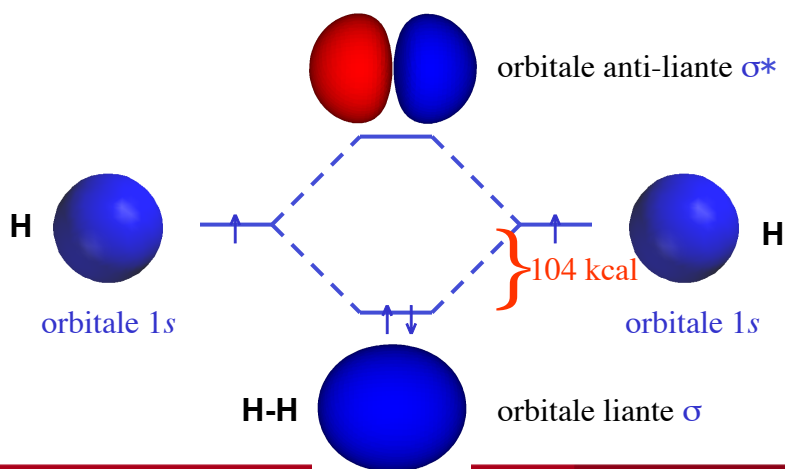
Combinaison des orbitales atomiques

- recouvrement _____ donne des orbitales *liantes* (plus basses en énergie)
 - occupent l'espace entre les noyaux
- recouvrement _____ donne des orbitales *anti-liantes* (plus hautes en énergie)
 - n'occupent pas l'espace entre les noyaux

23

 uOttawa

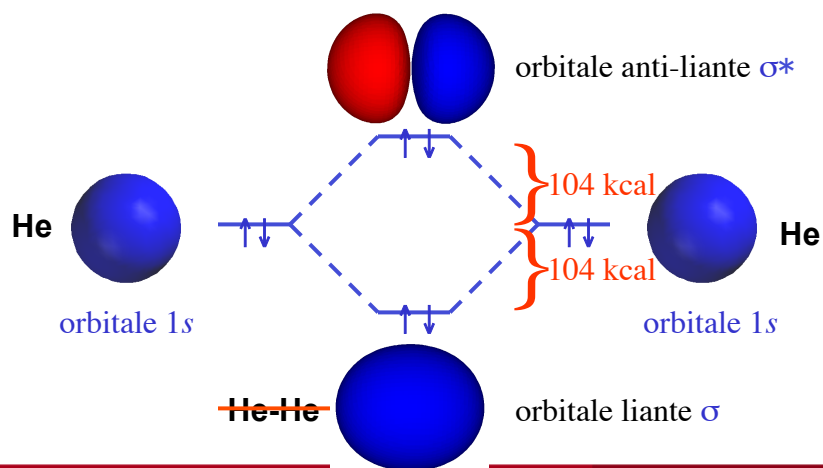
Lien σ entre deux orbitales s : H_2



24

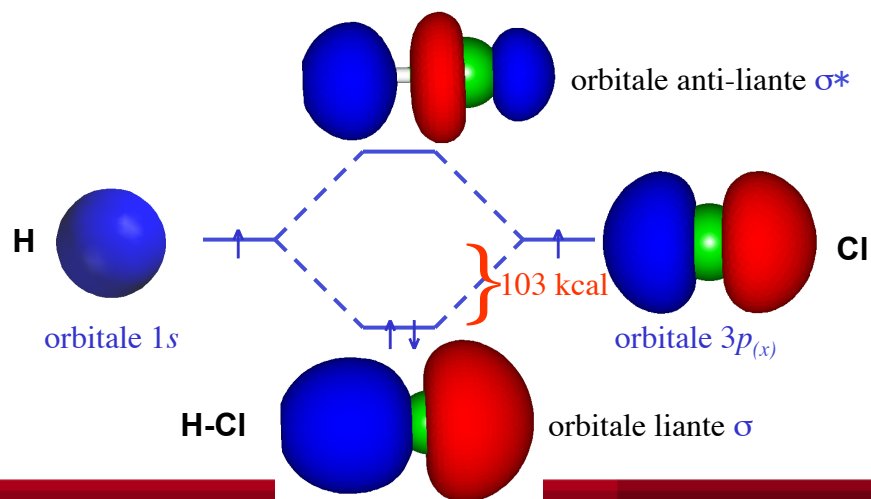
 uOttawa

Lien σ entre deux orbitales s : He_2



25

Lien σ entre des orbitales s et p : HCl



26

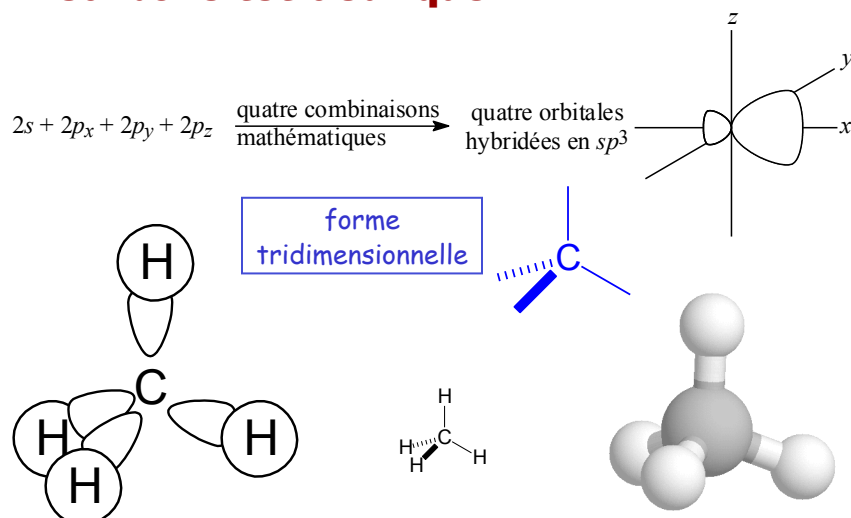
Orbitales hybrides : sp^3

- configuration électronique du carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$) implique que seulement trois orbitales atomiques peuvent former des liens
- *MAIS* on sait que le carbone est tétravalent
- l'hybridation des orbitales 2s et 2p (3) donne **4 orbitales hybrides sp^3** .

27



Carbone tétraédrique

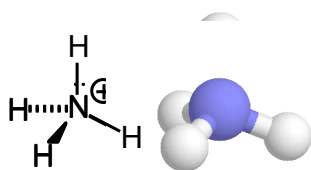


28

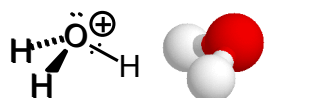


Composés des atomes sp^3

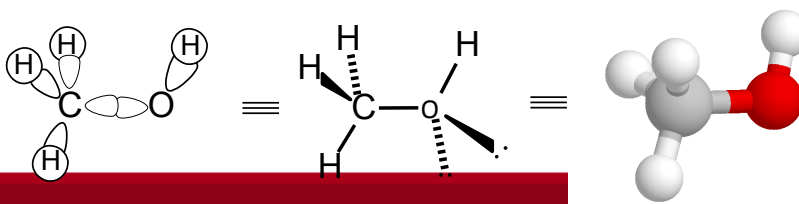
- considérons C, N, et O entre autres



Ammoniac



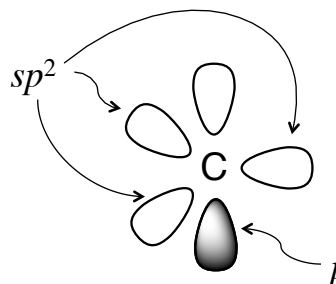
Hydronium



29

Orbitales hybrides : sp^2

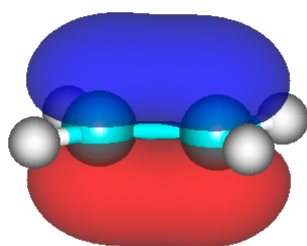
- la combinaison mathématique de :
1 orbitale s + 2 orbitales p donne :
3 orbitales hybrides sp^2 équivalents
- la géométrie sp^2 est trigonale
- il reste encore aussi une orbitale p pour former une liaison



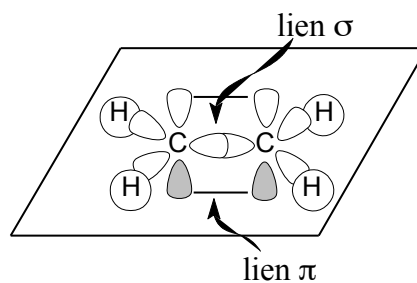
30

Composés des atomes sp^2

- l'hybridation sp^2 conduit à la formation d'un lien double
- e.g. éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



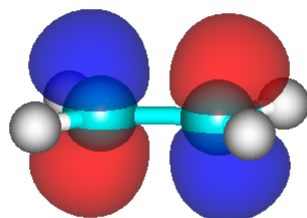
orbitale moléculaire π



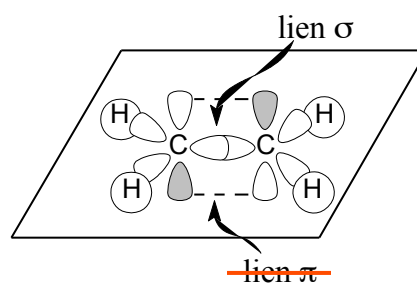
31

Composés des atomes sp^2

- l'hybridation sp^2 conduit à la formation d'un lien double
- e.g. éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



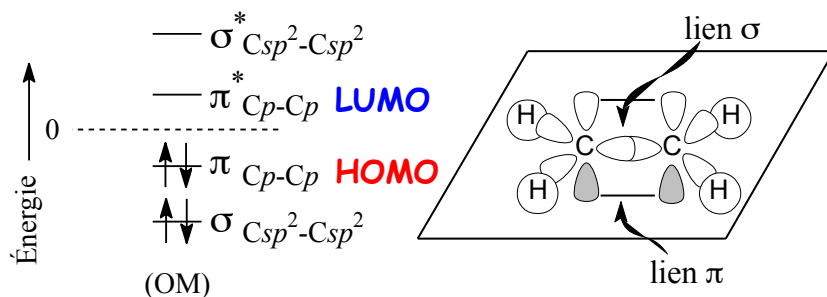
orbitale moléculaire π^*



32

Orbitales moléculaires : éthylène

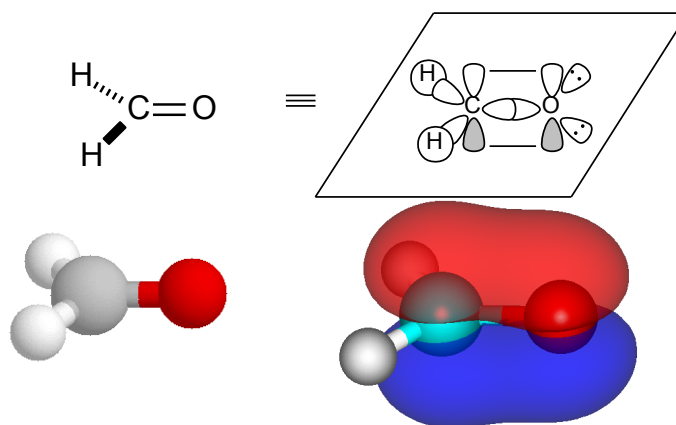
- les orbitales atomiques (OA) de plus basse énergie forment des orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie
- e.g. les liens C-C d'éthylène, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$:



33

Composés des atomes sp^2

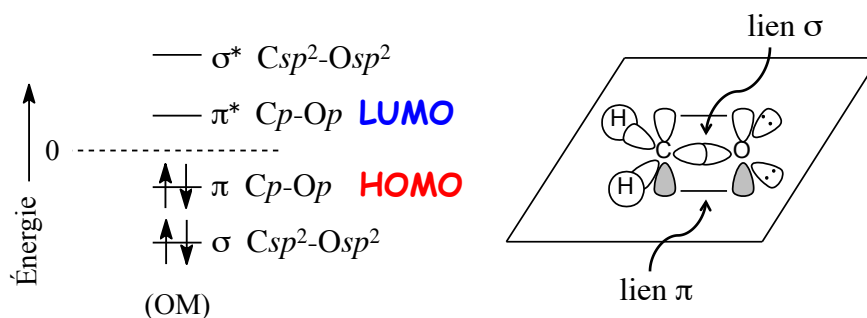
- e.g. formaldéhyde, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$



34

Orbitales moléculaires : formaldéhyde

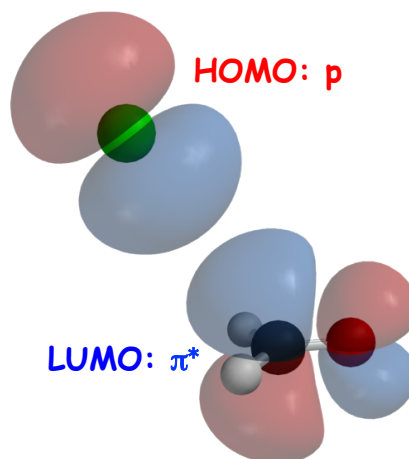
- les orbitales atomiques (OA) de plus basse énergie forment des orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie
- e.g. les liens C-O de formaldéhyde, $\text{CH}_2=\text{O}$:



35

Attaque nucléophile sur un carbonyle


- quand un nucléophile attaque un carbonyle, sa paire d'électrons de plus _____ énergie est ajoutée à une orbitale vide, de plus _____ énergie : la _____.
- la géométrie de cette orbitale détermine la trajectoire de l'approche du nucléophile
 - l'angle 'Bürgi-Dunitz' pour l'attaque sur un carbonyle est de _____.



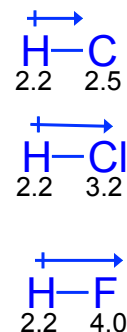
36

Électronégativité

- tendance relative d'un élément à attirer les électrons partagés d'une liaison covalente
- influence le degré de polarisation d'une liaison



1	2	13	14	15	16	17
H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 2.0	C 2.6	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8					Se 2.6	Br 3.0
						I 2.7

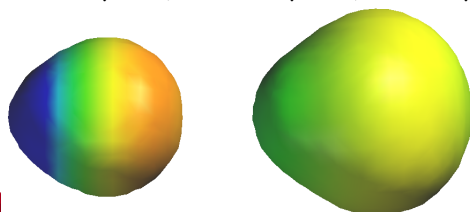
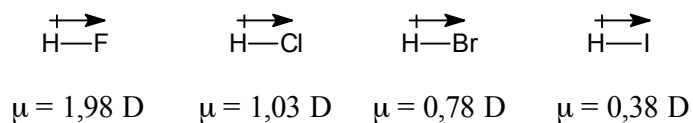
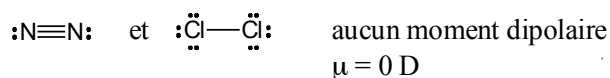


37

 uOttawa

Moments dipolaires

- moments diatomiques

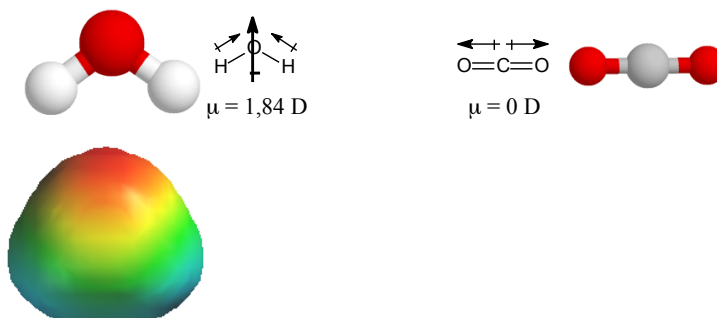


38

 uOttawa

Moments dipolaires

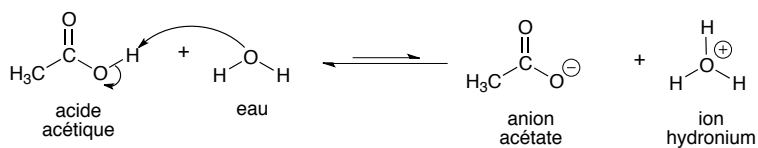
- moments dipolaires moléculaires
- somme vectorielle de tous les moments dipolaires de tous les liens



39

Acides et bases de Brønsted-Lowry

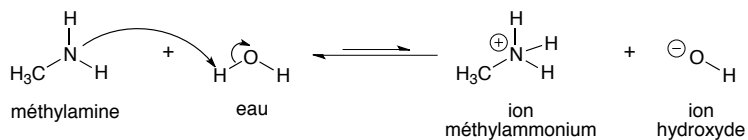
- participent au *transfert d'un proton*
 - acide = donneur de proton
 - base = accepteur de proton



40

Acides et bases de Brønsted-Lowry

- participent au *transfert d'un proton*
 - acide = donneur de proton
 - base = accepteur de proton

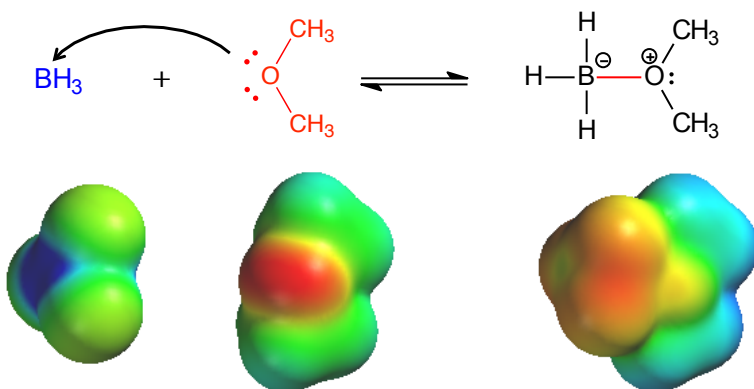


41

uOttawa

Acides et bases de Lewis

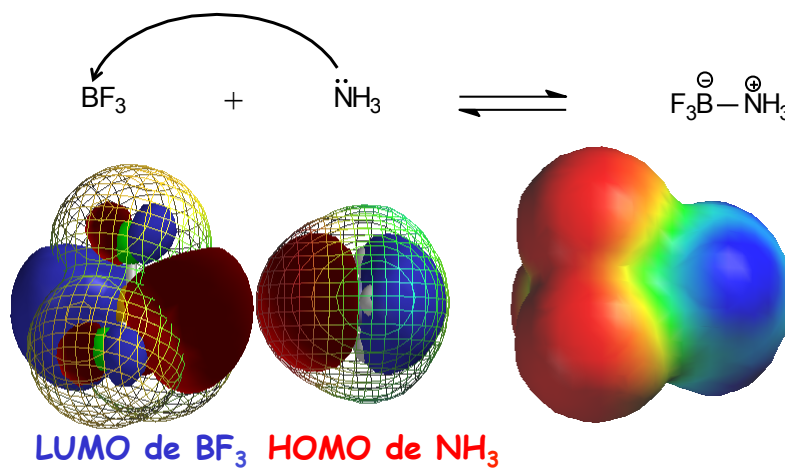
- participent au *partage d'une paire d'électrons*
 - acide = _____ de paire d'électrons
 - base = _____ de paire d'électrons



42

uOttawa

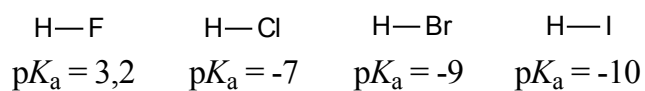
Réaction acide-base de Lewis



43

Structure et acidité

- plus la liaison X-H est faible,
plus l'acide est _____.
- plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus
l'acidité _____.



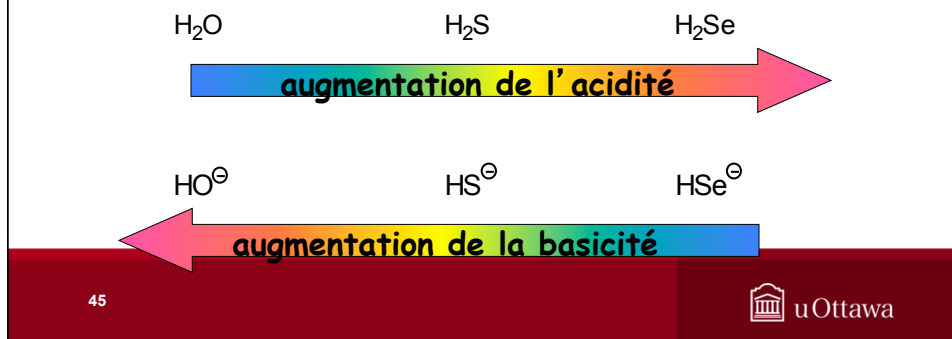
augmentation de l'acidité



44

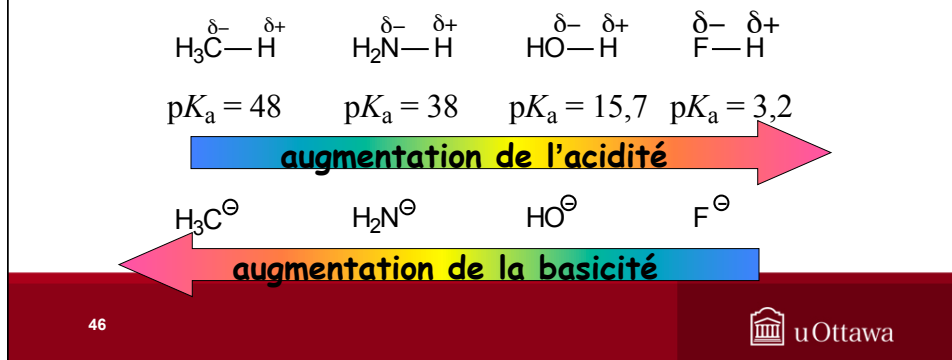
Structure et acidité

- plus la liaison X-H est faible,
plus l'acide est _____.
- plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus
l'acidité _____.



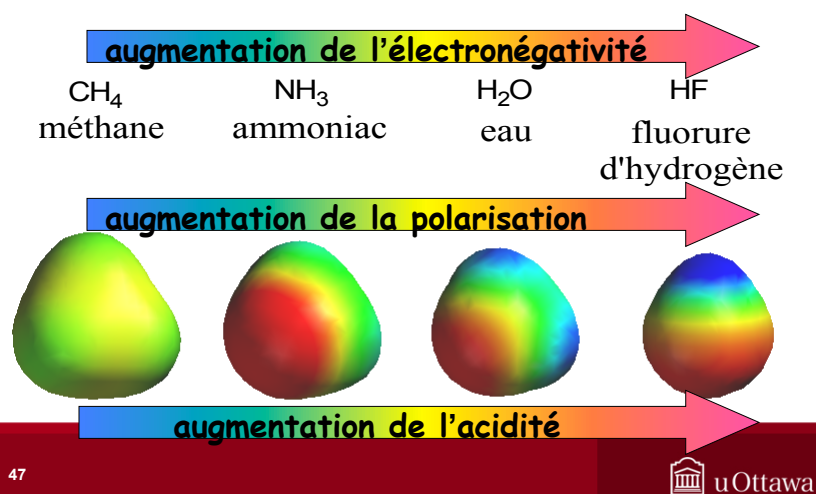
Structure et acidité

- plus la liaison X-H est faible,
plus l'acide est _____.
- l'acidité _____ de gauche à droite dans un rang du tableau
périodique



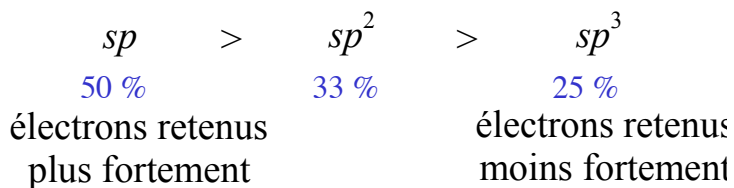
Électronégativité et acidité

- l'électronégativité de l'atome relié au H est le facteur majeur qui affecte l'acidité



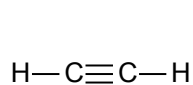
Hybridation et acidité

- l'état d'hybridation d'un atome affecte aussi son électronégativité effective
- ceux avec plus de caractère *s* sont plus électronégatifs



Hybridation et acidité

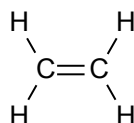
- considérons l'acétylène, l'éthylène et l'éthane



éthyne

 sp

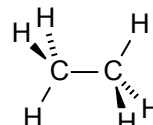
$$\text{p}K_{\text{a}} = 25$$



éthène

 sp^2

$$\text{p}K_{\text{a}} = 44$$



éthane

 sp^3

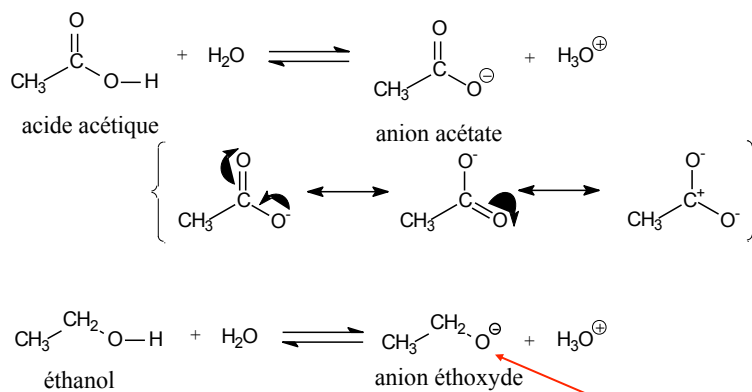
$$\text{p}K_{\text{a}} = 50$$

49



Effet de résonance

- les anions carboxylates sont stabilisés par la résonance :



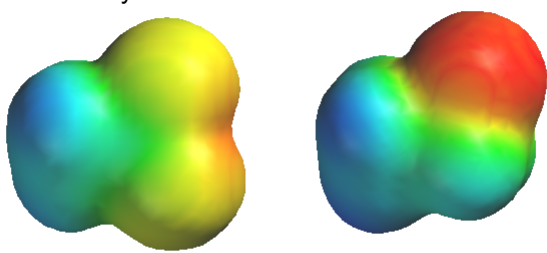
pas de résonance

50



Effet inductif

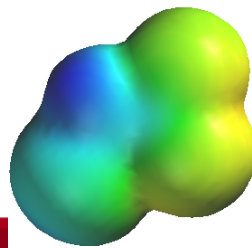
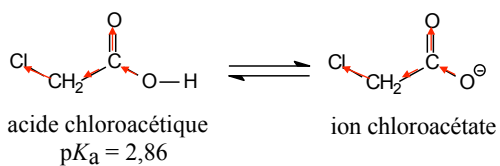
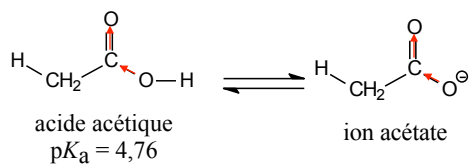
- les atomes électronégatifs attirent la densité électronique dans une molécule
- cette attraction a lieu à travers l'espace et au long des liaisons
- l'effet inductif _____ en fonction de distance
- e.g.: la liaison C=O du groupe carbonyle est très polarisée
 - diminution de la densité électronique du H
 - délocalisation (et donc stabilisation) de la charge négative de l'anion carboxylate



51

Effet inductif

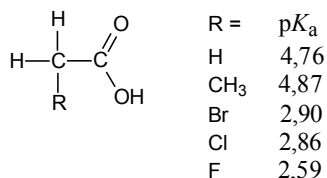
- augmenté par des substituants électroattracteurs :



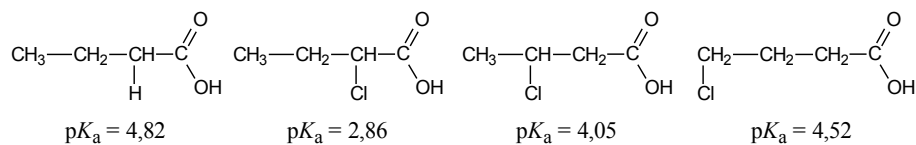
52

Effet inductif

- dépend de l'électronégativité du substituant



- _____ en fonction de la distance

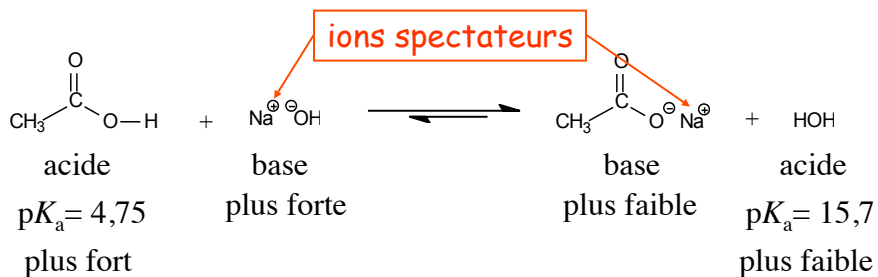


53

 uOttawa

Prédire le cours d'une réaction

- les réactions acide-base sont des *processus à l'équilibre*
- l'_____ et la _____ sont les espèces principales en solution*

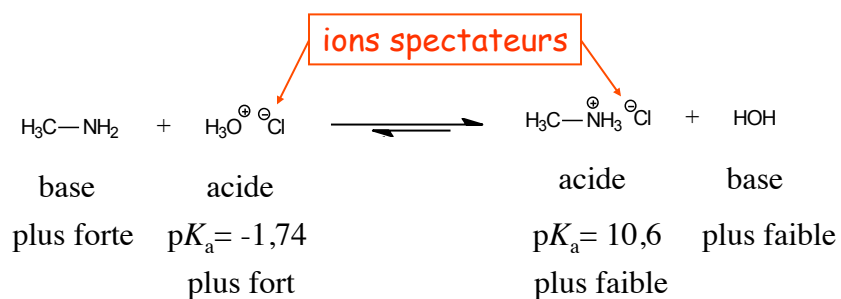


54

 uOttawa

Prédire le cours d'une réaction

- les réactions acide-base sont des *processus à l'équilibre*
- l'_____ et la _____ sont les espèces principales en solution*



55



Chiralité

- un objet qui n'est pas _____ à son image miroir est *chiral*
- (*cheir*, grec, main)
 - e.g. :
 - une main
 - une vis :

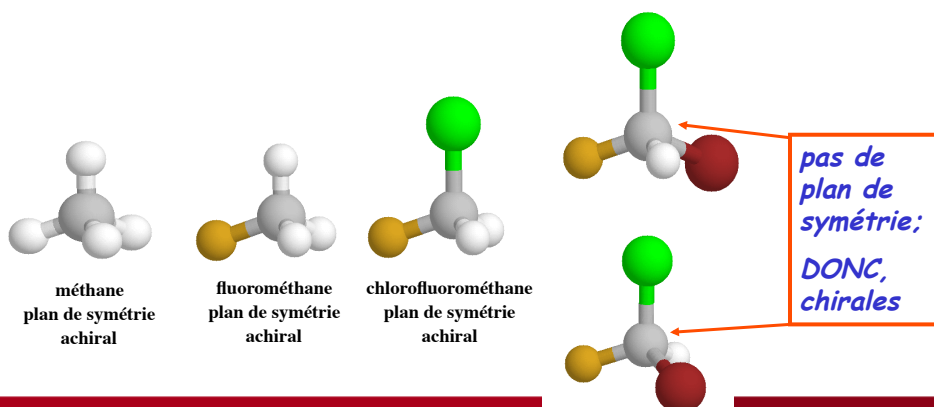


56



Test de chiralité

- si un objet possède un plan de symétrie, il est _____.

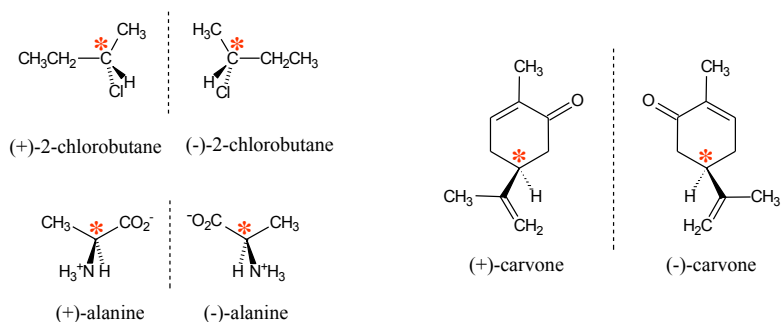


57

uOttawa

Stéroc centres

- un carbone lié à quatre substituants différents
(carbone _____)
- un centre _____.



58

uOttawa

Configuration versus conformation

- *configuration* est la disposition spatiale des groupes autour d'un centre *stéréogénique*
(liaisons fixes)
- *conformation* est l'arrangement spatial des groupes grâce aux rotations autour des liaisons simples
(équilibre dynamique)

59



Nomenclature des stéréoisomères

- convention *R* et *S* pour indiquer la *configuration absolue* d'un stéréocentre
- Cahn, Ingold et Prelog ont écrit des règles pour assigner la lettre *R* ou *S*
 - *R* = *rectus* (latin, droit)
 - *S* = *sinister* (latin, gauche)
- ces règles établissent l'ordre de préséance des groupes autour d'un stéréocentre



60



Règles de Cahn-Ingold-Prelog

1. Priorité plus haute assignée aux atomes de numéro atomique plus élevés.

– e.g. : $I > Br > Cl > F > O > N > C > B > H$

– aussi : $T > D > H$

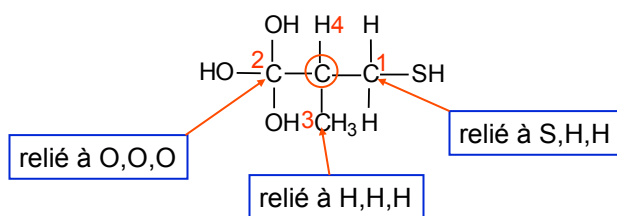
61



uOttawa

Règles de Cahn-Ingold-Prelog

2. Si deux atomes identiques sont attachés au stéréocentre, on examine alors chacun des atomes voisins sur les chaînes.



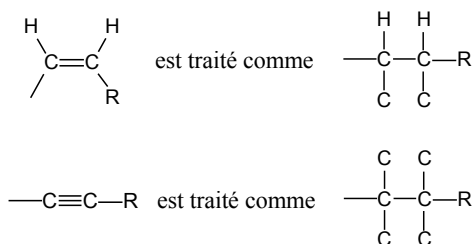
62



uOttawa

Règles de Cahn-Ingold-Prelog

3. Un lien double compte pour deux liens simples pour chacun des atomes impliqués.

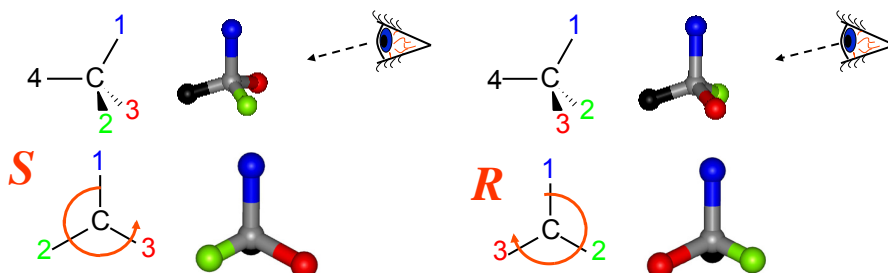


63

 uOttawa

Règles de Cahn-Ingold-Prelog

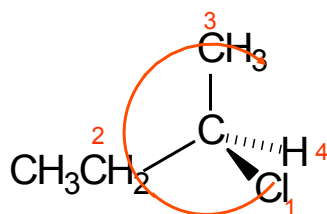
4. On regarde la molécule dans l'axe du stéréocentre lié à l'atome de plus basse priorité (en arrière) et on vérifie l'ordre des trois groupes.



64

 uOttawa

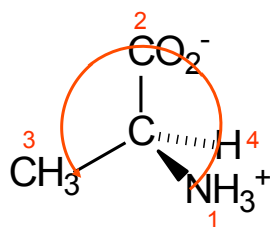
Exemples de configuration absolue



(R)-(-)-2-chlorobutane

65

Exemples de configuration absolue



(S)-(+)-alanine

66

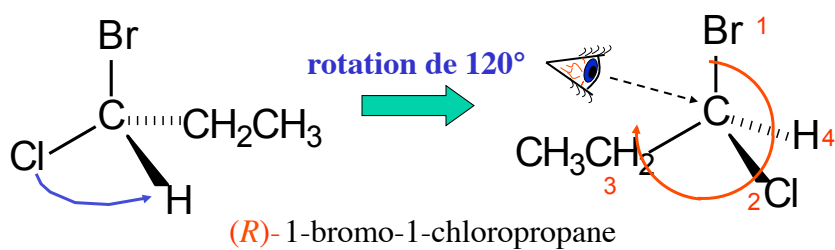
«Mauvaises orientations»

- qu'est-ce qu'on fait si une molécule n'est pas orientée avec le groupe de plus basse priorité à l'arrière ? ?
- trois suggestions :
 - 1) tourner (redessiner) la molécule (modèle)
 - 2) changer le point d'observation
 - 3) inverser la convention

67

 uOttawa

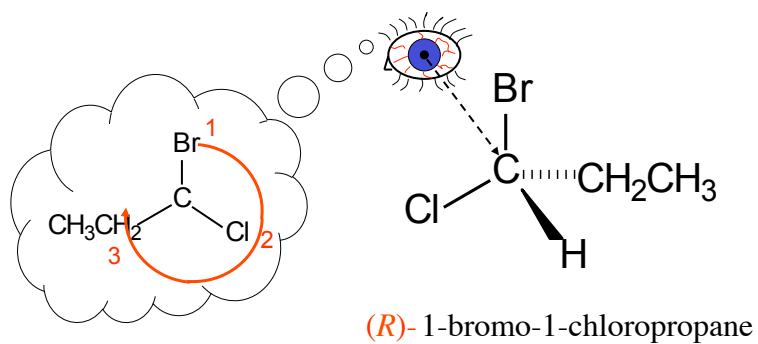
Tourner la molécule



68

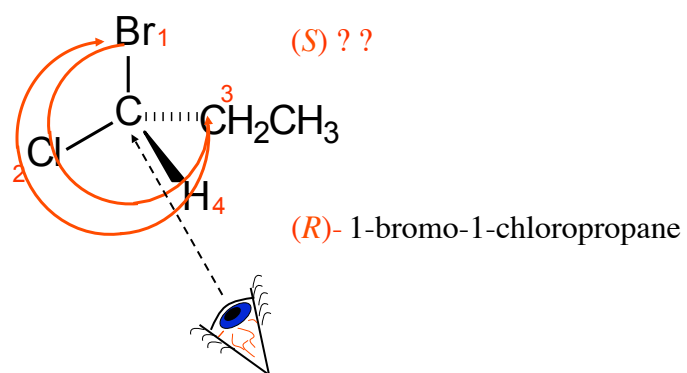
 uOttawa

Changement de position



69

Inversion de la convention



70

Énantiomères et diastéréomères

- énantiomères sont des stéréoisomères qui sont des _____ l'un de l'autre
 - propriétés physiques identiques (à l'exception de la rotation spécifique)
- diastéréomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas des énantiomères
 - propriétés physiques _____.

71



Activité optique

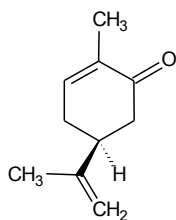
- deux énantiomères ont des propriétés physiques identiques, à l'exception du sens de leur activité optique
- l'activité optique est le pouvoir de dévier le plan de la lumière polarisée plane

72

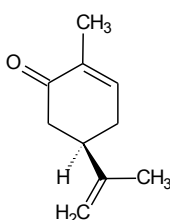


Pouvoir rotatoire spécifique

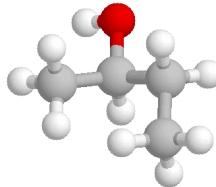
- propriété physique qui distingue des énantiomères



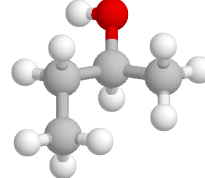
(+)-carvone
p.éb. = 231 °C
[α]_D²⁰ = +62,07°
(graines de carvi)



(-)-carvone
p.éb. = 231 °C
[α]_D²⁰ = -62,07°
(menthe verte)



(*R*)-2-butanol
[α]_D²⁵ = -13.52°



(*S*)-2-butanol
[α]_D²⁵ = +13.52°

73



Mélange racémique

- un mélange 50-50 de deux énantiomères
 - leurs déviations d'un plan de lumière polarisée *s'annulent*
- optiquement _____.
- indiqué par le préfixe (±)
 - e.g. (±)-2-bromobutane

74



Excès énantiomérique

- un mélange de deux énantiomères qui est prédominé par un énantiomère
- l'activité optique est proportionnel au pourcentage de l'espèce en excès
- excès énantiomérique = ee

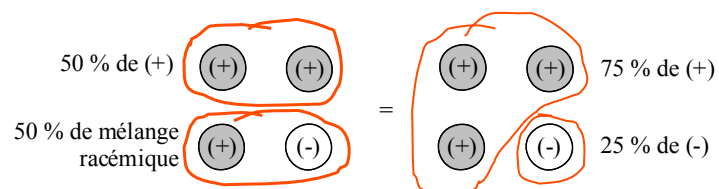
75



Pureté optique

$$\% ee = \frac{\text{pouvoir rotatoire du mélange} \times 100}{\text{pouvoir rotatoire de l'énantiomère pur}}$$

e.g.: 50% ee :



76



Pureté optique

$$\% ee = \frac{\text{pouvoir rotatoire du mélange} \times 100}{\text{pouvoir rotatoire de l'énantiomère pur}}$$

e.g.: 60 % de (+) \longrightarrow 40 % de (-) \longrightarrow 20 % ee (+)

e.g.: 10 % ee (+) \longrightarrow 90 % de (\pm) \longrightarrow 45 % de (-)
 \downarrow
55 % de (+)