

Cours 2 : Introduction à la réactivité



I. Thermodynamique et Cinétique :

- Thermodynamique : énergie de réaction
- Cinétique : vitesse de réaction
- L'aspect thermodynamique :
 - ❑ Réaction → produit le **+ stable** obtenu majoritairement.
 - ❑ Equilibre dynamique
 - ❑ Facteur entropique → évolution de l'ordre :



- Aspect cinétique : Loi d'Arrhenius

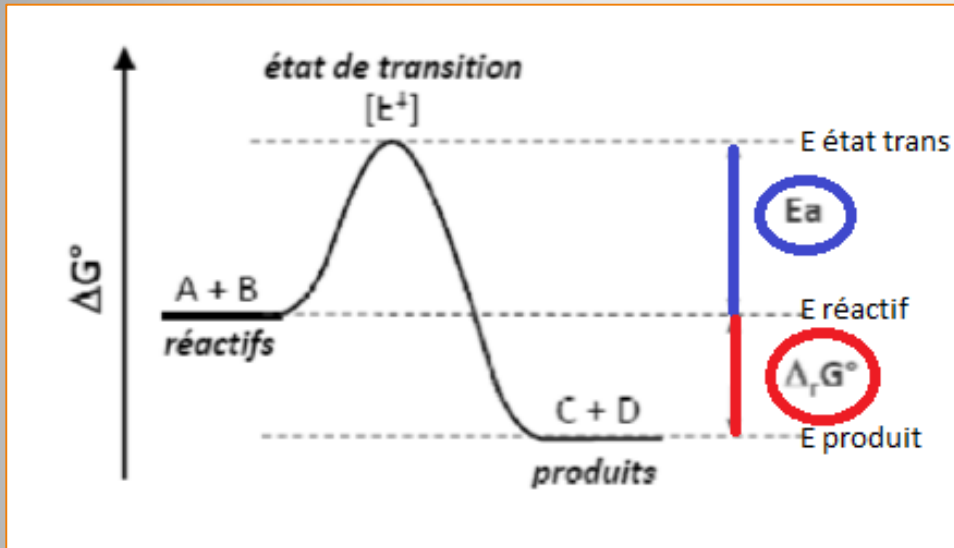
Loi d'Arrhenius :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k : constante de vitesse
A : constante de facteur stérique
E_a : Energie d'activation
R : constante des gaz pfts
T : température

*Si A augmente, la vitesse k augmente.
Si RT augmente, la vitesse k augmente.
Si E_a augmente, la vitesse k diminue.*

- Profil réactionnel :



- Etat de transition : non isolable, haut en énergie
- Energie d'activation : ΔE : E état de transition - E réactif
- Enthalpie libre $\Delta_r G^\circ$: ΔE : produit - réactif

E_a influence la cinétique

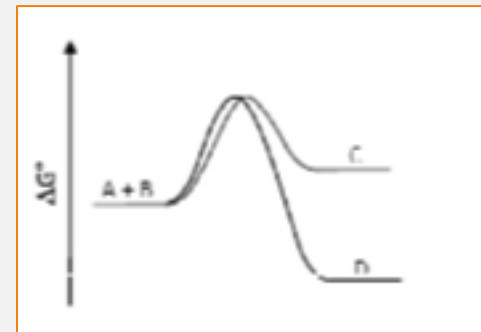
$\Delta_r G^\circ$ influence la thermodynamique

• Compétition de réaction :

- Réaction spontanée : **$\Delta_r G^\circ < 0$** : exergonique
($E_{\text{produit}} < E_{\text{réactif}}$)

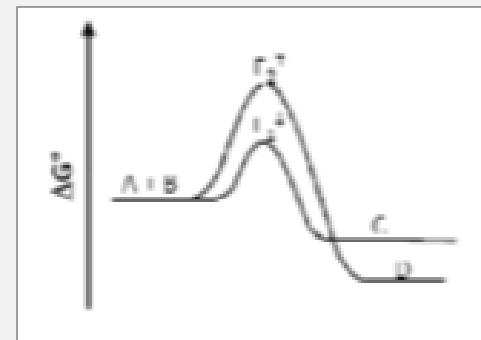
Cas 1 : $\Delta_r G^\circ$ très différents, même E_a
→ **cinétique égale**

La réaction avec $\Delta_r G^\circ$ le + négatif sera
thermodynamiquement favorisée.



Cas 2 : $\Delta_r G^\circ$ proches, E_a différentes :
→ **cinétiques différentes**

La réaction avec l' E_a le + faible sera
cinétiquement favorisée.



- Le rôle de la température :

↘° de la T° : voie la – demandeuse en énergie E_a favorisée → **contrôle cinétique**

↗° de la T° : énergie apportée suffisante, favoriser la voie avec le produit le + stable → **contrôle thermodynamique**

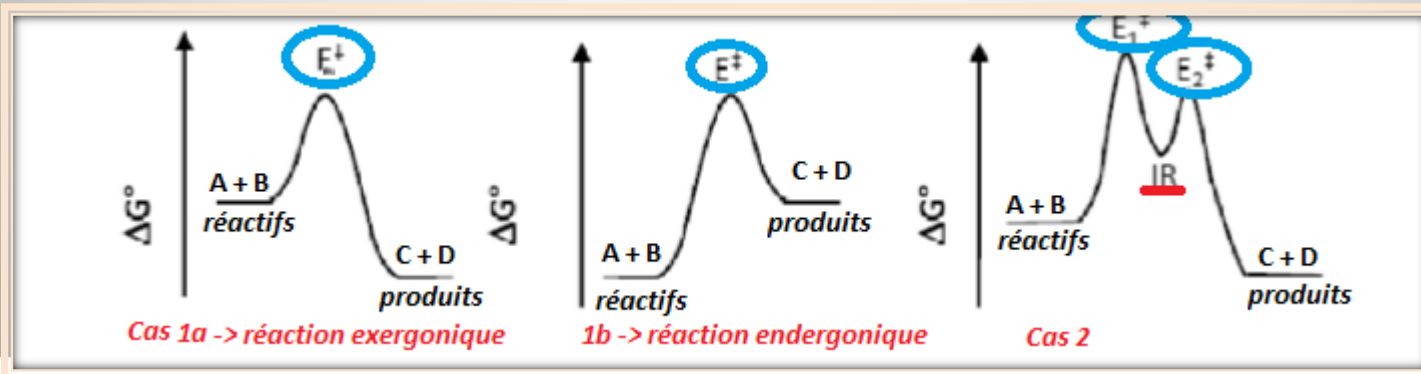
→ **Sélectivité de produits liée à la T°**

- Etat de transition (\ddagger):

Non isolable (\neq d'un intermédiaire)

Postulat de Hammond :

La structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule **isolable** la plus proche en énergie.



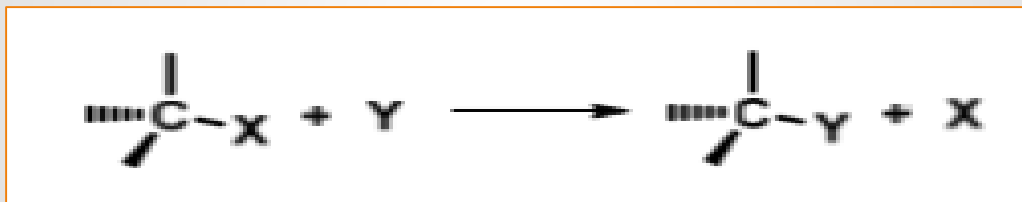
Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.

II. La réactivité :

- Mécanismes de base :

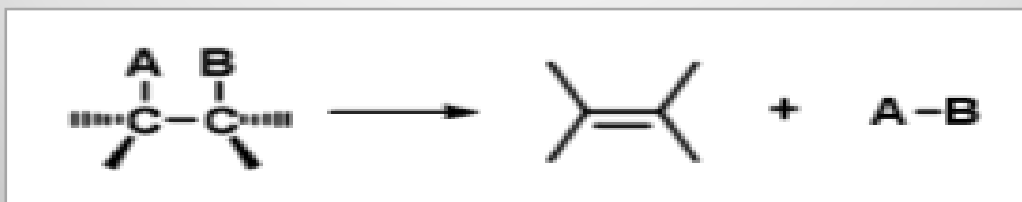
Substitution : un groupement X est remplacé par un autre groupement Y, sans modifier la nature des liaisons

→

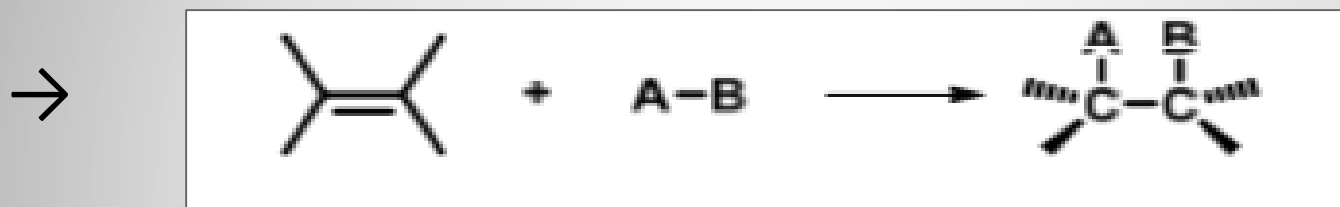


Elimination : rupture des liaisons σ et formation d'un système π

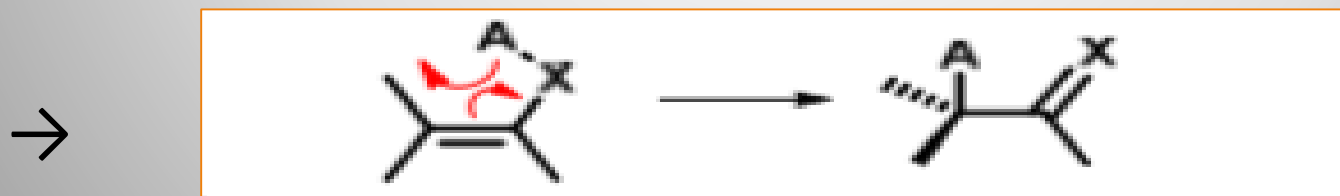
→



Addition : un système π est rompu au profit de 2 liaisons σ



Réarrangement (=transposition):
même formule brute, squelette carboné différent



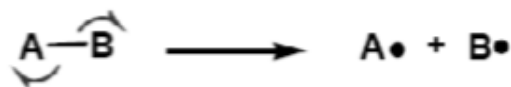
- Mécanisme réactionnel :

- Mécanisme réactionnel :

transfert d'électrons qui implique une rupture de liaison (2 types de rupture)

- Homolytique : espèces radicalaires

Mécanisme homolytique : passage par des espèces radicalaires



- Hétérolytique : intermédiaires ioniques

Mécanisme hétérolytique : passage par des intermédiaires ioniques

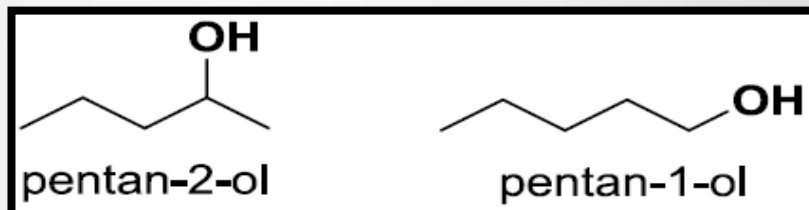


• Définitions



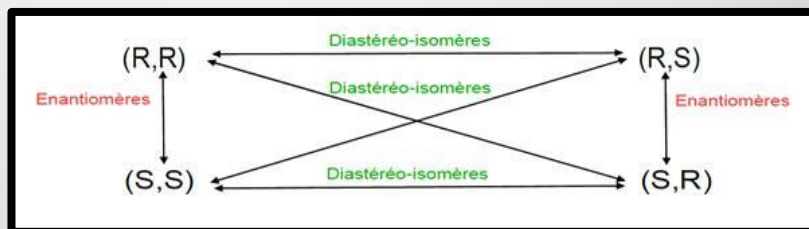
- ✓ **Régiosélectivité** : réaction aboutissant à des isomères de position, dans des **proportions différentes**.

→ isomère de position :



- ✓ **Stéréosélectivité** : réaction aboutissant à des stéréoisomères dans des **proportions différentes**.

→ stéréoisomères :

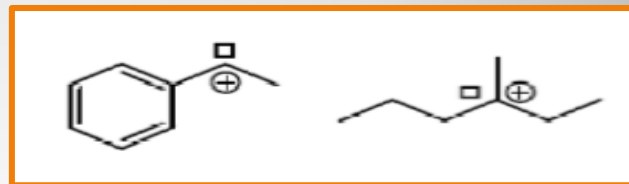


✓ **Stéréospécificité** : le substrat de départ Su1 forme un produit P1 et le stéréoisomère de Su1 (Su1') forme le produit stéréoisomère de P1 (P1')
(*R* → *R* puis *S* → *S* ou *R* → *S* puis *S* → *R* etc...)

✓ **Chimiosélectivité** : réaction ne modifiant qu'une fonction d'une molécule polyfonctionnelle.

- Intermédiaires réactionnels (IR) :

- Carbocations :
déficitaires en e-, chargés +
avec une case vacante



- Radicaux :

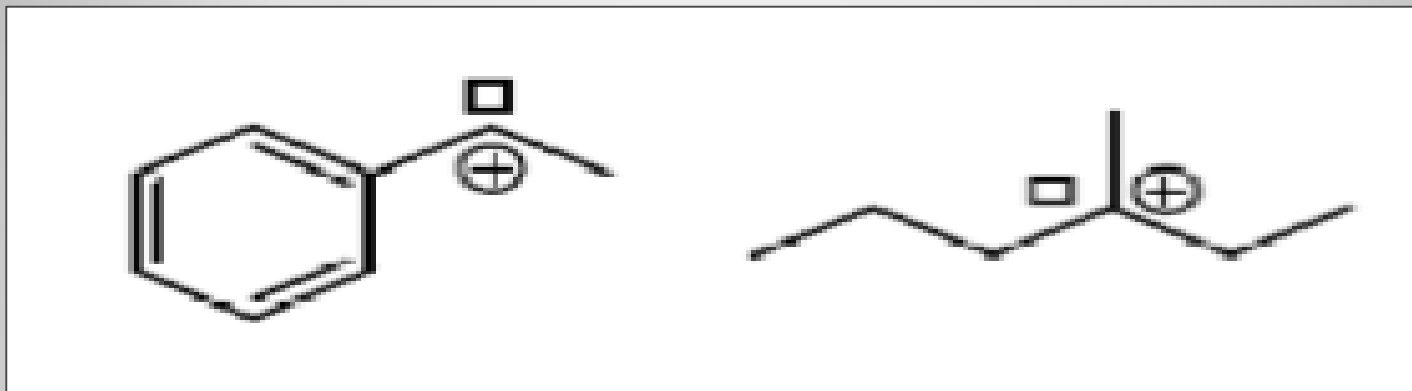


- Carbanions : enrichis
en e-, chargés -, avec dnl



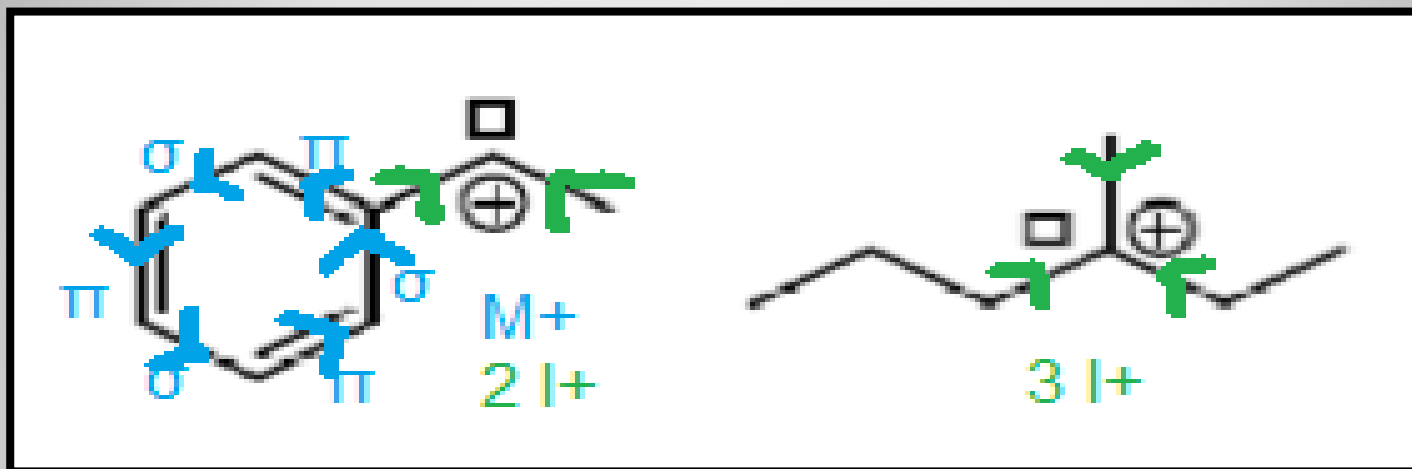
Plus l'IR est stable, plus le chemin réactionnel est favorisé

- Stabilité des carbocations :



Stabilisé par un apport d'électrons cad :
Bcp de liaisons (cf **classe du carbocation**),
Mésomérie **donneuse M+** d'autres groupements
Effet inductif **donneur I+** d'autres groupements
L'opposé est déstabilisant.

- Stabilité des carbocations :



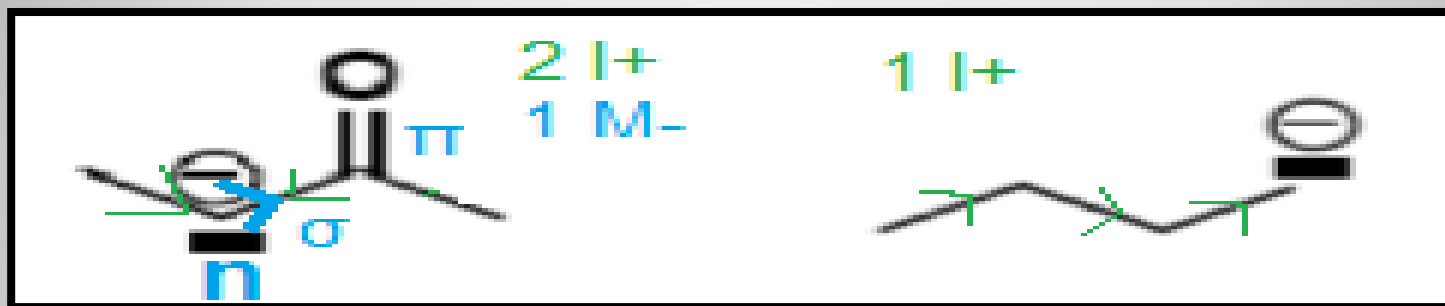
Stabilisé par un apport d'électrons cad :
Bcp de liaisons (cf **classe du carbocation**),
Mésomérie **donneuse** M^+ d'autres groupements
Effet inductif **donneur** I^+ d'autres groupements
L'opposé est déstabilisant.

- Stabilité des carbanions :



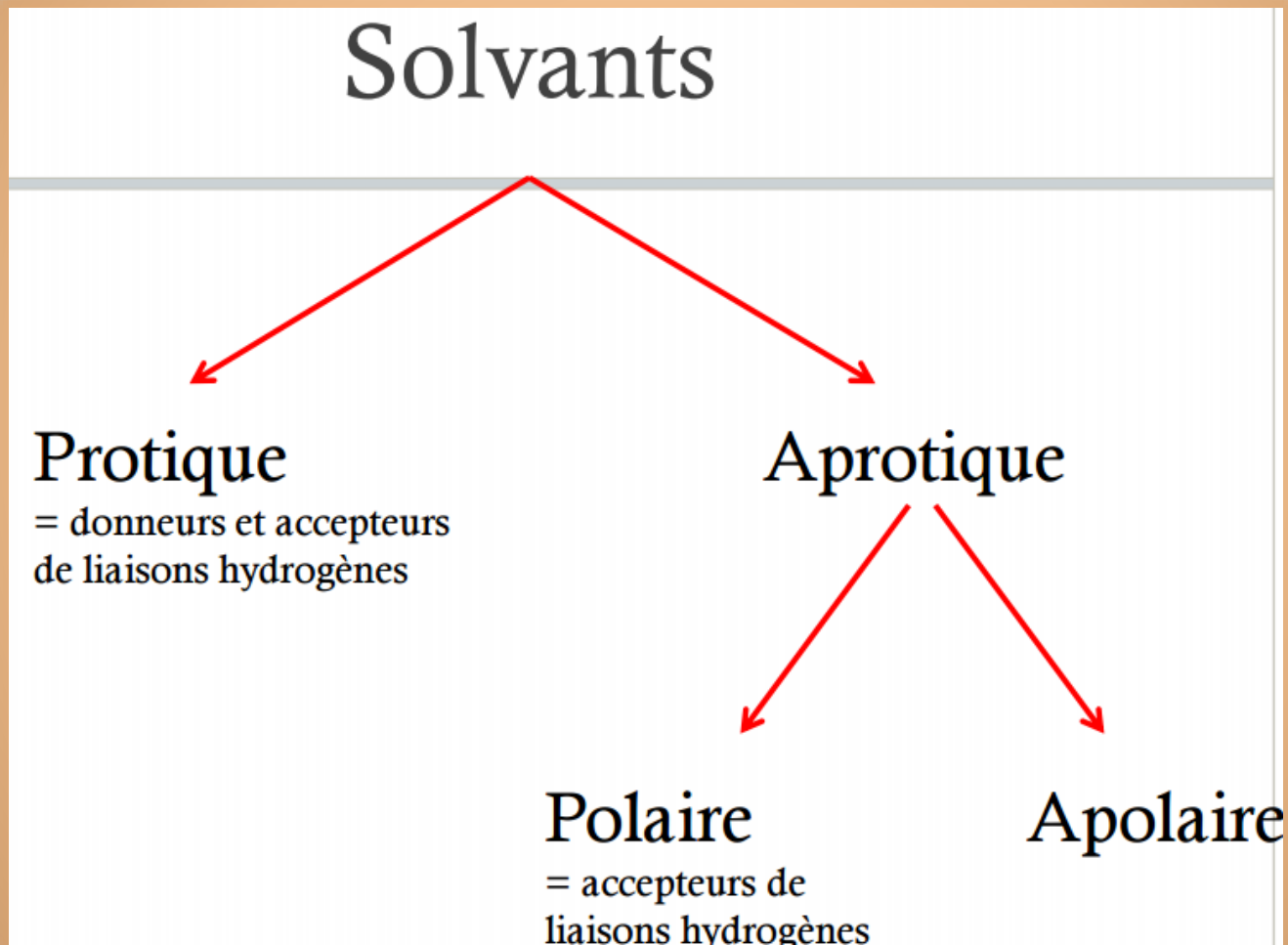
Stabilisés par une **diminution d'e-** cad :
Peu de liaisons (cf **classe du carbanion**)
Mésomérie **attractrice M-** d'autres groupements
Effet inductif **attracteur I-** d'autres groupements
L'opposé aura un effet déstabilisant.

- Stabilité des carbanions :



Stabilisés par une **diminution d'e-** cad :
Peu de liaisons (cf **classe du carbanion**)
Mésomérie **attractrice M-** d'autres groupements
Effet inductif **attracteur I-** d'autres groupements
L'opposé aura un effet déstabilisant.

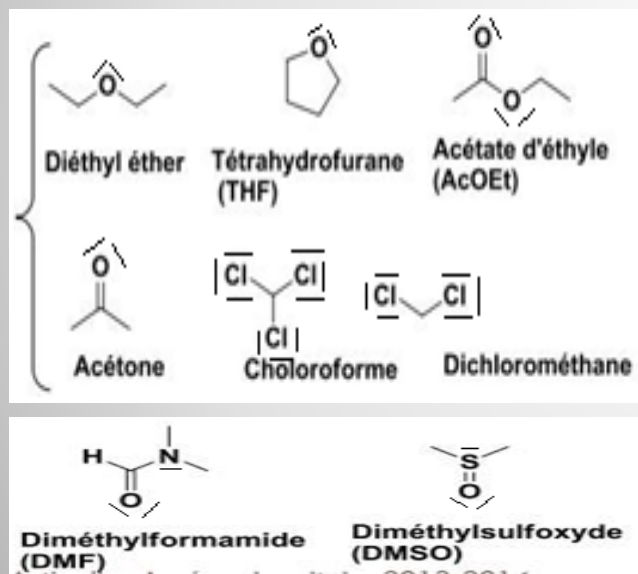
- Solvants :



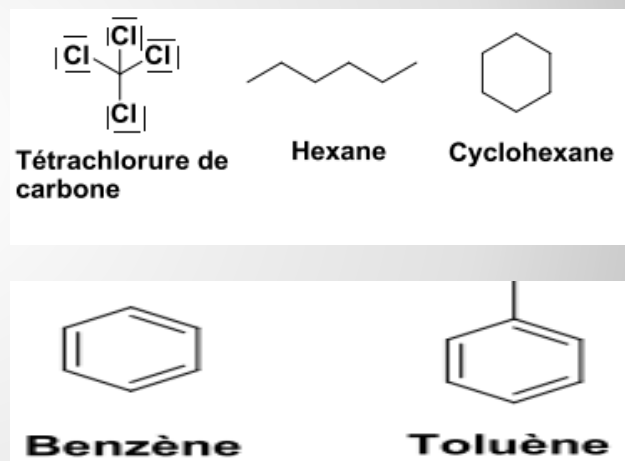
- Protique :

H_2O , CH_3OH , CH_3CH_2OH , CH_3CO_2H (*alcools*)

- Aprotique polaire :



- Aprotique apolaire :



• Acide / Base

- Brönsted : échange de H⁺
- Lewis : échange d'électrons (dnl/case vacante)



pKa : force d'un acide, **pKa = - log(Ka)**

pKa=pH à la demi équivalence



→ Plus le pKa d'un couple AB est faible, plus l'acide est fort.

→ Plus le pKa d'un couple AB est fort, plus la base est forte.

- Force d'un acide +++
- Acide AH d'autant + fort que sa base conjuguée A⁻ est **stable**
 - Base conjuguée stabilisée par un environnement attracteur **I⁻**
 - Déstabilisée par un excès d'électrons
- Force d'une base +++

Enrichissement d'e⁻ : environnement donneur **I⁺** → basicité augmente

- Ambivalence nucléophilie/basicité :

Nucléophile : espèce **enrichie en électrons** (dnl ou charge -) [idem base] attirée par les charges +

Rôle de :

- Capturer un H^+ → BASE ; pK_a → thermodynamique
- Réagir sur le site électrophile → NUCLEOPHILE ; dispo des doublets → cinétique

Nucléophilie ↗ si la taille de l'atome ↗
Nucléophilie ↘ si l'électronégativité ↗ ou si l'encombrement stérique ↗

- Alcanes
 - C_nH_{2n+2}
 - Peu réactifs
 - Combustion ou substitution radicalaire (Δ)

- Halogénoalcanes
 - Peu réactifs

III. Substitutions nucléophiles (SN) :

- Nucléophile
- Electrophile

SN :



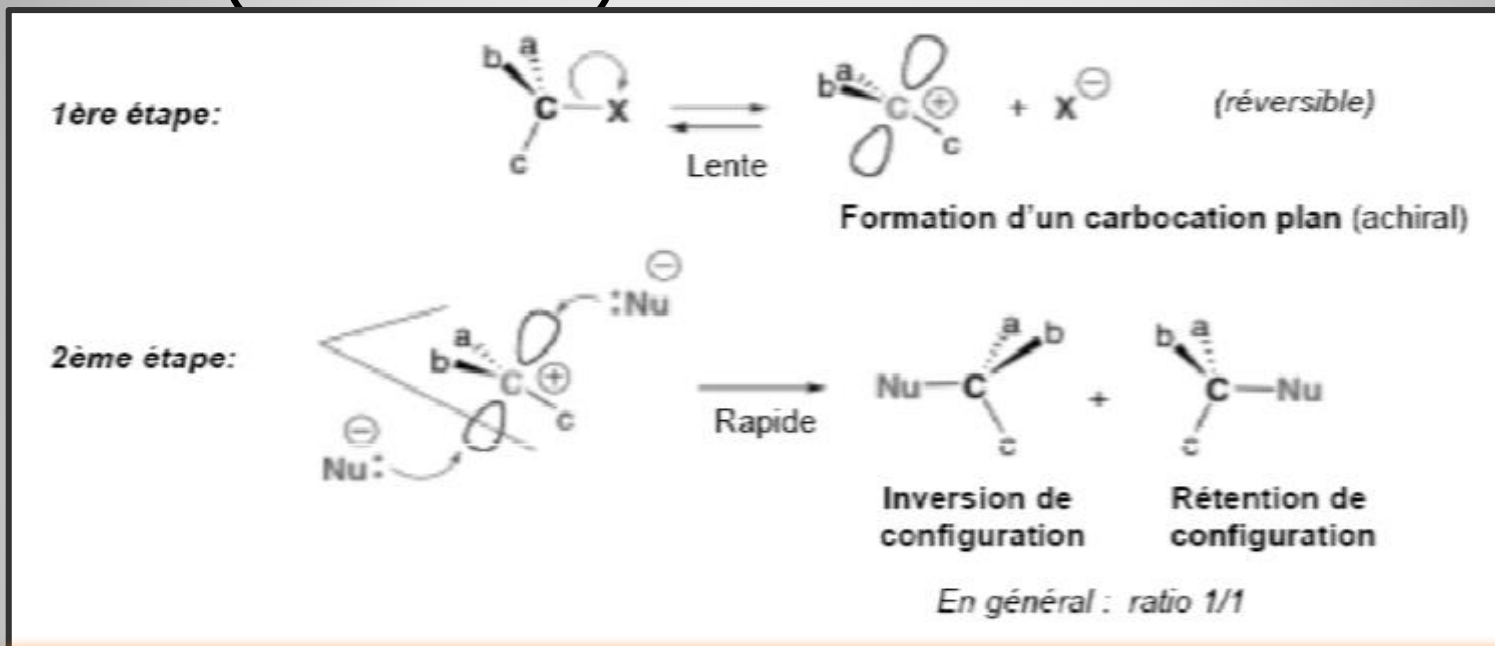
- Le nucléophile Nu attaque le centre électrophile C et fait partir le nucléofuge X.

- Déterminer le type de SN (1 ou 2) ++:
- ❖ La **classe** de la fonction C-X (1^R , 2^R , 3^R , 4^R)
- ❖ Les **effets électroniques** (mésomères ou inductifs)
- ❖ La **nucléofugacité de X**
- ❖ La **nucléophilie du réactif**
- ❖ Le **solvant** de la réaction (polaire protique ou aprotique)



- **Bons nucléophiles** : I⁻ ; CN⁻ ; Br⁻ ; SH⁻
- **Mauvais nucléophiles**: NO₃⁻ ; CH₃COO⁻
- **Bons nucléofuges** : Bases faibles = I⁻ ; Br⁻ ; H₂O⁺, ATP
- **Mauvais nucléofuges** : Bases fortes ; alcools et amines non traités

- SN1 (=ordre 1) :



Ordre 1 : α Substrat

2 étapes SUCCESSIVES

Passage par un **IR** (carbocation plan)

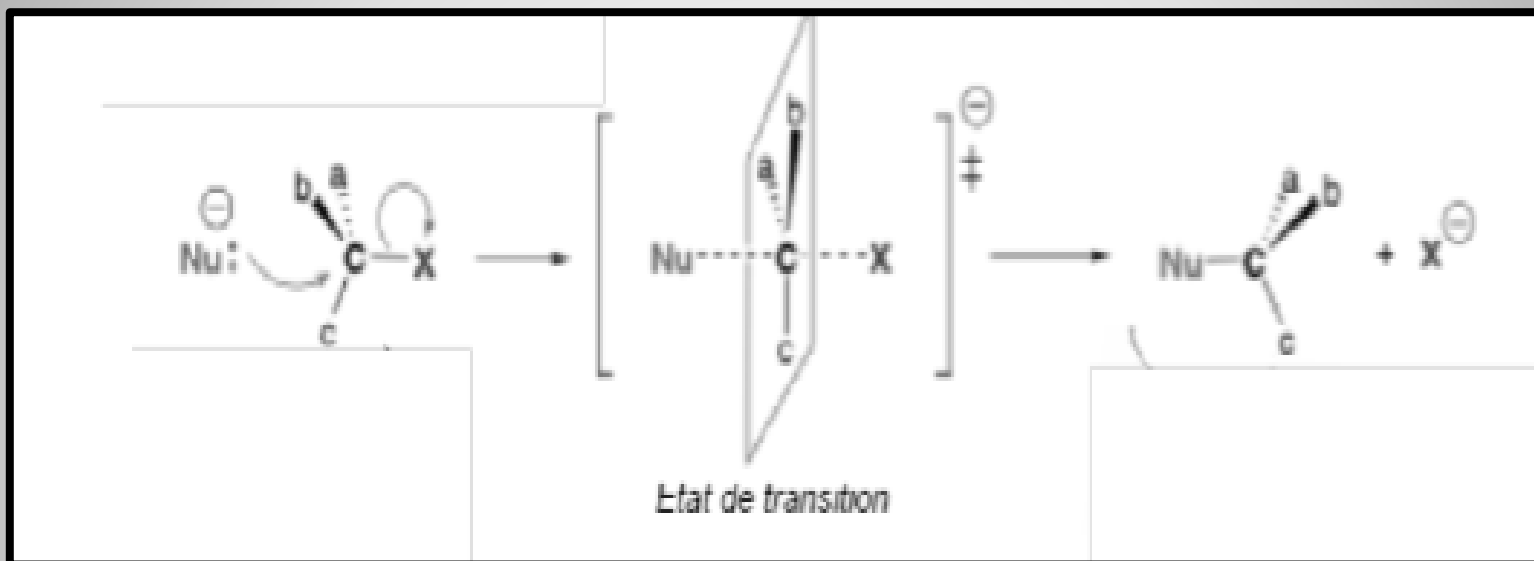
Étape 1 : cinétiquement déterminante (la + lente)

Mélange racémique (2 produits)

Non stéréosélective, non stéréospécifique

- Facteurs favorisant la **SN1** :
 - ❖ La **classe** : 3^R ou 2^R, **JAMAIS 1^R**
 - ❖ Les **effets électroniques** **DONNEURS**
 - ❖ Bon **nucléofuge**
 - ❖ La **nucléophilie** **du réactif** → pas d'influence
 - ❖ Le **solvant** : polaire protique

- SN2 (= d'ordre 2)



Ordre 2 : α du substrat **ET** du nucléophile

1 étape

Passage par un **état de ‡ (≠IR)**

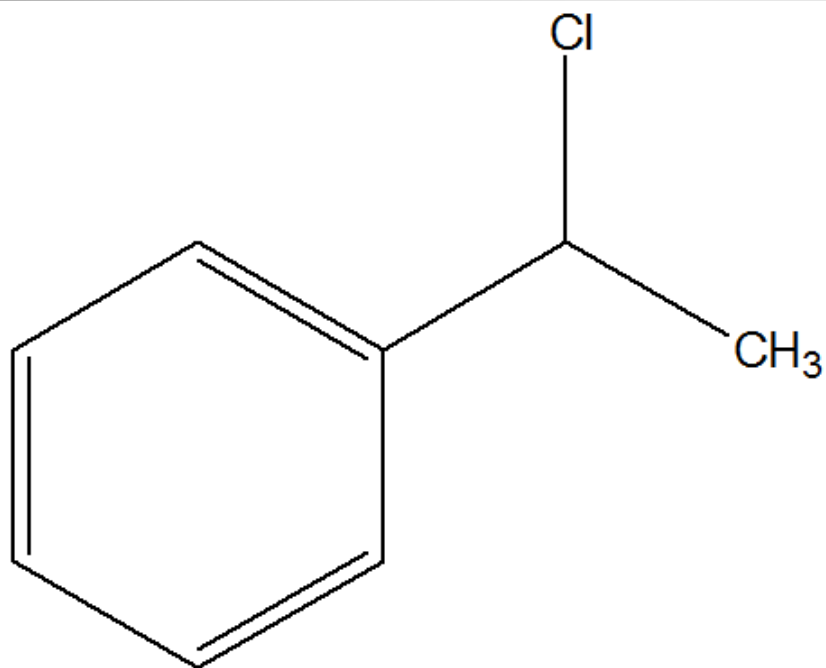
ANTI : inversion de la configuration relative = inversion de Walden ; (absolue ds certains cas)

1 produit

Stéréosélective (toujours) et **stéréospécifique** (à vérifier)

- Facteurs favorisant la **SN2** :
 - ❖ La **classe** : **primaire > secondaire, JAMAIS tertiaire**
 - ❖ Pas d'effets e- donneurs
 - ❖ **Nucléofuge** moyen
 - ❖ **Nucléophile** fort
 - ❖ **Solvant** polaire aprotique

- RECAP :
- Dans le cadre d'une substitution nucléophile (SN):
- Un carbone **primaire** → TOUJOURS **SN2.**
- Un carbone **tertiaire** → TOUJOURS **SN1.**

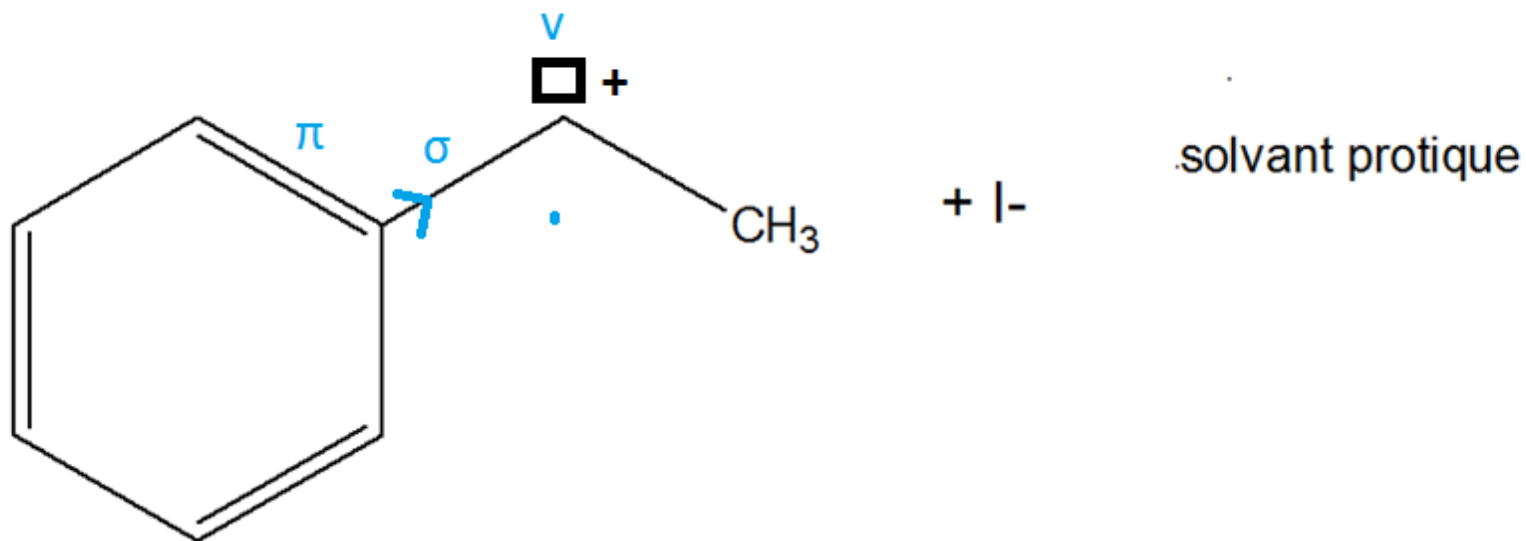


+ I⁻

solvant protique



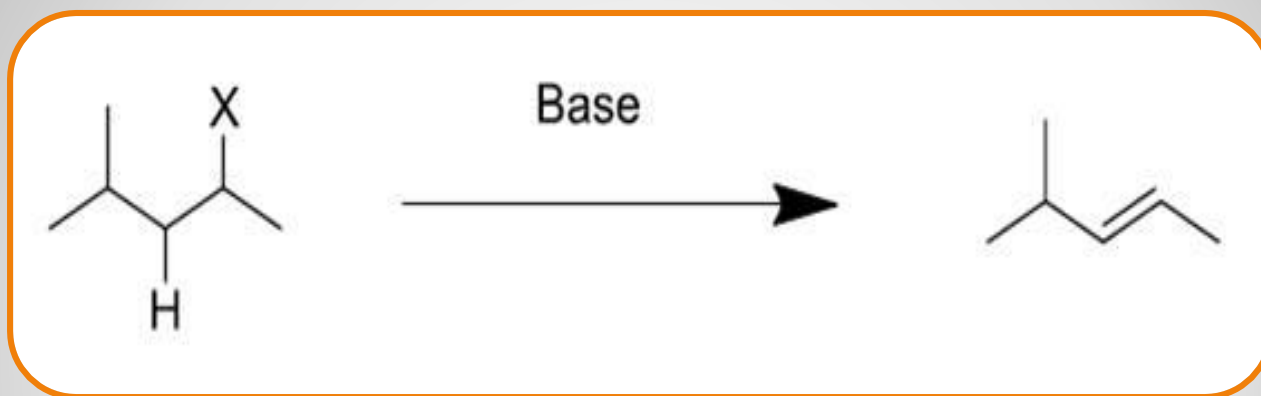
Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.



Carbone 2°
Mésomérie donneuse M+
Solvant protique
(Cl bon nucléofuge)
→ SN1

Le tutorat est gratuit. Toute reproduction ou vente est interdite.

IV. Eliminations :

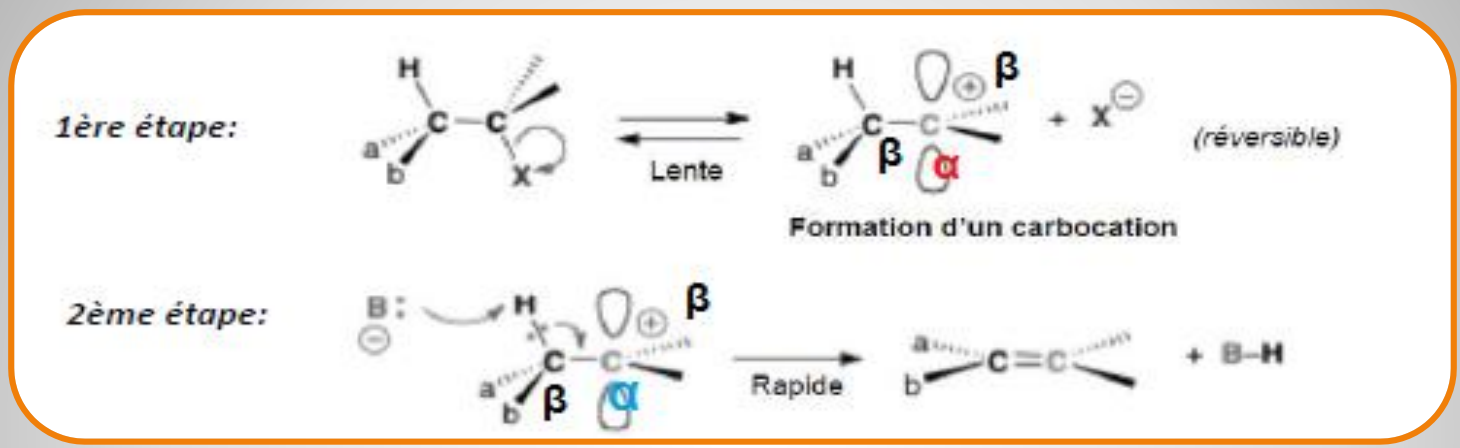


Favorisées par la présence d'une base et de chaleur +++

E prioritaires sur SN

E2 prioritaires sur E1

- E1 (= d'ordre 1)



Ordre 1 : α Substrat

2 étapes SUCCESSIVES

Passage par un **IR** (carbocation plan) le + stable

Étape 1 : cinétiquement déterminante (la + lente)

Étape 2 différente : formation de la double liaison.

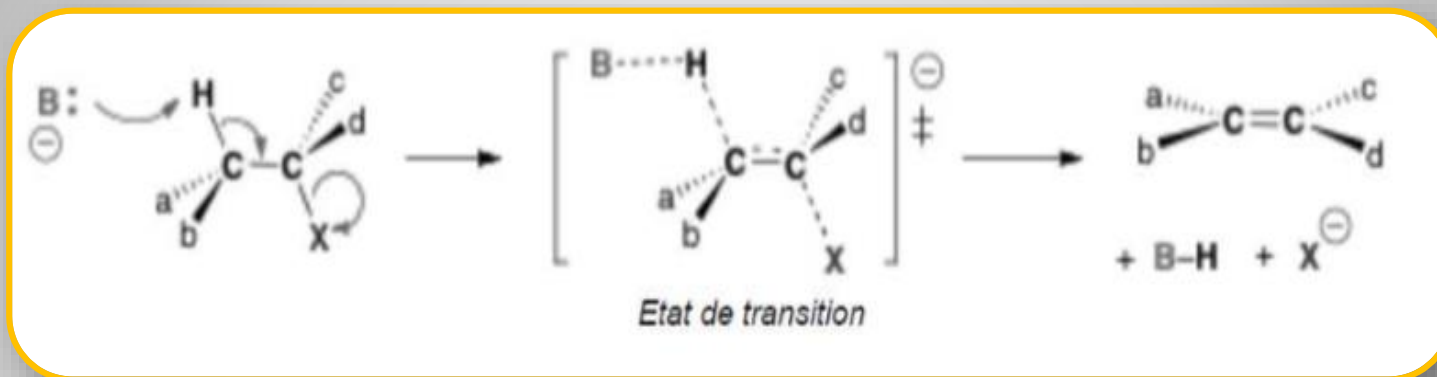
E1 **régiosélective, stéréosélective et non stéréospécifique**

**IDEM
SN1**

Règle de Saytsev :

C'est l'alcène le plus substitué qui sera formé majoritairement.

- E2 (= d'ordre 2)



Ordre 2 : α du substrat **ET** de la base

1 étape

Passage par un état de ‡

Base forte obligatoire

H et le nucléofuge en ANTI périplanaire

E2 régiosélective, stéréosélective et stéréospécifique.

- **Bases fortes :**

NaOH, NaH,
KOH, TBuOK,
MeONa, LDA

- **Bases faibles :**

I⁻ ; Br⁻ ; H₂O⁺,
ATP

SN1	SN2	E1	E2
Carbone 3 ^r ou C 2 ^r avec mésomérie	Carbone 1 ^r ou C2 ^r sans mésomérie	Chauffage	Base forte
Bon nucléofuge Solvant protique	Bon nucléophile	Bon nucléofuge	Base forte Solvant aprotique
2 étapes Mélange racémique	1 étape attaque en ANTI	2 étapes E majoritaire	1 étape, élimination du H en ANTI coplanaire
2 produits Non stéréosélective	1 produit Stéréosélective si présence d'un C*	Stéréosélective (composé E maj)	Stéréosélectivité dépend de la conformation
Non régiosélective	Non régiosélective	Régiosélective Saytsev	Régiosélective Saytsev
Non stéréospécifique	Stéréospécifique	Non stéréospé	Stéréospécifique

Le tutorat est gratuit. Toute
reproduction ou vente est
interdite.

- Recap' des lois :

Cinétique → Loi d'Arrhenius

Etat de transition → postulat Hammond

Eliminations → Loi de Saytsev

