

TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE : ASPECT MICROSCOPIQUE

I. Comment déterminer la polarisation d'une molécule ?

1. Electronégativité d'un élément chimique

L'électronégativité est une grandeur sans dimension qui traduit la tendance d'un atome à attirer à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé

Parmi les différentes échelles d'électronégativité, la plus couramment utilisée par les chimistes est l'échelle de Pauling :

H 2.1																		He
Li 1.0	Be 1.5											B 1.9	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0		Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0		Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.5	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8		Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.7	Cd 1.4	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5		Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	Ln 1.1-1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.8	Po 2.0	At 2.2		Rn
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Np-Lr 1.3												

L'électronégativité des atomes évolue selon la position des éléments chimiques dans la classification périodique :

- elle augmente de gauche à droite le long d'une période (ligne)
- elle augmente de bas en haut dans d'une famille (colonne)

2. Polarisation d'une liaison

La notion d'électronégativité permet de prévoir le caractère de la liaison chimique entre deux éléments.

La liaison entre deux atomes A et B peut être :

	Covalente apolaire	Covalente polaire	ionique
Différence d'électronégativité entre les atomes A et B	Les deux atomes possèdent la même électronégativité ou une différence d'électronégativité faible	Les deux atomes possèdent une différence d'électronégativité moyenne à forte	Les deux atomes possèdent une différence d'électronégativité très forte
	inférieure à 0,3	comprise entre 0,3 et 2,0	supérieure à 2,0
Répartition des électrons entre les deux atomes	Le doublet d'électron mis en commun est équitablement réparti entre les deux atomes	Le doublet d'électron mis en commun n'est pas réparti de manière symétrique entre les deux atomes. L'atome le plus électronégatif porte un excès de charge négative noté δ^- et l'atome le moins électronégatif porte un défaut de charge négative noté δ^+	Le doublet d'électron est totalement capté par l'atome le plus électronégatif et les deux atomes deviennent des ions, porteur de charge « entière ». (multiple de la charge élémentaire e)
exemple	$\text{H} \text{ --- } \overset{\cdot\cdot}{\text{---}} \text{ H}$ liaison apolaire	$\overset{\delta+}{\text{H}} \text{ --- } \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ liaison polaire	$\text{Na}^+ \quad \overset{\cdot\cdot}{\text{---}} \text{Cl}^-$ liaison ionique

Remarque :

Les charges δ^+ et δ^- ne sont pas des charges « entières », ce sont des charges « partielles », c'est-à-dire des fractions de la charge électrique élémentaire e

II. Comment identifier un site donneur ou accepteur de doublet d'électrons ?

De nombreuses réactions s'expliquent par des interactions entre des sites donneurs et des sites accepteurs de doublet d'électrons.

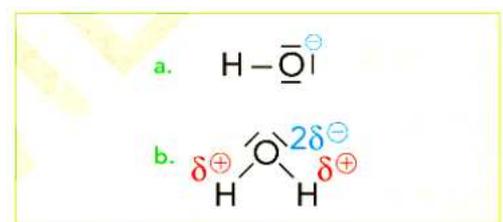
1. Sites donneur de doublet d'électrons

► Dans l'ion hydroxyde HO^- , l'atome d'oxygène respecte la règle de l'octet : il possède **trois doublets non liants** (doc. 5a) et porte une charge électrique négative $-e$. Site riche en électrons, l'**atome d'oxygène** est susceptible de donner un de ses doublets d'électrons non liants : il constitue un **site donneur de doublet d'électrons**.

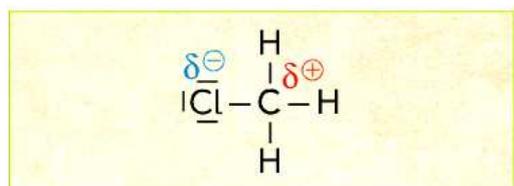
► Dans la molécule d'eau, l'atome d'oxygène respecte la règle de l'octet et porte deux doublets non liants (doc. 5b). L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que celui d'hydrogène, les deux liaisons $\text{H}-\text{O}$ sont polarisées : chaque atome d'hydrogène porte une charge partielle positive $+\delta \cdot e$ notée δ^+ et l'atome d'oxygène porte une charge partielle négative $-2\delta \cdot e$ notée $2\delta^-$.

L'**atome d'oxygène** constitue un site riche en électrons : c'est un **site donneur de doublet d'électrons**.

► Dans l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, la **double liaison $\text{C}=\text{C}$** est un site riche en électrons, elle constitue également un **site donneur de doublet d'électrons**.



Doc. 5 L'atome d'oxygène est un site donneur de doublet d'électrons dans l'ion hydroxyde (a) et dans la molécule d'eau (b).



Doc. 6 Site donneur de doublet d'électrons et site accepteur de doublet d'électrons dans le chlorométhane.

Un site donneur de doublet d'électrons est, suivant les cas :

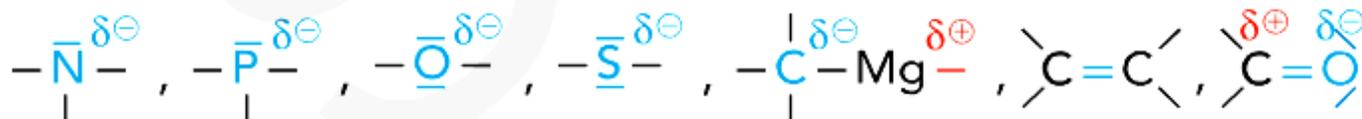
- un atome présentant un excès d'électron, c'est-à-dire une charge négative partielle δ^- ou une charge négative entière -
- Un atome portant un doublet non liant
- Une liaison multiple.

Remarque :

Un site donneur de doublet d'électron est appelé site nucléophile.

Exemple :

Sites donneurs de doublet d'électrons

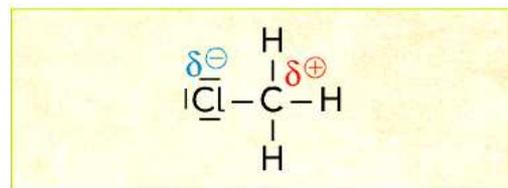


2. Sites accepteurs de doublet d'électrons

► L'ion hydrogène H^+ ne possède pas d'électron et porte une charge positive : c'est un site accepteur de doublet d'électrons.

► Dans le chlorométhane ClCH_3 , l'atome de carbone vérifie la règle de l'octet. Le chlore étant plus électronégatif que le carbone, la liaison $\text{C}-\text{Cl}$ est polarisée. Les liaisons $\text{C}-\text{H}$ sont considérées comme non polarisées. Ainsi, l'atome de carbone porte une charge partielle positive $+\delta \cdot e$, notée δ^+ , et l'atome de chlore une charge partielle négative $-\delta \cdot e$, notée δ^- (doc. 6).

L'atome de carbone est donc appauvri en électrons et constitue un **site accepteur de doublet d'électrons**. L'atome de chlore est un site donneur de doublet d'électrons.



► **Doc. 6** Site **donneur** de doublet d'électrons et site **accepteur** de doublet d'électrons dans le chlorométhane.

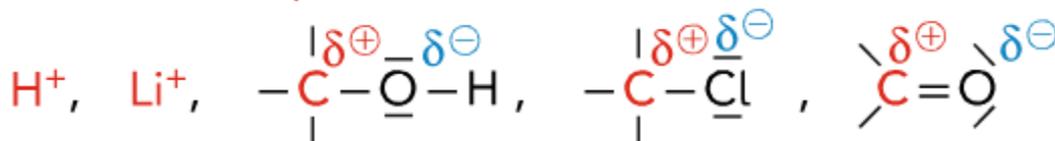
Un site accepteur de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons, c'est-à-dire une charge positive partielle δ^+ ou une charge positive entière +

Remarque :

Un site accepteur de doublet d'électron est appelé site électrophile.

Exemple :

Sites accepteurs de doublet d'électrons



III. Comment Interagissent les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons ?

1. Mécanisme réactionnel

Pour comprendre et modéliser les réactions, les chimistes décomposent les bilans macroscopiques (équations bilans) en plusieurs étapes.

Le mécanisme réactionnel décrit le déroulement, à l'échelle moléculaire, de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier le déplacement d'électrons et d'atomes provoquant la formation ou la rupture de liaisons.

Lors de chaque étape, la formation et/ou la rupture de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublets d'électrons.

Des charges opposées s'attirant l'une l'autre, un site donneur de doublet d'électrons d'une entité chimique à tendance à réagir avec un site accepteur de doublet d'électrons d'une autre entité chimique et chaque étape du mécanisme réactionnel résulte de l'interaction entre un site donneur et un site accepteur de doublet d'électrons.

Le mouvement des doublets d'électrons peut-être représenté par une flèche courbe, reliant le site donneur au site récepteur de doublet d'électrons. Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons au cours de ces réactions.

Remarque : lors d'une étape de dissociation à l'intérieur d'une molécule, la flèche courbe ne relie pas un site donneur et un site récepteur mais traduit juste la rupture d'une liaison (voir ex n°2 ci-contre)

Un doublet non liant devient un doublet liant :



Un doublet liant devient un doublet non liant :



Un doublet liant devient un autre doublet liant :

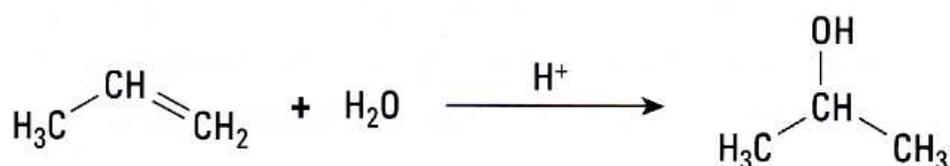


10 Représentation schématique du mouvement d'un doublet d'électrons lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

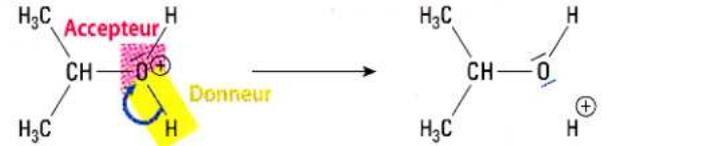
2. Etude de quelques réactions

- Hydratation du propène en milieu acide

Equation de la réaction :



Mécanisme réactionnel :

Etape n°1	<p>Une molécule de propène réagit avec un ion hydrogène H^+ : il se forme une liaison C-H, cette étape conduit à la formation d'un cation, une espèce intermédiaire.</p>	<p>Le doublet d'électrons de la liaison double C=C (site donneur) de la molécule de propène permet à l'atome de carbone de se lier à l'ion hydrogène H^+ (site accepteur).</p> 
Etape n°2	<p>Le cation intermédiaire réagit ensuite avec une molécule d'eau : il se forme une liaison C-O et un second cation intermédiaire.</p>	<p>Le doublet d'électrons non liant que porte l'atome d'oxygène (site donneur) lui permet de se lier à l'atome de carbone central (site accepteur) de l'entité intermédiaire.</p> 
Etape n°3	<p>La rupture d'une liaison O-H conduit à la molécule de propan-2-ol. Un ion H^+ est régénéré : c'est le catalyseur de la réaction. La somme des trois étapes redonne l'équation de réaction.</p>	<p>La liaison O-H (site donneur) est rompue, son doublet d'électrons liant est capté par l'atome d'oxygène (site accepteur) et il devient un doublet non liant.</p> 

Remarque :

Si l'environnement e la double liaison n'est pas symétrique, la réaction peut donner deux produits différents selon le « sens de l'addition »

L'orientation de la réaction se joue dans la première étape et résulte du « choix » fait par H^+ de se fixer sur l'un ou l'autre des carbones. Or un carbone secondaire* portant une charge positive (C^+) est plus stable qu'un carbone primaire** : sa formation est donc privilégié.

*Carbone primaire : Le carbone lié à un seul autre atome de carbone

*Carbone secondaire : Le carbone lié à deux autres atomes de carbone