

# La réactivité en chimie

The last one ! Courage <3

## IV – NOTIONS D'ÉLECTROPHILIE ET DE NUCLÉOPHILIE

### A) NUCLÉOPHILIE



→ Le déroulement des réactions hétérolytiques est lié à la polarisation des liaisons covalentes.

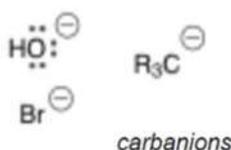
♥ **Nucléophile** : réactif possédant un atome central relativement **riche en électrons** (à forte densité électronique) pouvant **former une liaison** en **donnant une paire d'électrons** à un atome électroniquement pauvre.

Un nucléophile possède les électrons nécessaires à la formation d'une liaison, sous la forme soit d'un **doublet libre** soit d'un **doublet facilement mobilisable** au cours d'un mécanisme concerté. (nucléophile neutre ou chargé négativement, faible ou fort).

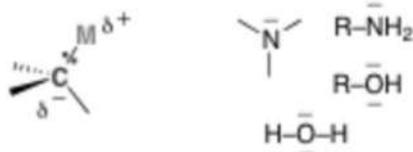
Il possède aussi une **densité électronique forte**. Ceci lui permettra de donner des électrons à un site électroniquement pauvre.

On peut avoir :

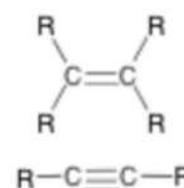
Espèces chargées négativement (anions)



Espèces neutres possédant un ou plusieurs doublets non liants



Espèces possédant des doubles ou triples liaisons (électrons  $\pi$ )



Plus le doublet d'électron est disponible plus le site est nucléophile :

😊 Les **atomes volumineux** sont plus nucléophiles (s'ils sont volumineux on va avoir beaucoup d'électrons qui seront repartis sur des couches de plus en plus éloignées du noyau, les électrons des couches externes seront beaucoup plus facilement mobilisables car ils seront loin du noyau, les interactions entre les électrons et le noyau seront diminuées)

😞 L'encombrement diminue la nucléophilie (si la molécule est encombrée, les électrons seront moins facilement atteignables, on galèrera plus à les mobiliser, ex : si tu es en t-shirt et qu'on te demande d'attraper un collier(=électron) c'est plus facile que si le collier est sous 3 couches de pulls, manteaux (=encombrement) et tout)

→ La nucléophilie augmente vers le **bas** et la **gauche** de la classification périodique.

Periodic Table of the Elements

## B) ELECTROPHILIE



On a donc des espèces riches en électrons, mais aussi des espèces pauvres en électrons : les électrophiles

♥ **Electrophile** : réactif possédant un atome central relativement **pauvre en électrons** (faible densité électronique) pouvant former une liaison en **acceptant une paire d'électrons** provenant d'un nucléophile.

Les électrophiles disposent d'une **case vide** (lacune électronique), ou **susceptible de se libérer** au cours d'un mécanisme concerté (on peut avoir un groupement qui se libère pour laisser la place à une case vacante).

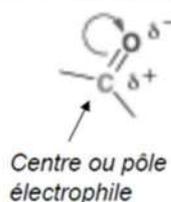
Par exemple on peut avoir :

Ex : les carbonyles C=O

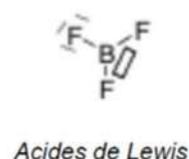
Espèces chargées positivement (cations)



Espèces neutres pouvant libérer une lacune électronique



Espèces neutres possédant une lacune électronique (orbitale vacante)



Caractéristique fondamentale des réactions hétérolytiques :

→ Les sites électroniquement enrichis (=nucléophiles) d'une molécule réagissent avec les sites électroniquement appauvris (=électrophiles) d'une autre molécule.

**ATTENTION** : ce ne sont PAS les électrophiles qui réagissent SUR les nucléophiles. Mais ce sont bien les **nucléophiles** qui réagissent **SUR** les **électrophiles** !!!!

○ Exemple :

Si dans cette série on vous demande d'identifier les électrophiles et/ou les nucléophiles il faut donc trouver les molécules riches en électrons et les molécules appauvries en électrons.

Lorsqu'on a un doute, il faut toujours regarder l'**atome de carbone**, c'est lui qui donnera la nature de l'espèce nucléophile/électrophile en chimie organique.

|   |   |
|---|---|
| <b>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl</b> | On a une liaison C – Cl. Du fait de la différence d'électronégativité entre C et Cl, on a le Cl beaucoup plus électronégatif que le C. Le Cl va donc attirer les électrons et créer un déficit en électrons au niveau de l'atome de carbone qui prend une charge partielle δ+<br>→ <b>Electrophile</b><br>Car déficit d'électrons au niveau du carbone  |
| <b>AlCl<sub>3</sub></b>                             | L'aluminium Al possède une case vacante, donc une lacune électronique. ON a de nouveau un déficit d'électrons. Il va accepter un DNL<br>→ <b>Electrophile</b>   |
| <b>HC≡C-</b>  | C'est un alcynure. Cette espèce est très chargée en électrons (triple liaison, charge négative)<br>→ <b>Nucléophile</b>   |
| <b>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sup>-</sup></b>    | C'est un alcoolate (=alcool auquel on a arraché son proton), l'espèce est très riche en électrons<br>→ <b>Nucléophile</b>   |
| <b>CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub></b>                 | Aucun effet électronique particulier, les électrons sont bien repartis le long de la liaison. Cette molécule n'est ni nucléophile ni électrophile<br>→ <b>Neutre</b>  |
| <b>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub></b>                 | Le doublet non-liant de l'amine NH <sub>2</sub> va faire qu'on aura une forte densité électronique<br>→ <b>Nucléophile</b>  |
| <b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>                   | Charge positive par déficit d'électrons<br>→ <b>Electrophile</b>  |
| <b>CH<sub>3</sub>MgBr</b>                           | Mg est un organométallique très peu électronégatif, il sera plutôt classé comme électropositif. Entre les 2, le carbone sera beaucoup plus électronégatif que le Mg. Ainsi dans ce cas présent c'est le carbone qui attirera les électrons et qui sera δ-, tandis que le Mg sera δ+.<br>au regard du carbone on a une espèce...<br>→ <b>Nucléophile</b> |
| <b>PI<sub>3</sub></b>                               | Sur le phosphore P on a normalement un DNL, donc une forte densité électronique<br>→ <b>Nucléophile</b>   |

### C) AMBIVALENCE NUCLÉOPHILIE / BASICITÉ



Une espèce riche en électrons, qu'elle soit chargée ou neutre, va avoir la possibilité de réagir de 2 façons différentes :

- **BASE** : Capturer un proton :  $B^- + H^+ \rightleftharpoons BH$
- **NUCLEOPHILE** : Réagir sur un site déficitaire en électron



- La **nucléophilie** correspond à la **disponibilité des doublets** électroniques. C'est une grandeur qui ne dépend que de la structure électronique des réactifs et qui est donc purement **cinétique**.
- La **basicité de Brönsted** est par contre une grandeur liée uniquement au **pKa et à la stabilité** d'un couple et donc à un équilibre **thermodynamique**

Une espèce riche en électrons pourra soit agir en tant que base (dirigée par des paramètres thermodynamiques) soit en tant que nucléophile (suivant des paramètres cinétiques)

L'étude des paramètres stériques et/ou électroniques permet généralement de déterminer le caractère dominant :

|                      | Nucléophilie  | Basicité   |
|----------------------|---|--|
| Encombr-<br>ement    | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Diminue</b> avec l'encombrement stérique. A charge équivalente, une petite molécule réagira plus vite (contrôle cinétique)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Augmente</b> avec l'encombrement stérique</li> </ul>   |
| Taille de<br>l'atome | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Augmente</b> avec la <b>taille de l'atome</b>. Un nuage électronique plus gros augmentera la disponibilité des doublets.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ <b>Diminue</b> avec la taille de l'atome. Plus l'atome porteur est électronégatif, moins ses doublets sont nucléophiles.</li> </ul> |

Petit récap →

|  |                     |
|--|---------------------|
| BASE                                   | NUCLEOPHILE         |
| Thermodynamique ( $\Delta rG$ )        | Cinétique ( $E_a$ ) |
| Encombrement stérique + électronégatif | Volumineux          |

Dédis à Flavie qui a regardé mes fiches, cette fille est incroyable  
 Dédis à Emma aussi parce que son duo avec Flavie est dingos  
 Dédis à Salah et Enzo mes fillots fan de chimie  
 Dédis à Assyl une de mes meilleures rencontres de l'année  
 Pas dédis à mes clés dans mon appart lol...  
 Dédis aussi à Nath car ce gars est trop gentil et son flow est fou