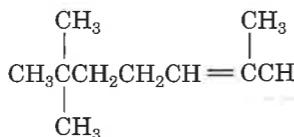
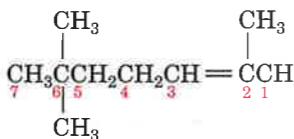


## EXERCICE D'APPLICATION 3.1

Quel est le nom de cet alcène, selon les règles de nomenclature de l'IUPAC ?



**STRATÉGIE** Dans un premier temps, il faut considérer la chaîne la plus longue qui comporte la double liaison C=C ; dans notre cas, c'est un heptène. Ensuite, on numérote cette chaîne, en commençant par l'extrémité la plus proche de la double liaison, puis on identifie les substituants sur chaque position. Ici, il y a deux groupements méthyle en position C2 et C6 :

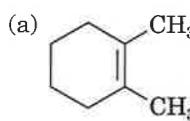
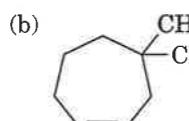
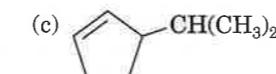


**SOLUTION** Le nom complet est donc : 2,6,6-triméthylhept-2-ène.

## EXERCICE 3.1 Nommez les composés suivants, selon les règles de l'IUPAC :

- (a)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHCH}_3$       (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 (c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$       (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$

## EXERCICE 3.2 Nommez les alcènes cycliques suivants :

- (a)       (b)       (c) 

## EXERCICE 3.3 Représentez les structures correspondant aux noms suivants :

- (a) 2-Méthylhex-1-ène      (b) 4,4-Diméthylpent-2-ène  
 (c) 2-Méthylhexa-1,5-diène      (d) 3-Éthyl-2,2-diméthylhept-3-ène

## 3.2

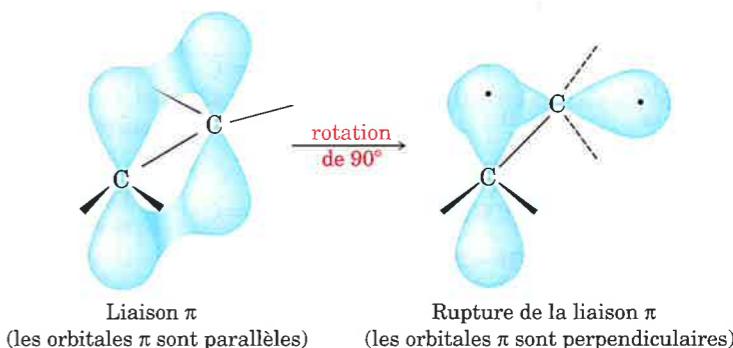
## Structure électronique des alcènes

Nous avons vu au *paragraphe 1.8* que l'atome de carbone dans une double liaison est hybridé  $sp^2$  et qu'il possède trois orbitales équivalentes qui sont disposées dans un plan avec des angles de  $120^\circ$  les unes par rapport aux autres. La quatrième orbitale du carbone est une orbitale non hybridée de type  $p$  qui est perpendiculaire au plan

formé par les trois orbitales  $sp^2$ . Lorsque deux carbones de ce type sont en interaction, ils forment une liaison  $\sigma$  par recouvrement frontal des orbitales  $sp^2$  et une liaison  $\pi$  par recouvrement latéral des orbitales  $p$ . Les carbones doublement liés et les quatre atomes qui leur sont attachés sont dans un même plan ; les angles de liaisons sont approximativement de  $120^\circ$  (*figure 3.1*).

Il a été montré au *paragraphe 2.5*, que la rotation était possible autour des simples liaisons carbone-carbone et que les alcanes acycliques, comme l'éthane ou le propane, présentaient plusieurs conformations qui s'interconvertissent rapidement. Au contraire, les alcènes n'ont pas le même comportement. Pour que la rotation puisse s'effectuer autour d'une double liaison C=C, la liaison  $\pi$  devrait se casser temporairement (*figure 3.1*).

**FIGURE 3.1** La liaison  $\pi$  doit être rompue pour que la rotation autour de la double liaison carbone-carbone puisse se faire.

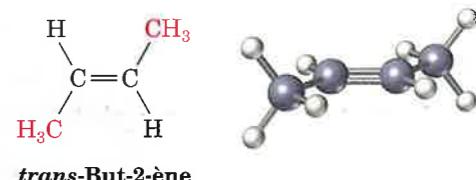


Mais la barrière d'énergie nécessaire pour une rotation autour d'une double liaison doit être au moins aussi grande que la force de la liaison  $\pi$  elle-même, estimée à  $268 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ( $64 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). (Rappelez-vous que la barrière de rotation autour d'une liaison simple n'est que de  $12 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .)

## 3.3

## Isomérie cis/trans des alcènes

L'absence de rotation autour de la double liaison carbone-carbone présente plus qu'un intérêt théorique ; elle a aussi des conséquences au point de vue chimique. Imaginons la situation d'un alcène disubstitué tel que le but-2-ène (le terme disubstitué veut dire que deux substituants, autres que des hydrogènes, sont reliés aux carbones de la double liaison C=C). Les deux groupements méthyle dans le but-2-ène peuvent être, soit du même côté de la double liaison, soit de part et d'autre de cette double liaison ; cela conduit à une situation comparable à celle des cycloalcanes disubstitués (*paragraphe 2.8*). La *figure 3.2* représente les deux isomères du but-2-ène.

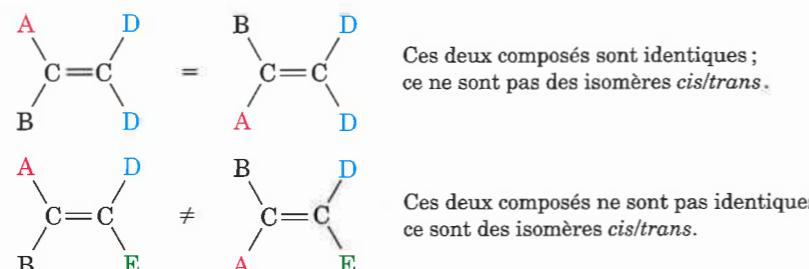


**FIGURE 3.2** Isomères *cis* et *trans* du but-2-ène. L'isomère *cis* a les deux groupements méthyle du même côté de la double liaison, tandis que l'isomère *trans* a les deux groupements méthyle de part et d'autre de la double liaison.

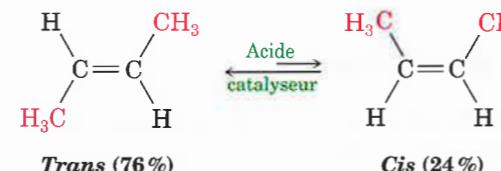
Comme la rotation autour de la double liaison C=C ne peut pas s'opérer, les deux isomères du but-2-ène ne peuvent pas s'interconvertir spontanément : ce sont deux composés chimiques différents. Comme pour les cycloalcanes disubstitués (paragraphe 2.8), de tels composés sont appelés des isomères *cis/trans*. L'isomère qui a les deux substituants du même côté de la double liaison est appelé *cis*-but-2-ène, tandis que celui qui a les deux substituants de part et d'autre de cette double liaison est le *trans*-but-2-ène.

Cette notion d'isométrie *cis/trans* n'est pas limitée aux alcènes disubstitués ; elle s'applique toutes les fois que les deux carbones de la double liaison sont reliés à deux groupements différents. Cependant, si un des carbones de la double liaison est lié à deux groupements identiques, alors il ne faut plus parler d'isométrie *cis/trans* (figure 3.3).

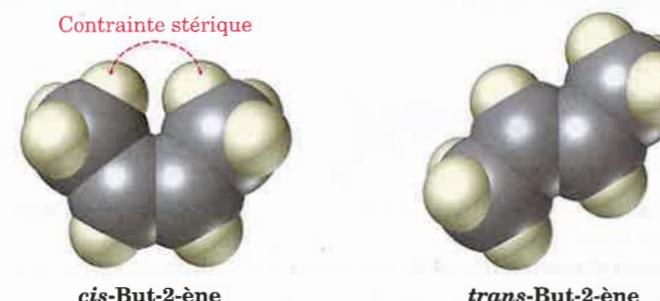
**FIGURE 3.3** Condition préalable pour avoir une isomérie *cis/trans* dans les alcènes : les deux carbones de la double liaison doivent être attachés à deux groupements différents



Bien que l'interconversion *cis/trans* des isomères oléfiniques ne se produise pas spontanément, elle peut, toutefois, avoir lieu si l'alcène est mis en réaction avec une quantité catalytique d'acide fort. De façon alternative, si une molécule possède plusieurs doubles liaisons, l'énergie provenant de la lumière peut provoquer une interconversion *cis-trans*. Si le *cis*-but-2-ène est isomérisé en *trans*-but-2-ène, cette interconversion s'opère jusqu'à l'obtention d'un équilibre. Ainsi, nous constatons que les deux isomères n'ont pas la même stabilité : l'isomère *trans* est favorisé par rapport à l'isomère *cis* dans un rapport 76 (*trans*)/24 (*cis*).



Les alcènes *cis* sont moins stables que leurs isomères *trans* à cause de l'encombrement stérique entre les substituants du même côté de la double liaison. C'est le même type d'interaction, appelé aussi **contrainte stérique**, que nous avons vu dans le cas d'un méthyle en position axiale sur un cyclohexane (paragraphe 2.11).

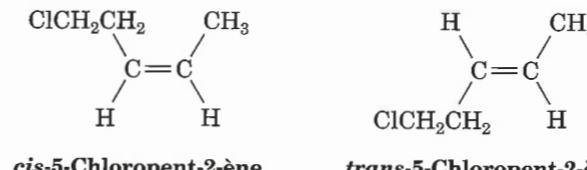


### EXERCICE D'APPLICATION 3.2

Dessinez les isomères *cis* et *trans* du 5-chloropent-2-ène.

**STRATÉGIE** Dans un premier temps, dessinez la molécule sans indiquer les isomères pour voir la structure globale :  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ . Placez ensuite les deux substituants du même côté de la double liaison pour l'isomère *cis* et de part et d'autre la double liaison pour l'isomère *trans*.

## SOLUTION



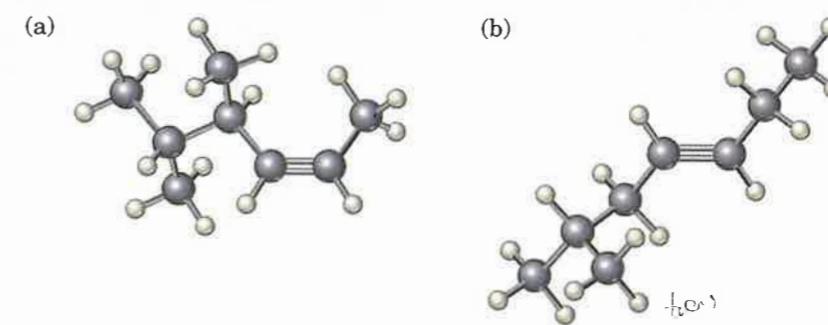
### **cis-5-Chloropent-2-ène**

### *trans*-5-Chloropent-2-ene

**EXERCICE 3.4** Parmi les composés suivants, lesquels peuvent exister sous les formes *cis* et *trans*? Représentez chacun des couples *cis/trans*.



**EXERCICE 3.5** Nommez les alcènes suivants en précisant la stéréoisométrie *cis/trans*.



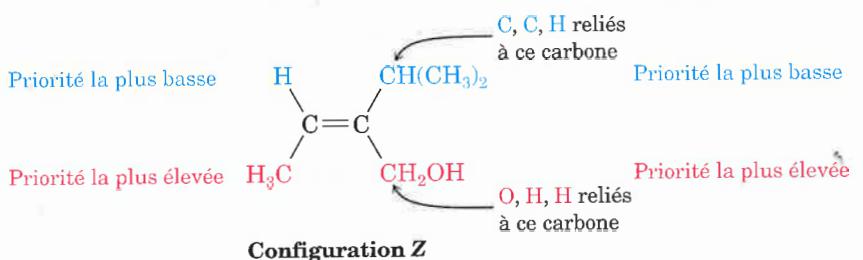
3.4

## Règles séquentielles : nomenclature *E, Z*

La dénomination *cis/trans*, employée dans le paragraphe précédent, s'applique bien pour décrire la géométrie d'alcènes disubstitués. Cependant, avec les doubles liaisons trisubstituées et tétrasubstituées, une méthode plus générale est nécessaire pour décrire la géométrie de la double liaison (trisubstituée signifie qu'il y a trois substituants autres que des hydrogènes sur la double liaison, et tétrasubstituée qu'il y en a quatre).

Le système de nomenclature *E, Z* utilise une série de **règles séquentielles** pour assigner l'ordre de priorité des substituants sur les deux carbones de la double liaison. Chaque carbone de la double liaison est considéré séparément, et grâce aux règles séquentielles, nous pouvons dire lequel des deux groupements attachés à chaque carbone a la priorité sur l'autre. Si les groupements de priorité la plus élevée sont du même côté de la double liaison, l'alcène est alors dit *Z* (de l'allemand *zusammen*).

alors que  $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  a des carbones en seconde position. Ainsi, les deux substituants prioritaires sont du même côté de la double liaison, et cet alcène est donc de configuration Z.

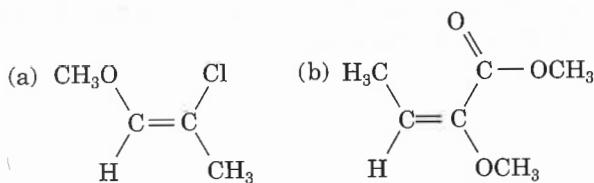


**EXERCICE 3.6** Dans chacune des séries suivantes, quel est le groupement prioritaire ?

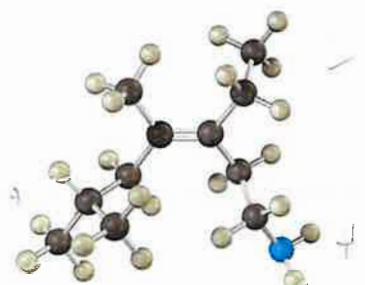
- (a)  $-\text{H}$  ou  $\text{Br}$       (b)  $-\text{Cl}$  ou  $\text{Br}$       (c)  $-\text{CH}_3$  ou  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$   
 (d)  $-\text{NH}_2$  ou  $\text{OH}$       (e)  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $-\text{CH}_3$       (f)  $-\text{CH}_2\text{OH}$  ou  $-\text{CH}=\text{O}$

**EXERCICE 3.7** Lequel a la priorité la plus élevée,  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$  ou  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OCH}_3$ . Expliquez.

**EXERCICE 3.8** Attribuez la configuration E ou Z aux dérivés suivants :



**EXERCICE 3.9** Attribuez la configuration E ou Z du composé suivant (atome en bleu = N).



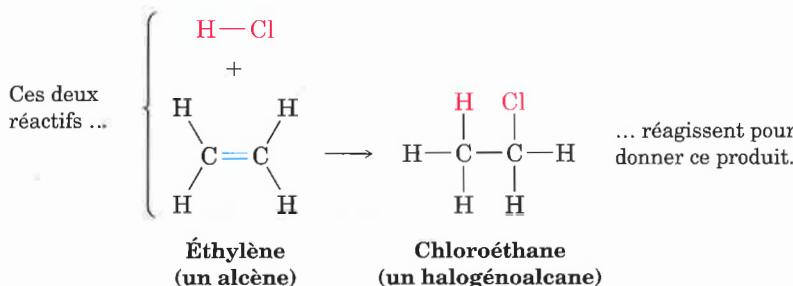
## 3.5

### Les grandes familles de réactions organiques

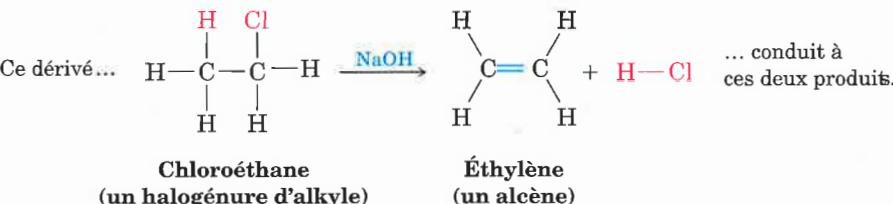
Après avoir vu la structure d'une double liaison et celle des alcènes, nous allons maintenant examiner leur réactivité chimique. Pour commencer, voyons quelques principes de base qui régissent les réactions en chimie organique. En particulier, nous étudierons quelques notions générales à propos du mode de réaction des composés ainsi que les méthodes qui ont été développées pour comprendre le déroulement des réactions.

Les réactions en chimie organique peuvent être classées soit par type de réaction soit par type de mécanisme. Nous nous intéresserons en particulier aux quatre plus importants types de réactions organiques : les additions, les éliminations, les substitutions et les transpositions.

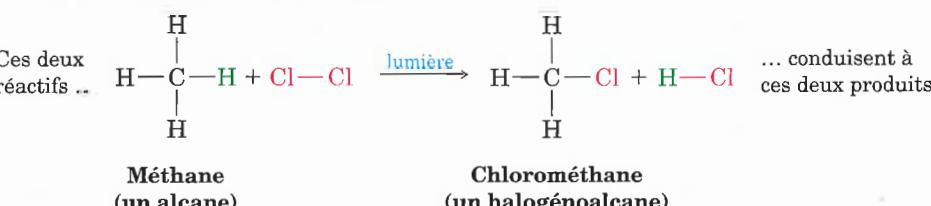
■ **Réactions d'addition.** Elles procèdent lorsque deux réactifs sont mis en présence pour former un nouveau produit sans perte d'atomes lors de la réaction. L'exemple d'une réaction d'addition importante, que nous étudierons bientôt, est celle des alcènes réagissant avec  $\text{HCl}$  pour donner des chloroalcanes.



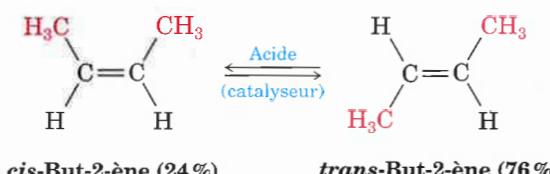
■ **Réactions d'élimination.** Elles peuvent être considérées comme l'inverse des réactions d'addition et procèdent lorsqu'un réactif donne deux produits. Un exemple d'élimination est la réaction d'un halogénoalcane avec une base pour donner un acide et un alcène :



■ **Réactions de substitution.** Dans une réaction de substitution, un réactif réagit avec un autre pour donner deux nouveaux produits. Un exemple de réaction de substitution a déjà été vu au *paragraphe 2.4* : les alcanes réagissent avec  $\text{Cl}_2$  en présence de lumière ultraviolette pour donner des chloroalcanes. Un groupement  $-\text{Cl}$  substitue l'atome d'hydrogène de l'alcane et forme deux nouveaux produits.



■ **Transpositions.** Elles procèdent lorsqu'un réactant conduit à un isomère *via* une réorganisation des liaisons et des atomes. Au *paragraphe 3.3*, nous avons déjà vu un exemple de transposition qui convertit le *cis*-but-2-ène en son isomère *trans*-but-2-ène par traitement avec une quantité catalytique d'acide.


**EXERCICE 3.10** Classez les réactions suivantes (additions, éliminations, substitutions ou transpositions) :

- (a)  $\text{CH}_3\text{Br} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KBr}$       (b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 (c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$

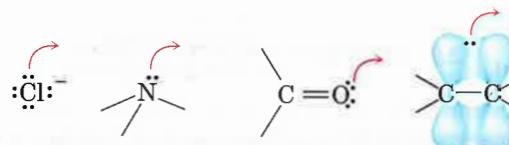
## 3.6

### Comment les réactions se font : mécanismes

Comment les réactions procèdent-elles ? Comment les atomes se réarrangent ? La réponse se trouve dans la **valence électronique**. La plupart des réactions ont lieu avec un déplacement d'électrons. Un **mécanisme réactionnel** est un compte rendu détaillé de ces déplacements électroniques. Comprendre un mécanisme réactionnel peut prendre du temps et demander de la patience, mais la récompense est intéressante. Les mécanismes forment la base d'une réelle « intuition » chimique et amènent les chimistes à « rêver » de nouvelles réactions, réactifs ou processus réactionnels. Cependant, les mécanismes sont des modèles. Ceux que l'on écrit pour une réaction chimique représentent notre meilleure estimation de ce qui se produit lors de la réaction. Aucun mécanisme n'est connu avec 100 % de certitude.

En pratique, un mécanisme réactionnel est écrit comme une série d'étapes classées chronologiquement, chaque étape décrivant le déplacement d'un ou plusieurs électrons. La réaction dans son ensemble est le résultat de l'enchaînement des différentes étapes élémentaires. À partir d'un mécanisme, il est possible de dire quand des liaisons spécifiques sont rompues, et quand d'autres sont formées.

Les électrons qui initient une réaction ne proviennent pas habituellement des électrons de liaison entre deux noyaux d'une liaison forte  $\sigma$  C–C. Le plus souvent, ces électrons sont dans des positions accessibles telles que les liaisons  $\pi$  ou les paires libres. Le nombre d'électrons qui se déplacent dans chaque étape d'un mécanisme dépend grandement du type de réaction et des conditions opératoires. La plus grande partie de cet ouvrage traite des **réactions hétérolytiques** dans lesquelles deux électrons se déplacent simultanément lorsqu'une liaison est créée ou rompue. Les **réactions radicalaires** typiquement font intervenir le mouvement d'un électron célibataire.



Les électrons localisés sur les paires libres des ions, de l'oxygène, de l'azote ainsi que les électrons  $\pi$  des doubles liaisons peuvent initier des réactions chimiques.

Lorsque le nombre d'électrons de valence qui se déplacent est pair, les liaisons sont rompues ou formées de manière **hétérolytique**. Cela signifie que les électrons

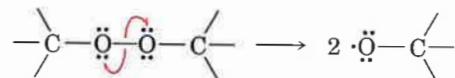
sont distribués de façon inégale : les deux électrons partent avec un des atomes ou sont reçus par un des atomes. Dans un processus radicalaire, dans lequel les électrons sont distribués également entre les deux atomes, les liaisons formées et rompues sont appelées **homolytiques**. La *figure 3.4* montre trois mécanismes en une étape, incluant une réaction où le nombre d'électrons qui se déplacent est pair (réactions hétérolytiques), une réaction où les électrons qui se déplacent sont célibataires (réaction radicalaire) et une réaction où trois paires d'électrons se déplacent simultanément.

**FIGURE 3.4** Quelques mécanismes en une seule étape. Le déplacement et le nombre d'électrons sont décrits par des flèches avec une pointe ou des flèches avec une demi-pointe qui part de l'endroit où il y a une densité électronique et qui va là où il y a un déficit d'électrons (atome ou liaison).

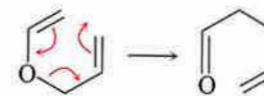
Une réaction de substitution hétérolytique montrant la rupture hétérolytique de la liaison C–Br et création hétérolytique de la liaison C–I.



Une réaction d'élimination radicalaire résultant de la rupture homolytique de la liaison O–O.



Une réaction de transposition montrant le mouvement simultané de trois paires d'électrons.

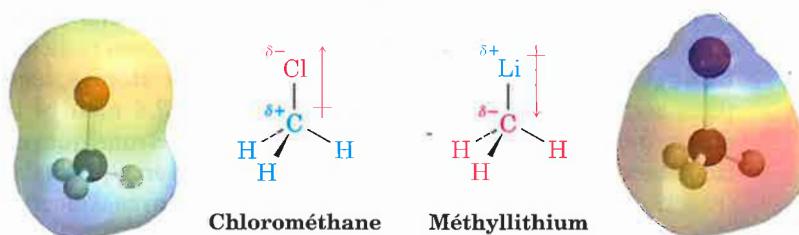


Notons que la façon dont les électrons se déplacent est représentée par des flèches curvilignes. Chaque flèche va de l'endroit où se situent les électrons réactionnels vers l'endroit déficitaire en électrons (atomes ou liaisons). Le nombre d'électrons qui bougent est indiqué par le type de flèche utilisée : une flèche avec une pointe indique le mouvement de deux électrons et une flèche avec une demi-pointe représente le déplacement d'un seul électron.

## 3.7

### Mécanisme des réactions hétérolytiques

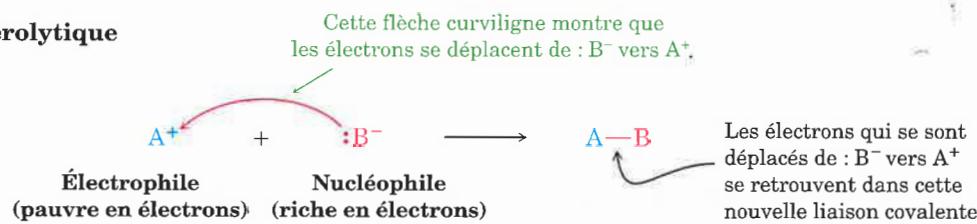
Examinons à nouveau les réactions hétérolytiques. Pour comprendre complètement le déroulement des réactions hétérolytiques, il faut se rappeler la discussion sur la polarisation des liaisons covalentes (*paragraphe 1.9*) et examiner plus en détail les effets de cette polarité dans les molécules organiques. Certaines liaisons, en particulier les liaisons dans les groupes fonctionnels, sont souvent polarisées. Lorsqu'un atome de carbone est lié à un atome électronégatif comme le chlore ou l'oxygène, la liaison formée est polarisée ; si bien que celui-ci est porteur d'une charge partielle ( $\delta^+$ ) alors que l'atome électronégatif est, lui, porteur de la charge partielle ( $\delta^-$ ). Inversement, lorsqu'un atome de carbone est lié à un atome moins électronégatif tel qu'un métal, une polarité inverse est observée. Rappelez-vous que les cartes des potentiels électrostatiques montrent les régions riches en électrons dans la molécule en rouge et celles pauvres en électrons en bleu.



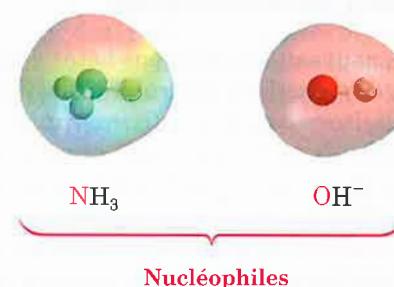
Quels sont les effets de la polarité des liaisons sur la réactivité chimique ? Comme les charges de signes opposés s'attirent l'une l'autre, la caractéristique fondamentale de toute réaction hétérolytique est que les sites électroniquement enrichis d'une molécule réagissent avec les sites électroniquement appauvris d'une autre molécule. Une liaison est formée lorsqu'un réactif électroniquement enrichi donne une paire d'électrons à un autre réactif qui est appauvri électroniquement ; et une liaison est rompue lorsque l'une des deux parties du produit récupère la paire d'électrons.

Les chimistes signalent habituellement le déplacement des électrons qui se passe pendant une réaction hétérolytique par des flèches curvilignes. Une flèche curviligne indique où vont les électrons au cours de la réaction. Cela signifie qu'une paire d'électrons va de l'atome ou de la liaison, situés à l'origine de la flèche, à l'atome ou la liaison situés à l'extrémité de cette même flèche.

### Une réaction hétérolytique

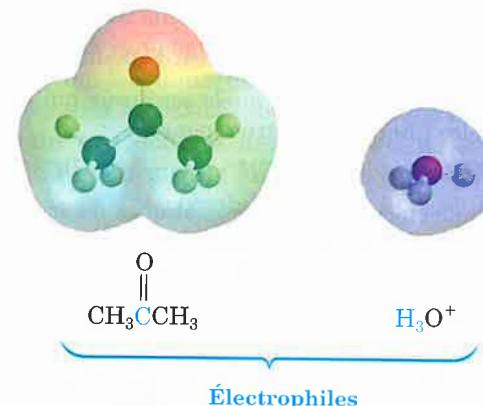


En se référant aux réactions hétérolytiques, les chimistes ont défini les termes nucléophile et électrophile. Un **nucléophile** est un réactif riche en électrons parce qu'il «aime les noyaux» et il est attiré par une charge positive. Les nucléophiles ont donc fréquemment une ou plusieurs paires d'électrons libres non liantes et sont souvent chargés négativement. Les nucléophiles forment des liaisons avec des atomes électroniquement déficients en donnant une paire d'électrons. Les exemples de nucléophiles sont l'ammoniac, l'eau, l'ion hydroxyde et l'ion chlorure.



Un **électrophile**, en revanche, est un réactif qui «aime les électrons» et qui attire les charges négatives. Il possède un atome central appauvri en électrons et peut former une liaison en acceptant une paire d'électrons provenant d'un nucléophile. Les

électrophiles sont souvent, mais pas forcément, chargés positivement. Les exemples d'électrophiles sont les acides (donneurs de  $H^+$ ), les halogénoalcanes et les composés carbonylés.

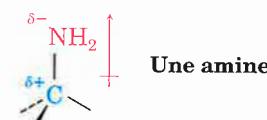


### EXERCICE D'APPLICATION 3.4

Quelle est la direction de la polarisation de la liaison C-NH<sub>2</sub> dans le groupe fonctionnel amine ?

**STRATÉGIE** Regardez les valeurs des électronégativités sur la *figure 1.12* pour voir quel atome est le plus électroattracteur.

**SOLUTION** L'azote est plus électronégatif que le carbone (comme on peut le voir sur la *figure 1.12*). Ainsi, la liaison C-NH<sub>2</sub> de l'amine est polarisée δ<sup>+</sup> sur le carbone et δ<sup>-</sup> sur l'azote.



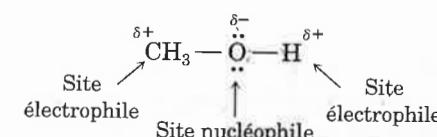
### EXERCICE D'APPLICATION 3.5

Laquelle des espèces suivantes peut être considérée comme électrophile et laquelle comme nucléophile ?

- (a) NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (b) CH<sub>3</sub>OH

**STRATÉGIE** Les réactifs électrophiles possèdent un site déficient en électrons, soit parce qu'ils sont chargés positivement, soit parce qu'ils possèdent un groupement fonctionnel contenant un atome qui est polarisé positivement. Les nucléophiles possèdent un site riche en électrons, soit parce qu'ils sont chargés négativement, soit parce qu'ils possèdent un groupement fonctionnel ayant un atome avec une paire libre d'électrons.

**SOLUTION** (a) L'ion nitronium NO<sub>2</sub><sup>+</sup> est un réactif électrophile parce qu'il est chargé positivement. (b) Le méthanol, CH<sub>3</sub>OH, peut être considéré comme un réactif nucléophile : il possède en effet deux paires libres d'électrons sur l'atome d'oxygène. Il peut être aussi considéré comme électrophile car il possède deux liaisons polarisées C—O et O—H.



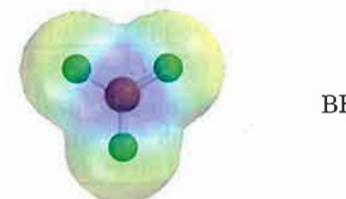
**EXERCICE 3.11** Quel est le sens de la polarité des liaisons dans les groupements fonctionnels suivants ? (Se reporter à la figure 1.12 pour les valeurs des électronégativités.)

- (a) Aldéhyde      (b) Éther-oxyde  
(c) Ester      (d) Bromure d'alkylmagnésium R-MgBr

**EXERCICE 3.12** Parmi les dérivés suivants, quels sont ceux qui sont des électrophiles et ceux qui sont des nucléophiles ? Expliquez votre réponse.

- (a)  $\text{NH}_4^+$       (b)  $\text{CN}^-$       (c)  $\text{Br}^+$       (d)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$       (e)  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

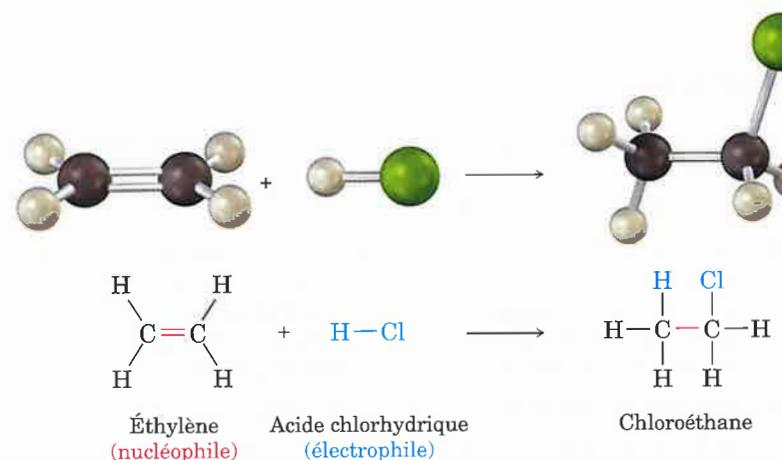
**EXERCICE 3.13** Une carte des potentiels électrostatiques du trifluorure de bore est représentée ci-dessous.  $\text{BF}_3$  peut-il être considéré comme un réactif électrophile ou nucléophile ? Dessinez une structure de Lewis pour  $\text{BF}_3$  et expliquez le résultat.



## 3.8

### Mécanisme d'une réaction organique : addition de HCl sur l'éthylène

Regardons en détail une réaction hétérolytique, la réaction de l'éthylène avec HCl. Lorsque l'éthylène est traité avec HCl, à température ambiante, du chloroéthane est obtenu. Globalement, la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



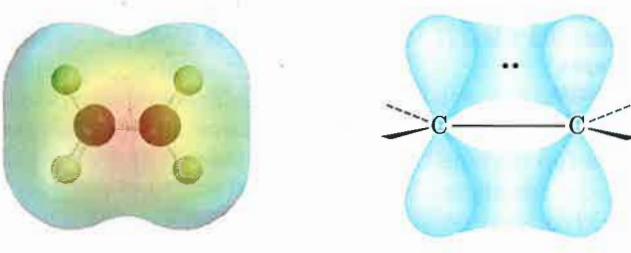
Cette réaction est un exemple de réaction hétérolytique plus connue sous le nom d'*addition électrophile sur un alcène*. Elle peut se comprendre en utilisant les concepts généraux traités au paragraphe précédent. Commençons par examiner la nature des deux réactifs.

Que savons-nous de l'éthylène ? Nous avons vu que la double liaison carbone – carbone résultait du recouvrement orbitalaire de deux atomes de carbones hybridés  $sp^2$ .

La contribution  $\sigma$  de la double liaison résulte du recouvrement frontal  $sp^2 – sp^2$ , alors que la contribution  $\pi$  de la double liaison provient du recouvrement latéral des orbitales  $p$ .

Quelle sorte de réactivité attend-on d'une double liaison C=C ? À la différence des électrons dans les alcanes qui sont relativement inertes parce que leurs valences électroniques sont mises en jeu dans des liaisons apolaires fortes C–C et C–H, les électrons  $\pi$  des alcènes sont accessibles et réactifs (figure 3.5). Ces électrons faiblement liés, qui permettent aux doubles liaisons C=C de se comporter comme des nucléophiles, peuvent être donnés pour former une nouvelle liaison avec un atome déficient en électrons, un réactif électrophile. En fait, la réaction avec les électrophiles est la réaction la plus fréquente des alcènes.

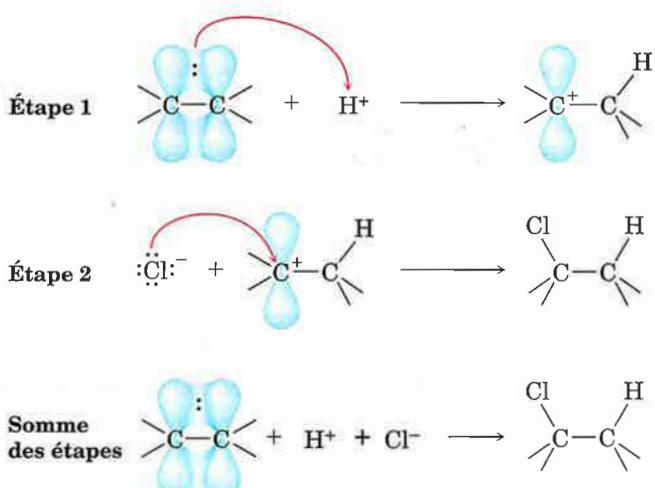
**FIGURE 3.5** Une liaison double carbone-carbone est plus riche en électrons (plus nucléophile) et ses électrons  $\pi$  sont relativement accessibles pour une réaction avec des réactifs externes.



Liaison  $\pi$  carbone-carbone

HCl, quant à lui, est un acide fort et donc un très bon donneur de proton ( $\text{H}^+$ ). Comme le proton est chargé positivement et est déficient en électrons, c'est donc un électrophile. Ainsi, la réaction de  $\text{H}^+$  avec l'éthylène est typiquement une association entre un nucléophile et un électrophile, ce qui est caractéristique des réactions hétérolytiques.

On peut imaginer que la réaction d'addition électrophile entre l'éthylène et HCl procède selon le mécanisme suivant :

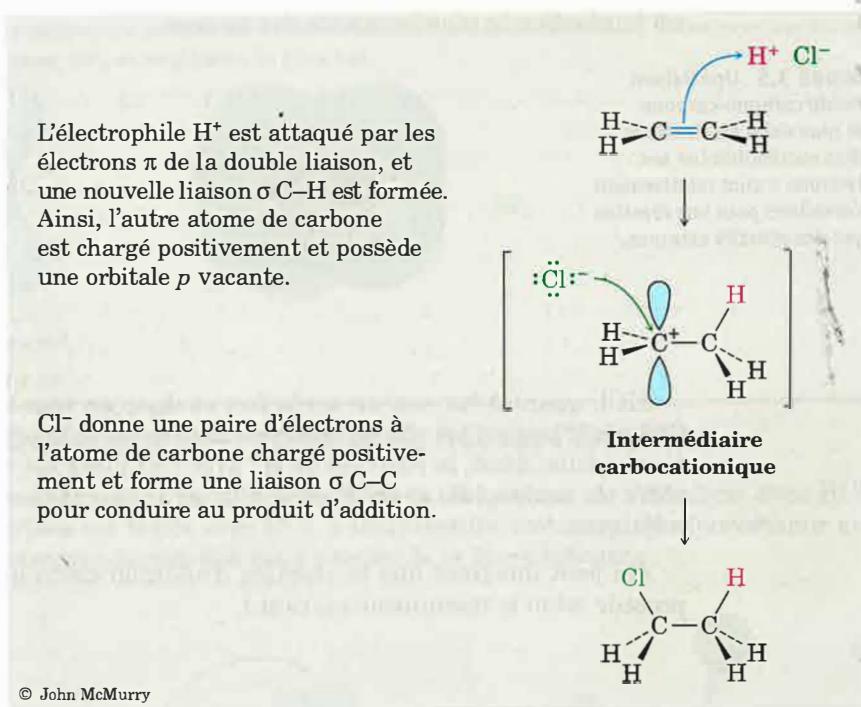


Elle se déroule en deux étapes commençant par une addition de l'alcène sur  $\text{H}^+$ . Les deux électrons de la liaison  $\pi$  se déplacent pour former une nouvelle liaison  $\sigma$  entre  $\text{H}^+$  et l'un des carbones de l'éthylène, comme l'indique la flèche curviligne qui part des électrons  $\pi$  et qui va vers le  $\text{H}^+$ . L'autre carbone éthylénique, qui a perdu les

électrons  $\pi$  communs, possède une orbitale  $p$  vacante et seulement six électrons de valence ; il est alors porteur d'une charge positive. Dans la seconde étape, cette espèce chargée positivement (le **carbocation**) est maintenant un électrophile qui accepte une paire d'électrons de l'anion  $\text{Cl}^-$ , le nucléophile, pour former une liaison C–Cl et donner le produit d'addition neutre et stable. La flèche curviligne montre le mouvement de la paire d'électrons de l'ion  $\text{Cl}^-$  vers le centre carboné.

Notez que la somme des étapes mécanistiques représente la réaction dans son ensemble, et dans chaque étape du mécanisme, il y a conservation du nombre d'atomes et des charges.

**FIGURE 3.6** MÉCANISME :  
Mécanisme de l'addition électrophile de HCl sur l'éthylène. La réaction se déroule en deux étapes et fait intervenir un intermédiaire carbocationique.



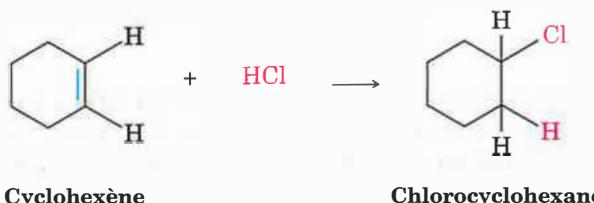
Dans tout cet ouvrage, les mécanismes seront représentés verticalement comme dans la *figure 3.6*. Cette description permet de voir le processus dans son ensemble plus efficacement que dans les mécanismes étape par étape traditionnels montrés ci-dessus.

#### EXERCICE D'APPLICATION 3.6

Quel produit obtient-on par réaction de HCl avec le cyclohexène ?

**STRATÉGIE** HCl s'additionne à la double liaison du cyclohexène de la même façon que pour l'éthylène et cela conduit au produit d'addition.

#### SOLUTION



**EXERCICE 3.14** La réaction de HCl avec le 2-méthylpropène conduit au 2-chloro-2-méthylpropane. Quelle est la structure du carbocation formé durant cette réaction ? Décrivez le mécanisme de la réaction.



**EXERCICE 3.15** La réaction de HCl avec le pent-2-ène conduit à un mélange de deux produits d'addition. Écrivez l'équation de la réaction et donnez la structure des deux produits obtenus.

## 3.9

### Description d'une réaction : diagrammes d'énergie et états de transition

Pour qu'une réaction ait lieu, les molécules de réactifs doivent interagir et une réorganisation des atomes et des liaisons doit avoir lieu. Au cours des années, les chimistes ont développé une façon de représenter les échanges d'énergie qui se produisent au cours d'une réaction en utilisant les **diagrammes d'énergie** du type de celui représenté à la *figure 3.7*. L'axe des ordonnées du diagramme représente l'énergie totale de tous les réactifs, tandis que l'axe des abscisses représente l'avancement de la réaction du début (à gauche) jusqu'à la fin (à droite). Vous noterez comment il est possible de diviser ce diagramme en régions correspondant à chaque étape du mécanisme étudié. Examinons à nouveau l'exemple de l'addition de HCl sur l'éthylène.

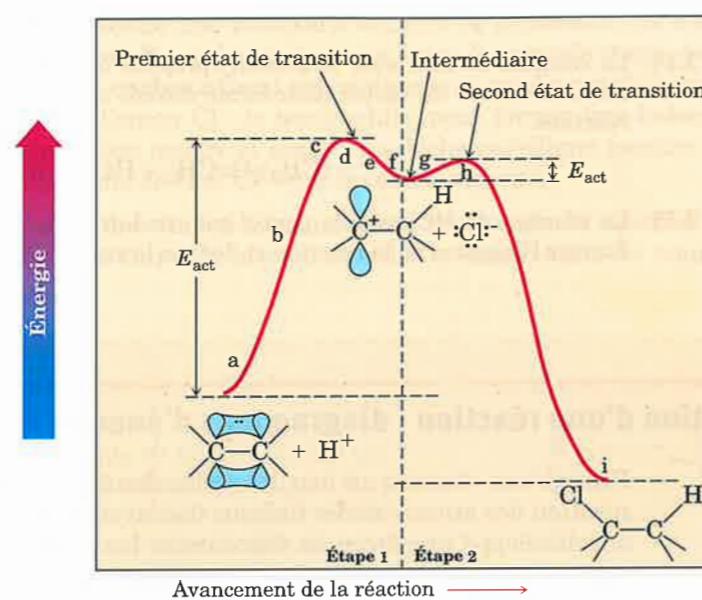
Au début de la réaction, l'énergie totale de l'éthylène et de HCl est indiquée sur la partie gauche du diagramme par le niveau d'énergie des réactifs (*figure 3.7a*). Comme les deux molécules interfèrent entre elles, leurs nuages électroniques tendent à se repousser l'un l'autre, ce qui va provoquer une élévation du niveau énergétique (*figure 3.7b*). Si la collision se fait avec suffisamment de force et dans une direction appropriée, les réactifs continuent leur approche mutuelle en dépit des répulsions, jusqu'à ce que la nouvelle liaison C–H commence à se former et que la liaison H–Cl commence à se rompre (*figure 3.7c*). À ce moment-là, une structure correspondant à un maximum d'énergie est formée ; on la nomme l'**état de transition** (*figure 3.7d*).

L'état de transition représente la structure de plus haute énergie impliquée dans cette étape de la réaction ; il ne peut pas être isolé. Néanmoins, nous pouvons l'imaginer comme étant une sorte de complexe activé des deux réactifs dans lequel la double liaison  $\pi$  C=C est partiellement rompue et la nouvelle liaison C–H est partiellement formée.

La différence d'énergie entre les réactifs et l'état de transition est appelée **énergie d'activation**,  $E_a$  ; elle est reliée directement à la vitesse de la réaction. Une énergie d'activation élevée a pour conséquence une vitesse de réaction lente, parce que peu de molécules de réactifs vont entrer en collision avec suffisamment d'énergie pour atteindre l'état de transition. Une énergie d'activation faible a pour résultat une vitesse de réaction élevée, car la plupart des molécules de réactifs seront assez énergétiques pour atteindre l'état de transition. Pour faire une analogie, imaginons des randonneurs escaladant le col d'une montagne. Si le dénivelé avec le col est important, les randonneurs auront besoin de beaucoup d'énergie pour l'escalader, et ils monteront lentement. Si, au contraire, le dénivelé avec le col est moins important, les randonneurs auront besoin de moins d'énergie et atteindront leur but plus facilement.

**FIGURE 3.7** L'énergie augmente à partir du niveau d'énergie initial (a) à mesure que les réactifs s'approchent l'un de l'autre (b et c) ; cette augmentation continue jusqu'à ce qu'un maximum d'énergie, l'état de transition (d), soit atteint.

Une réaction couronnée de succès libère de l'énergie (e) jusqu'à ce qu'un intermédiaire réactif de haute énergie (f) soit formé. Comme la liaison C–Cl se forme, l'énergie augmente à nouveau (g) jusqu'à ce qu'un second état de transition soit atteint (h). La réaction est favorisée car l'énergie des produits (i) est plus basse que celle des réactifs.



La plupart des réactions en chimie organique ont des énergies d'activation de l'ordre de 40-125 kJ.mol<sup>-1</sup> (10-30 kcal.mol<sup>-1</sup>). Les réactions avec des énergies d'activation inférieures à 80 kJ.mol<sup>-1</sup> ont lieu spontanément à température ambiante, voire à des températures inférieures, alors que les réactions qui ont des énergies d'activation élevées nécessitent un apport de chaleur pour avoir lieu. La chaleur fournit aux molécules qui entrent en collision assez d'énergie pour atteindre la barrière d'activation.

Lorsque l'état de transition est atteint, la réaction conduit à l'entité carbocationique (figure 3.7e). Une quantité d'énergie est libérée puisqu'une nouvelle liaison C–H s'est formée ; ainsi, la courbe du diagramme énergétique (figure 3.7) redescend pour atteindre un minimum. La structure représentée par ce minimum est appelée un **intermédiaire** (figure 3.7f). L'intermédiaire carbocationique dans la réaction étudiée est formé à la première étape du mécanisme et consommé dans la seconde.

L'énergie globale échangée durant la première étape de ce mécanisme est la différence entre l'énergie des réactifs et celle de carbocation, comme illustré dans la figure 3.7. Comme le carbocation est moins stable que l'alcène de départ, la première étape de cette réaction est endothermique et l'énergie est absorbée par le système dans cette étape du mécanisme. Comme le niveau d'énergie de cet intermédiaire est plus élevé que celui des réactifs de départ (éthylène + HCl) ou que celui du produit final (chloroéthane), l'intermédiaire réactionnel est réactif et ne peut pas être isolé. Il faut noter cependant qu'un intermédiaire réactif se situe à un minimum d'énergie, même s'il se situe à un haut niveau énergétique sur le diagramme. Les barrières énergétiques pour le faire réagir et fournir le produit final ou pour revenir en arrière vers les réactifs sont faibles. Dans certaines circonstances, son temps de vie est suffisamment long pour être observé par des techniques analytiques modernes. D'un autre côté, un intermédiaire réactionnel est à un maximum d'énergie sur le diagramme et ne peut pas exister assez longtemps pour être observé directement.

La barrière énergétique pour avoir une réaction entre le carbocation et l'anion chlorure est faible parce que la répulsion du nuage électronique entre ces molécules est très réduite (figure 3.7g). Dans le second état de transition, la liaison C–Cl est partiellement formée et la charge est distribuée entre les atomes (figure 3.7h). La

redescense de la courbe vers les produits finaux indique que l'énergie est libérée lorsque la liaison C–Cl est en train de se former et continue d'être libérée jusqu'à ce que les longueurs des liaisons soient idéales et que la géométrie du produit final soit atteinte (figure 3.7i).

**EXERCICE 3.16** Quelle est la réaction la plus rapide, celle où  $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ou bien celle où  $E_a = 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ?

## 3.10

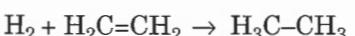
### Description d'une réaction : aspects énergétiques et catalyse

Comment pouvons-nous savoir quand les réactions ont lieu ou pas ? À quelle vitesse vont-elles se réaliser ? Premièrement, intéressons-nous à l'aspect temporel. Les réactions ont lieu lorsque l'échange global d'énergie — c'est-à-dire la différence entre l'énergie des réactifs initiaux (à gauche des diagrammes) et celle des produits finaux (à droite des diagrammes) est favorable. Autrement dit, les réactions où l'énergie des produits finaux est plus basse que celle des réactifs initiaux se produisent spontanément. Cette observation est la plupart du temps vraie, au regard de l'allure des diagrammes énergétiques. *Si le niveau d'énergie des produits finaux est plus bas que celui des réactifs initiaux, de l'énergie est libérée par le système et la réaction est favorisée. Par contre, si le niveau d'énergie des produits finaux est plus haut que celui des réactifs de départ, de l'énergie est absorbée par le système et la réaction n'est pas favorisée.* Il faut noter, par exemple, que le diagramme énergétique pour la réaction de HCl avec l'éthylène représenté dans la figure 3.7 montre que le niveau énergétique des produits formés était plus bas que celui des réactifs initiaux. La réaction est donc favorisée et s'effectue spontanément avec une libération d'énergie.

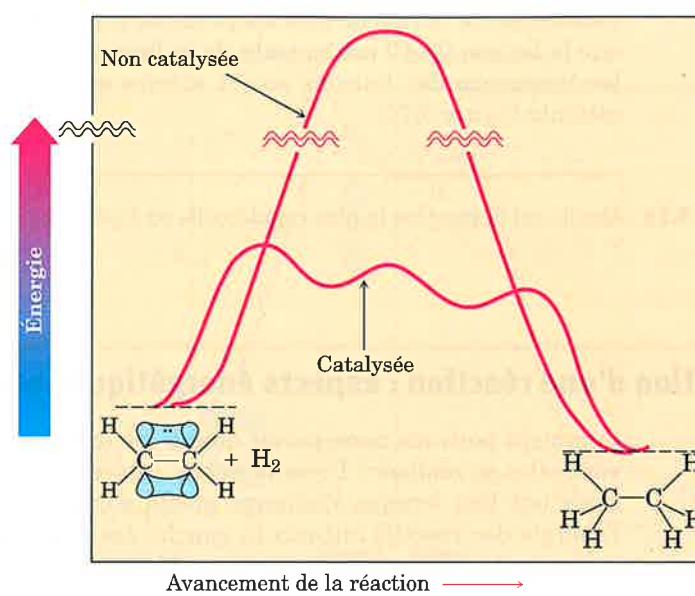
La vitesse à laquelle s'effectue une réaction ne peut pas être facilement prédite à partir de la différence d'énergie entre les réactifs et les produits. La vitesse de réaction dépend de son énergie d'activation. Plus l'énergie d'activation sera importante, plus la barrière pour que la réaction s'effectue sera grande, et plus la réaction sera lente.

Comment peut-on accélérer une réaction ? Il existe deux méthodes. On peut fournir aux réactifs plus d'énergie, ce qui leur permettra de passer plus facilement la barrière d'énergie. Dans quelques cas, ce sera relativement aisés : il faudra simplement augmenter la température de la réaction. Cependant, même à haute température, quelques réactions resteront trop lentes. De façon alternative, un autre mécanisme pour réaliser la réaction est de modifier les espèces présentes. L'addition de nouvelles espèces dans le milieu réactionnel peut parfois faire intervenir un autre mécanisme réactionnel avec des barrières d'activation différentes et de ce fait une vitesse de réaction différente. Les chimistes décrivent cette activité comme un essai de *catalyser* une réaction. Un **catalyseur** est un composé qui modifie la vitesse d'une réaction chimique en faisant intervenir un nouveau mécanisme. Dans le processus de modification de la vitesse de réaction, le catalyseur n'est pas consommé. Les catalyseurs classiques sont souvent des acides ( $\text{H}^+$ ), des métaux et des enzymes.

Le meilleur moyen d'illustrer le rôle d'un catalyseur est l'utilisation d'un diagramme d'énergie, comme illustré dans la figure 3.8. L'exemple étudié est la réaction entre les alcènes et le dihydrogène  $\text{H}_2$ , qui peut être exprimée :



**FIGURE 3.8** Un diagramme énergétique illustrant la réaction de l'éthylène avec  $H_2$  en présence ou en absence de catalyseur. La barrière d'énergie pour la réaction non catalysée est suffisamment élevée pour que la réaction ne puisse se faire facilement. Un catalyseur augmente la vitesse de réaction en faisant intervenir un mécanisme réactionnel différent. Le diagramme représenté pour la réaction catalysée est hypothétique : cette réaction simple retient encore l'attention de beaucoup de chercheurs.



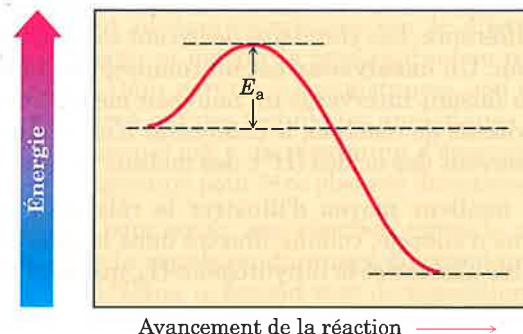
Même sous des conditions extrêmes, la réaction de l'éthylène avec le dihydrogène n'a pas lieu parce que la barrière d'énergie d'activation est beaucoup trop importante. Cependant, en introduisant un catalyseur comme un métal tel que le platine ou le palladium, la réaction a lieu rapidement dans des conditions douces. Le catalyseur métallique permet d'avoir un nouveau chemin réactionnel avec de nouveaux intermédiaires réactionnels et de nouvelles barrières d'énergie d'activation pour la réaction. Les catalyseurs augmentent les vitesses de réaction en abaissant les barrières d'énergie d'activation d'une réaction. Il est important de rappeler que l'ajout de plusieurs étapes dans un mécanisme réactionnel comme il est montré avec plus d'états de transition et plus d'intermédiaires réactionnels n'a pas d'impact sur la vitesse de la réaction. Les vitesses de réaction ne sont affectées que par l'importance de la barrière de l'énergie d'activation.

#### EXERCICE D'APPLICATION 3.7

Dessinez un diagramme énergétique pour une réaction en une seule étape qui soit rapide et fortement exothermique.

**STRATÉGIE** Une réaction rapide possède une énergie d'activation  $E_a$  faible et une réaction qui libère une grande quantité d'énergie va former des produits qui seront plus stables que les réactifs.

#### SOLUTION



**EXERCICE 3.17** Dessinez les diagrammes énergétiques de réactions représentant les situations suivantes :

- une réaction qui libère de l'énergie et qui se déroule en une étape
- une réaction qui absorbe de l'énergie et qui se déroule en une étape

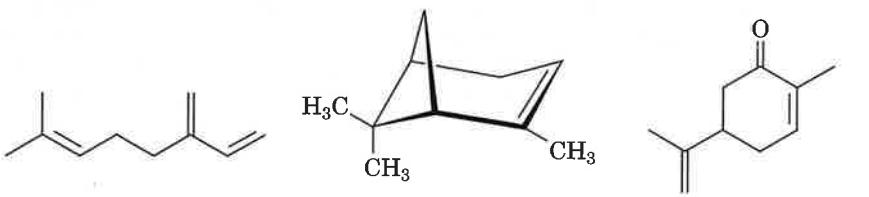
**EXERCICE 3.18** Représentez le diagramme énergétique pour une réaction en deux étapes avec une première étape qui absorbe de l'énergie et une seconde étape qui libère de l'énergie. Indiquez les intermédiaires.

#### INTERLUDE

#### Terpènes : alcènes rencontrés dans la nature

Il est connu depuis des siècles que l'entraînement à la vapeur d'eau de beaucoup de matières issues de plantes produit des mélanges odorants de liquides appelés *huiles essentielles*. Pendant des centaines d'années, les extraits de telles plantes ont été utilisés comme médicaments, épices ou parfums. L'étude des huiles essentielles a aussi joué un rôle important dans l'émergence de la chimie organique au rang de science durant le dix-neuvième siècle.

Chimiquement, les huiles essentielles issues de plantes sont constituées majoritairement de mélanges de composés appelés *terpènes* — petites molécules organiques avec une très grande diversité structurale. Des milliers de terpènes différents sont connus à ce jour, et beaucoup possèdent des doubles liaisons carbone-carbone. Quelques-uns sont des hydrocarbures, d'autres possèdent des atomes d'oxygène. Certains sont des molécules linéaires, d'autres contiennent des cycles. Par exemple :

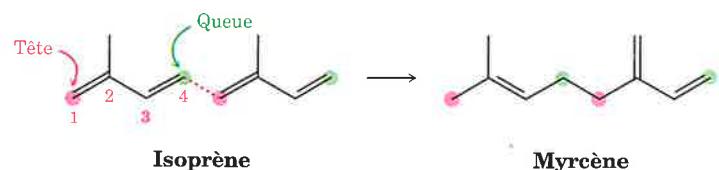


Myrcène  
(essence de laurier)

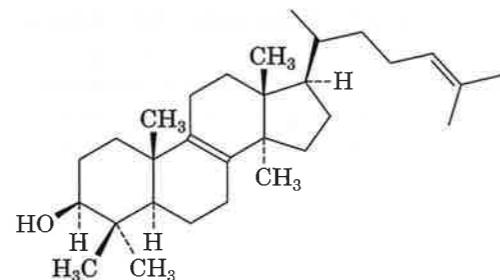
α-Pinène  
(térebinthine)

Carvone  
(essence de menthe verte)

Tous les terpènes sont apparentés malgré leur manifeste différence structurale. Selon un formalisme appelé *règle isoprénique*, les terpènes peuvent être considérés comme résultant de jonctions tête à queue d'unités à 5 carbones, l'isoprène (2-méthylbuta-1,3-diène). Le carbone 1 est la tête de l'unité isoprène et le carbone 4 est la queue. Par exemple, le myrcène contient deux unités isoprènes reliées selon un motif tête à queue pour former une chaîne à 8 carbones avec deux ramifications à 1 carbone. De façon similaire, l'α-pinène contient deux motifs isoprènes assemblés dans une structure cyclique plus complexe (Essayez d'identifier les motifs isoprènes dans l'α-pinène).

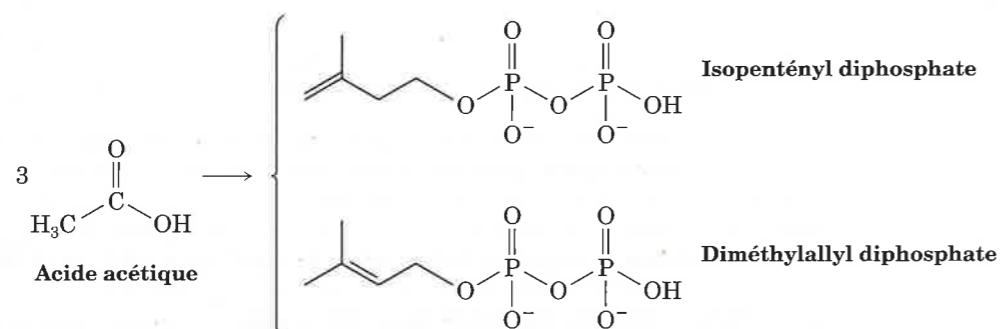


Les terpènes sont classés en fonction du nombre d'unités isoprènes qui les composent. Ainsi, les *monoterpènes* sont des substances possédant 10 carbones bio-synthétisées à partir de deux unités isoprènes, les *sesquiterpènes* des substances avec 15 carbones issues de trois unités isoprènes, les *diterpènes*, des substances avec 20 carbones issues de quatre unités isoprènes, etc. Les monoterpènes et les sesquiterpènes sont rencontrés essentiellement dans les plantes, mais les terpènes plus lourds sont présents aussi bien dans les plantes que dans les animaux, et beaucoup d'entre eux ont des rôles biologiques importants. Par exemple, le lanostérol, un triterpène, est un précurseur à partir duquel toutes les hormones stéroïdiennes sont fabriquées.



Lanostérol, un triterpène ( $C_{30}$ )

Des recherches ont montré que l'isoprène lui-même n'est pas le vrai précurseur biologique des terpènes. La nature utilise à la place deux équivalents d'isoprène, le diphosphate d'isopentényle et le diphosphate de diméthylallyle, des molécules à 5 carbones synthétisées elles-mêmes à partir de l'acide acétique. Chaque étape de la conversion biologique à partir de l'acide acétique en passant par le lanostérol jusqu'aux stéroïdes humains a été élucidée (une immense prouesse qui a été récompensée par plusieurs prix Nobel).



## Résumé et mots-clés

alcènes, 77  
addition (réaction d'), 87  
carbocation, 94  
catalyseur, 97  
diagramme d'énergie, 95  
électrophile, 90  
élimination (réaction d'), 87  
énergie d'activation ( $E_a$ ), 95  
état de transition, 95  
hétérolytique (réaction), 88  
homolytique, 89  
insaturation, 78  
intermédiaire, 96  
mécanisme, 88  
nomenclature *E*, *Z*, 83  
nucléophile, 90  
radicalaire (réaction), 88  
règles séquentielles (IUPAC), 83  
substitution (réaction de), 87  
transposition (ou réarrangement), 87

Les **alcènes** sont des hydrocarbures qui contiennent une ou plusieurs doubles liaisons carbone-carbone. Parce qu'ils possèdent moins d'hydrogènes que les alcanes correspondants, les alcènes sont souvent qualifiés de composés insaturés. Une double liaison est formée d'une liaison  $\sigma$  obtenue par recouvrement frontal de deux orbitales  $sp^2$  et de la liaison  $\pi$  résultant du recouvrement latéral de deux orbitales  $p$ . Parce que la rotation autour de la double liaison n'est pas possible, les alcènes substitués peuvent exister sous la forme de **stéréoisomères *cis-trans***. La géométrie de la double liaison peut être décrite comme étant ***Z* (zusammen)** ou ***E* (entgegen)** en appliquant une série de règles séquentielles.

Une description complète du déroulement d'une réaction s'appelle un **mécanisme**. Il existe deux grands types de mécanismes en chimie organique : les mécanismes hétérolytiques et radicalaires. Les **réactions hétérolytiques** (les plus courantes) procèdent lorsqu'un réactif électriquement enrichi ou **nucléophile** donne une paire d'électrons à un réactif électriquement appauvri ou **électrophile**, pour former une nouvelle liaison. Les **réactions radicalaires** font intervenir une espèce ayant un électron célibataire et ont lieu lorsque les réactifs apportent chacun un électron pour créer une nouvelle liaison.

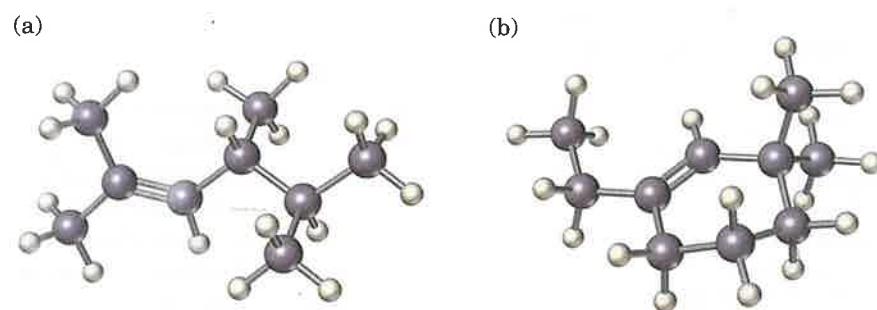
Une réaction peut être décrite schématiquement en utilisant un diagramme énergétique qui suit l'évolution de la réaction du réactif de départ jusqu'à l'obtention du produit final. Toutes les réactions se font *via* un état de transition qui correspond au niveau énergétique le plus élevé atteint. La quantité d'énergie nécessaire aux réactifs pour atteindre l'état de transition est l'**énergie d'activation**,  $E_a$ . Plus l'énergie d'activation est grande, plus la réaction est lente.

Beaucoup de réactions ont lieu en plusieurs étapes et font intervenir la formation d'**intermédiaire(s)**. Un intermédiaire est une espèce formée au cours d'une réaction multiétapes et qui se trouve à un minimum d'énergie entre deux états de transition. Les intermédiaires sont plus stables que les états de transition, mais sont souvent trop réactifs pour être isolés. Les catalyseurs augmentent les vitesses de réaction en procurant un mécanisme alternatif.

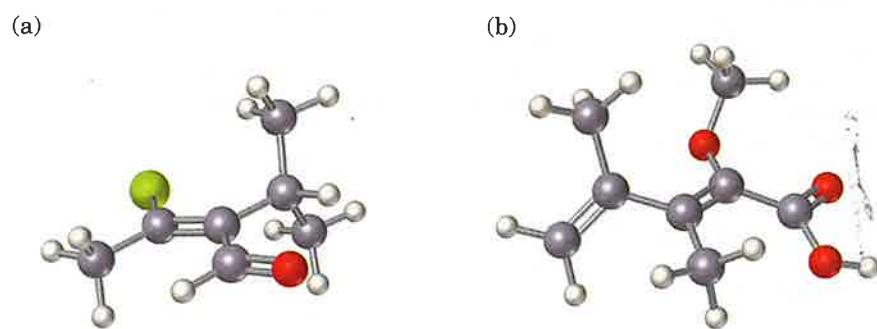
## EXERCICES

### Visualisons la chimie dans l'espace

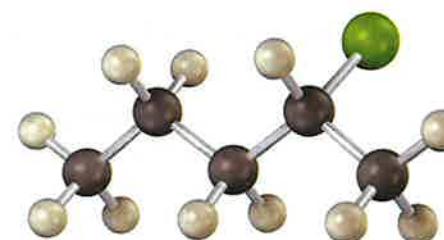
- 3.19 Donnez la stéréochimie (*E* ou *Z*) de chacun des alcènes suivants et dessinez chaque molécule en représentation simplifiée (gris = C, jaune vert = Cl, rouge = O vert clair = H).



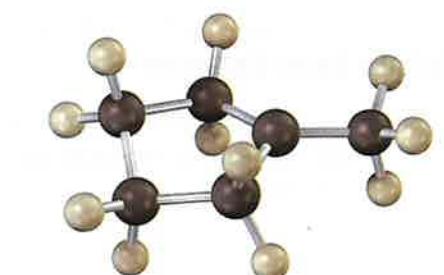
3.20 Donnez le nom, selon la nomenclature de l'IUPAC, des alcènes suivants et dessinez-les en représentation simplifiée.



3.21 Le chloroalcane suivant peut être préparé par addition de HCl sur deux alcènes différents. Nommez et dessinez la structure des deux alcènes (jaune-vert = Cl).



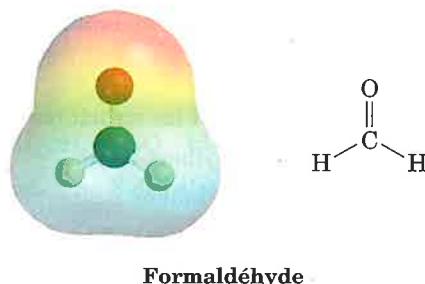
3.22 Le carbocation suivant est un intermédiaire possible de l'addition électrophile de HCl avec deux alcènes différents. Écrivez les structures des deux alcènes.



#### RÉACTIONS, NUCLÉOPHILES ET ÉLECTROPHILES

#### NOMENCLATURE

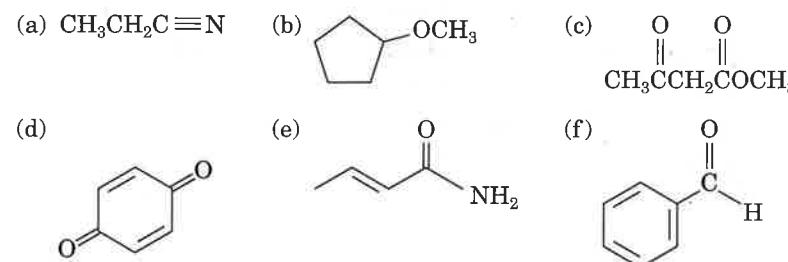
3.23 La carte des potentiels électrostatiques du formaldéhyde est représentée ci-dessous. L'atome de carbone du formaldéhyde est-il un centre électrophile ou un centre nucléophile ? Justifiez votre réponse.



### Exercices supplémentaires

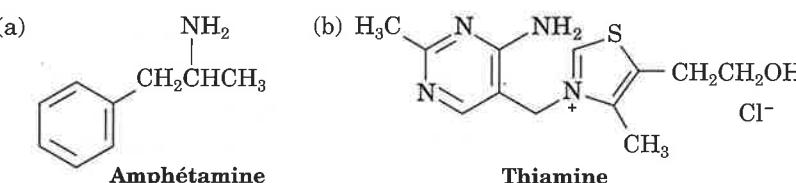
#### GROUPEMENTS FONCTIONNELS

3.24 Identifiez les groupements fonctionnels dans chacune des molécules suivantes :



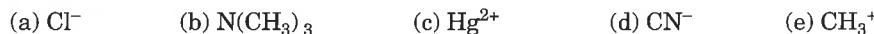
3.25 Indiquez le sens de la polarisation dans les groupes fonctionnels que vous avez identifiés dans l'exercice 3.24.

3.26 Identifiez les groupes fonctionnels dans chacune des molécules suivantes :

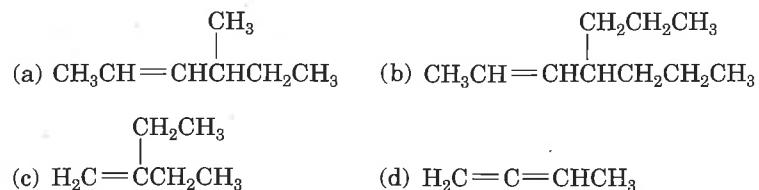


3.27 Expliquez les différences entre une réaction d'addition, d'élimination, de substitution et une transposition.

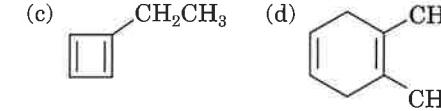
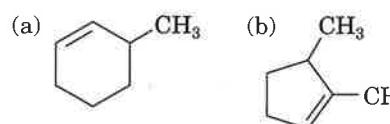
3.28 Parmi les espèces suivantes, quelles sont celles qui possèdent un caractère électrophile et celles qui possèdent un caractère nucléophile ?



3.29 Donnez le nom des alcènes suivants, selon les règles de l'IUPAC :



3.30 Donnez le nom des alcènes cycliques suivants, selon les règles de l'IUPAC :



3.31 Représentez les structures correspondant aux noms suivants :

(a) 3-Propylhept-2-ène

(b) 2,4-Diméthylhex-2-ène

(c) Octa-1,5-diène

(d) 4-Méthylpenta-1,3-diène

(e) *cis*-4,4-Diméthylhex-2-ène

(f) (*E*)-3-Méthylhept-3-ène

3.32 Représentez la structure des alcènes cycliques suivants :

(a) *cis*-4,5-Diméthylcyclohexène

(b) 3,3,4,4-Tétraméthylcyclobutène

3.33 Les noms suivants ne sont pas corrects. Représentez la structure de chacune des molécules suivantes et donnez leur nom correct, selon les règles de l'IUPAC.

(a) 1-Méthylcyclopent-2-ène

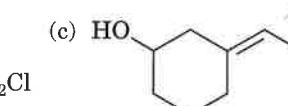
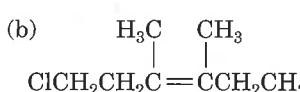
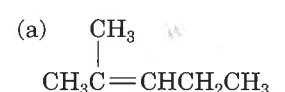
(b) 1-Méthylpent-1-ène

(c) 6-Éthylcycloheptène

(d) 3-Méthyl-2-éthylcyclohexène

3.34 Un composé de formule brute  $C_9H_{14}$  ne contient ni cycle, ni triple liaison. Combien de doubles liaisons possède-t-il ?

3.35 Parmi les molécules suivantes, indiquez celles qui présentent une isomérie *cis-trans* :



3.36 Représentez et nommez les molécules correspondant aux descriptions suivantes :

(a) Un alcène de formule  $C_6H_{12}$  qui ne présente pas d'isomérie *cis-trans*.

(b) L'isomère *E* d'un alcène trisubstitué de formule brute  $C_6H_{12}$ .

(c) Un alcène cyclique de formule  $C_7H_{12}$ , ayant une double liaison tétrasubstituée.

3.37 En ne tenant pas compte de l'isomérie *cis-trans*, il existe cinq composés de formule brute  $C_4H_8$ . Représentez-les et nommez-les selon les règles de l'IUPAC.

3.38 Parmi les molécules représentées dans l'exercice 3.37, lesquelles présentent une isomérie *cis-trans*? Représentez alors les isomères *cis* et *trans* et nommez-les selon les règles de la nomenclature de l'IUPAC.

3.39 Représentez les quatre structures possibles pour chacune des formules brutes suivantes :

(a)  $C_6H_{10}$

(b)  $C_8H_8O$

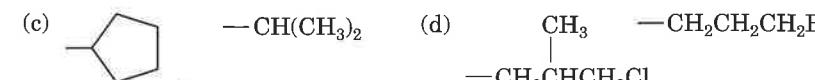
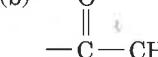
(c)  $C_7H_{10}Cl_2$

3.40 Comment pouvez-vous expliquer que le cyclohexène ne présente pas d'isomérie *cis-trans* alors que le cyclodécène en présente ?

3.41 Classez les séries de substituants suivants par ordre de priorité en suivant les règles séquentielles.

(a)  $—CH_2CH_3$ ,  $—CH_2CH_2CH_3$

(b)



3.42 Classez les séries de substituants suivants par ordre de priorité en suivant les règles séquentielles.

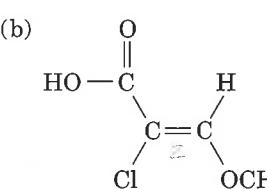
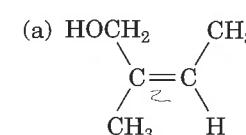
(a)  $—CH_3$ ,  $—Br$ ,  $—H$ ,  $—I$

(b)  $—OH$ ,  $—OCH_3$ ,  $—H$ ,  $—COOH$

(c)  $—CH_3$ ,  $—COOH$ ,  $—CH_2OH$ ,  $—CHO$

(d)  $—CH_3$ ,  $—CH=CH_2$ ,  $—CH_2CH_3$ ,  $—CH(CH_3)_2$

3.43 Donnez la configuration *E* ou *Z* des alcènes suivants :

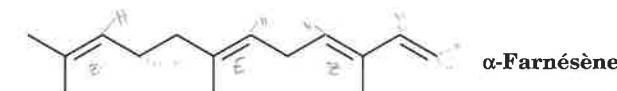


3.44 Représentez et nommez les cinq isomères de l'alcène de formule brute  $C_5H_{10}$ . On ignorera dans cet exercice l'isométrie *cis-trans*.

3.45 Représentez et nommez tous les stéréoisomères possibles du hepta-2,4-diène.

3.46 Le menthène est un hydrocarbure présent dans la menthe. Il se nomme selon les règles de la nomenclature de l'IUPAC 1-isopropyl-4-méthylcyclohexène. Quelle est sa structure ?

3.47 L' $\alpha$ -farnésène est un constituant de la peau des pommes. Quel est son nom selon la nomenclature de l'IUPAC ?



$\alpha$ -Farnésène

**DIAGRAMME  
ÉNERGÉTIQUE  
RÉACTIONNEL**

3.48 Indiquez la configuration *E* ou *Z* pour chacune des doubles liaisons de l' $\alpha$ -farnésène (exercice 3.47).

3.49 Si une réaction possède une énergie d'activation  $E_a = 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , est-elle rapide ou lente à température ambiante ? Expliquez.

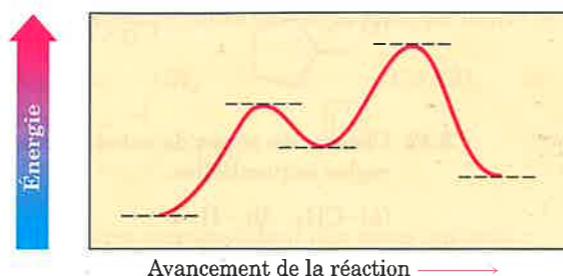
3.50 Représentez le diagramme énergétique d'une réaction exothermique en deux étapes, dont la première étape est plus rapide que la seconde. Indiquez les parties du diagramme correspondant aux réactifs, aux produits, aux états de transitions, aux intermédiaires, aux énergies d'activation et l'échange énergétique global de la réaction.

3.51 Représentez le diagramme énergétique d'une réaction en deux étapes dont la seconde étape est plus rapide que la première.

3.52 Représentez le diagramme énergétique d'une réaction dont les produits finaux et les réactifs initiaux sont de même stabilité.

3.53 Indiquez la différence entre un état de transition et un intermédiaire réactionnel.

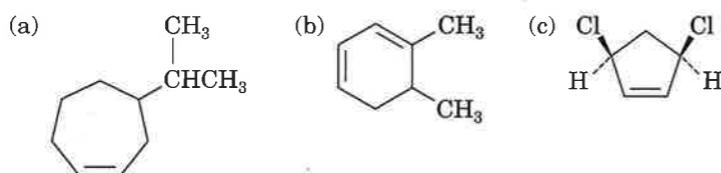
3.54 Soit le diagramme énergétique suivant. Répondez aux questions ci-dessous en justifiant vos réponses.



- (a) Indiquez l'échange énergétique total de la réaction. Est-il positif ou négatif?
  - (b) Combien d'étapes sont impliquées dans la réaction?
  - (c) Quelle étape est la plus rapide?
  - (d) Combien y a-t-il d'états de transition? Indiquez-les sur le diagramme.

## EXERCICES COMPLÉMENTAIRES

- 3.55 Nommez les alcènes cycliques suivants selon la nomenclature de l'IUPAC :

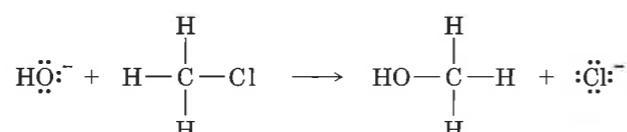


- 3.56** La réaction du 2-méthylpropène avec HCl doit, en principe, conduire à un mélange de deux produits. Représentez-les.

- 3.57 Donnez un exemple pour chacune des espèces suivantes :

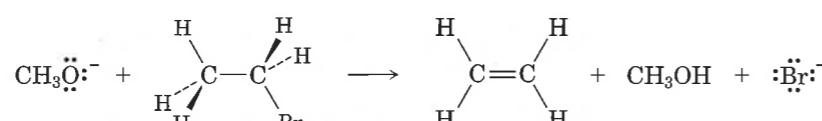


- 3.58** L'ion hydroxyde réagit avec le chlorométhane dans un processus en une seule étape selon l'équation suivante :



Identifiez les liaisons rompues et formées, et dessinez les flèches curvilignes pour représenter le mouvement des électrons pendant la réaction.

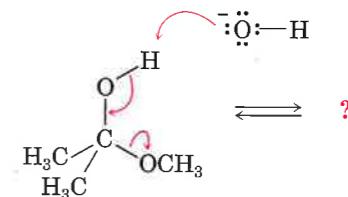
- 3.59** L'ion méthylate ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) réagit avec le bromoéthane dans un processus en une seule étape selon l'équation suivante :



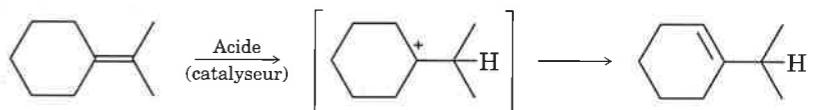
Identifiez les liaisons rompues et formées, et dessinez les flèches curvilignes pour représenter le mouvement des électrons pendant la réaction.

## DOMAINE MÉDICAL

- 3.60** Suivez le mouvement des électrons indiqué par les flèches curvilignes dans la réaction suivante et indiquez quels produits sont formés.



- 3.61** Lorsque l'isopropylidène cyclohexane est mis en réaction avec un acide fort à température ambiante, une isomérisation se produit *via* le mécanisme présenté ci-dessous, pour conduire au 1-isopropylcyclohexène.



### Isopropylidène cyclohexane

### 1-Isopropylcyclohexène

À l'équilibre, le mélange de produits obtenu est composé d'environ 30 % d'isopropylidène cyclohexane et d'environ 70 % de 1-isopropylcyclohexène.

- (a) De quel type de réaction s'agit-il ? Le mécanisme est-il hétérolytique ou radicalaire ?

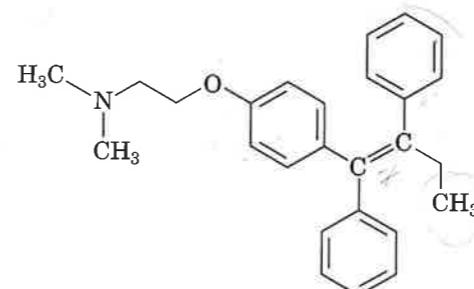
(b) Indiquez, par des flèches curvilignes, le déplacement des électrons dans chaque étape.

- 3.62** Nous allons voir dans le chapitre suivant que la stabilité des carbocations est fonction, entre autres, du nombre de groupements alkyle portés par le centre carboné chargé positivement (plus le nombre de groupements alkyle sera grand, plus le carbocation sera stable). Représentez les deux intermédiaires carbocationiques possibles qui peuvent se former lors de la réaction de HCl avec le 2-méthylpropène (*exercice 3.56*). Indiquez celui qui est le plus stable et quel produit va se former.

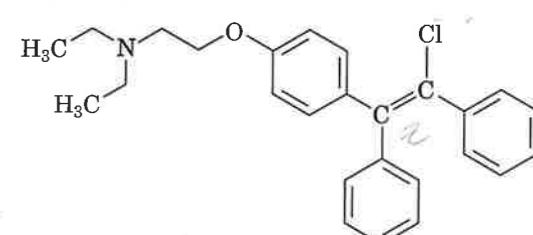
- 3.63** Le tamoxifène et le clomiphène ont des structures très voisines (parce qu'ils miment des stéroïdes similaires), mais des utilisations radicalement différentes.

- (a) Identifiez quatre groupements fonctionnels différents dans le tamoxifène et le clomiphène.

- (b) Indiquez si la double liaison de l'alcène est *E* ou *Z* dans chaque molécule.



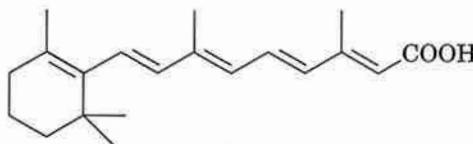
## Tamoxifène, pour le traitement du cancer



## Clomiphène, utilisé pour la fertilité

**3.64** Le Rétine A est communément utilisé pour réduire les rides et dans le traitement des acnés graves.

- Quels sont les deux groupements fonctionnels présents dans le Rétine A ?
- Quelle est la formule moléculaire du Rétine A ?
- Étant donné que la double liaison dans le cyclohexène ne peut pas s'isomériser, comment beaucoup de molécules différentes résultant de l'isomérisation de double liaison sont possibles ?



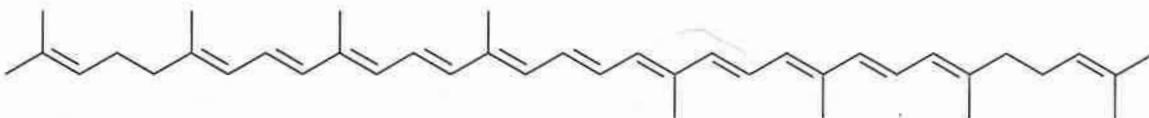
Rétine A (acide rétinoïque),  
« un agent anti-rides »

**DOMAINE  
AGROCHIMIQUE**

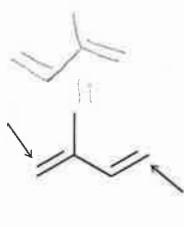
**3.65** Les plantes utilisent les unités isoprènes pour fabriquer des molécules plus grandes telles que le lycopène, qui donne aux tomates leur couleur rouge, et le  $\beta$ -carotène.

- Chaque carbone dans le lycopène et le  $\beta$ -carotène provient d'une unité isoprène. En commençant par une extrémité de la molécule, entourez tous les motifs isoprènes contigus dans les deux pigments. (L'encart peut vous aider à résoudre cet exercice.)

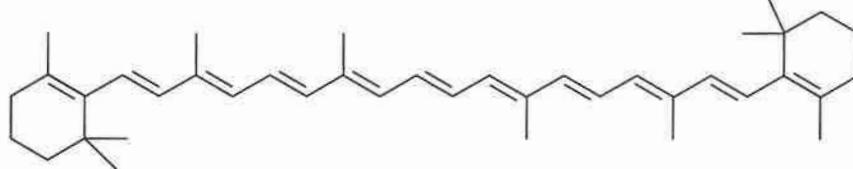
- Calculer les formules moléculaires pour le lycopène et le  $\beta$ -carotène.



Lycopène



Isoprène

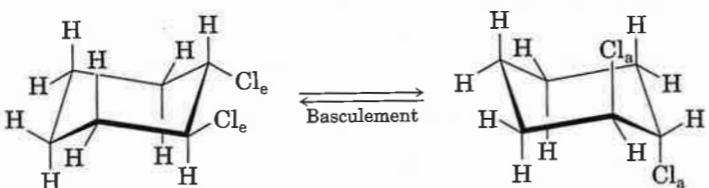


$\beta$ -Carotène

**3.66** En vous basant sur la réponse donnée au problème 3.65, quelle est la relation entre le lycopène et le  $\beta$ -carotène ?

**3.67** Examinez le lycopène et le  $\beta$ -carotène (problème 3.65). Les plantes fabriquent le  $\beta$ -carotène à partir du lycopène. Identifiez les deux liaisons  $\sigma$  dans le  $\beta$ -carotène qui résultent de deux réactions de cyclisation qui ont lieu sur le lycopène.

2.25 Les positions axiales et équatoriales alternent sur chaque face du cycle.



2.26 1-Chloro-2,4-diméthylcyclohexane ; moins stable.

### Chapitre 3

- 3.1 (a) 4-Méthylpent-1-ène (b) Hept-3-ène  
(c) Hepta-1,5-diène (d) 2-Méthylhex-3-ène

- 3.2 (a) 1,2-Diméthylcyclohexène (b) 4,4-Diméthylcycloheptène  
(c) 3-Isopropylcyclopentène

- 3.3 (a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  (b)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$   
(c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  (d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$

3.4 Les composés (c), (d), (e) et (f) peuvent exister sous forme d'une paire d'isomères.

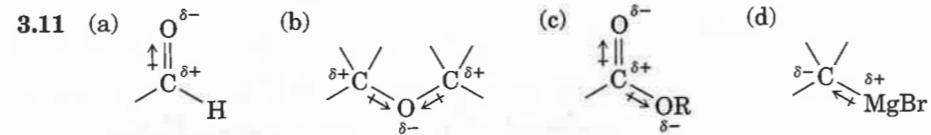
- 3.5 (a) *cis*-3,4-Diméthylhex-2-ène (b) *trans*-6-Méthylhept-3-ène.  
3.6 (a) Br (b) Br (c)  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (d) OH (e)  $\text{CH}_2\text{OH}$  (f)  $\text{CH}=\text{O}$

3.7  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  est prioritaire.

- 3.8 (a) *Z* (b) *E*

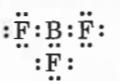
3.9 *Z*

- 3.10 (a) Substitution (b) Élimination (c) Addition



3.12 Électrophile : (a), (c). Nucléophile : (b), (d), (e).

3.13 Le bore est un acide de Lewis et un électrophile parce qu'il n'a que six électrons dans sa couche de valence.



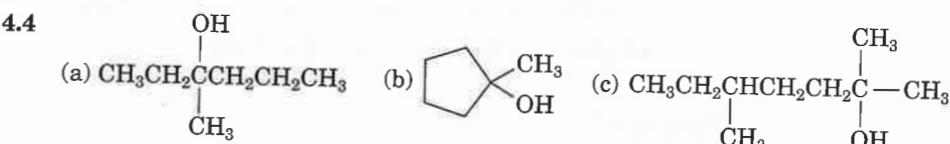
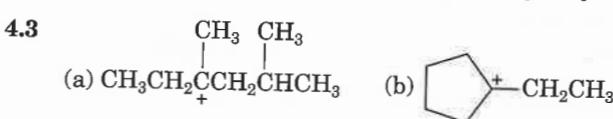
3.14  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

3.15 2-Chloropentane et 3-chloropentane.

3.16 La réaction avec  $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est plus rapide.

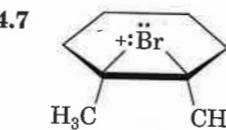
### Chapitre 4

- 4.1 (a) 2-Chlorobutane (b) 2-Iodo-2-méthylpentane (c) Chlorocyclohexane  
4.2 (a) Cyclopentène (b) Hex-3-ène  
(c) 1-Isopropylcyclohexène (d) Cyclohexyléthylène (vinylcyclohexane)

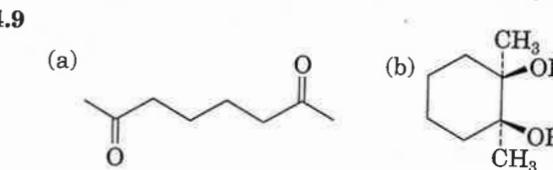


- 4.5 (a) But-1-ène ou but-2-ène  
(b) 3-Méthylpent-2-ène ou 2-éthylbut-1-ène  
(c) 1,2-Diméthylcyclohexène ou 2,3-diméthylcyclohexène

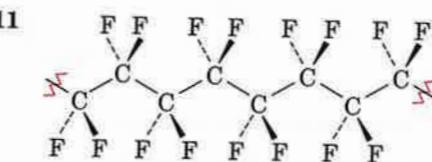
4.6 *trans*-1,2-Dibromo-1,2-diméthylcyclohexane



- 4.8 (a) 2-Méthylpentane (b) 1,1-Diméthylcyclopentane

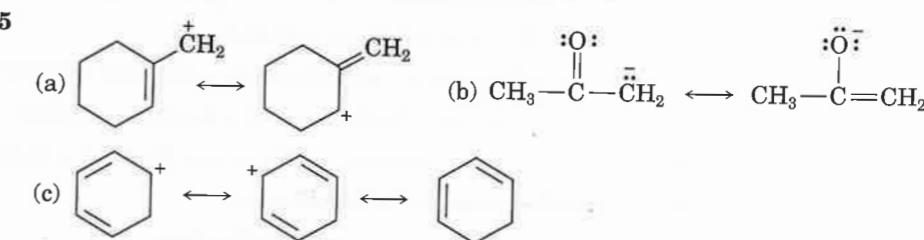
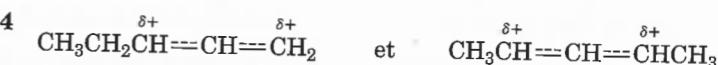


- 4.10 (a) 2-Méthylpropène (b) Hex-3-ène

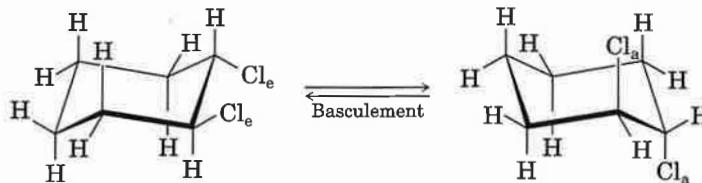


4.12 1,4-Dibromobut-2-ène et 3,4-dibromobut-1-ène

4.13 4-Chloropent-2-ène, 3-chloropent-1-ène, 1-chloropent-2-ène



2.25 Les positions axiales et équatoriales alternent sur chaque face du cycle.



2.26 1-Chloro-2,4-diméthylcyclohexane ; moins stable.

### Chapitre 3

3.1 (a) 4-Méthylpent-1-ène

(b) Hept-3-ène

(c) Hepta-1,5-diène

(d) 2-Méthylhex-3-ène

3.2 (a) 1,2-Diméthylcyclohexène

(b) 4,4-Diméthylcycloheptène

(c) 3-Isopropylcyclopentène

3.3



(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(b)  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CHCH}_3$



(c)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$



(d)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CC}(\text{CH}_3)_3$

3.4 Les composés (c), (d), (e) et (f) peuvent exister sous forme d'une paire d'isomères.

3.5 (a) *cis*-3,4-Diméthylhex-2-ène

(b) *trans*-6-Méthylhept-3-ène.

3.6 (a) Br (b) Br (c)  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (d) OH (e)  $\text{CH}_2\text{OH}$  (f)  $\text{CH}=\text{O}$

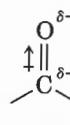
3.7  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  est prioritaire.

3.8 (a) *Z* (b) *E*

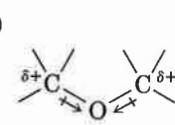
3.9 *Z*

3.10 (a) Substitution (b) Élimination (c) Addition

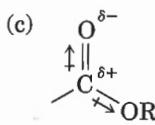
3.11 (a)



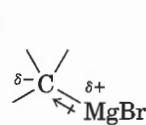
(b)



(c)

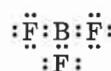


(d)



3.12 Électrophile : (a), (c). Nucléophile : (b), (d), (e).

3.13 Le bore est un acide de Lewis et un électrophile parce qu'il n'a que six électrons dans sa couche de valence.



3.14  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$

3.15 2-Chloropentane et 3-chloropentane.

3.16 La réaction avec  $E_a = 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$  est plus rapide.