



LA RÉACTIVITÉ

Chimie Organique Cours 2

Tutorat Niçois

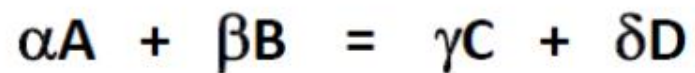
2017-2018



INTRODUCTION

INTRODUCTION

- Les atomes qui composent une molécule ont un **agencement spatial défini**
- Les réactions sont modélisées par des **équations**



A et B sont appelés **réactifs**

C et D sont appelés **produits**

α , β , γ et δ sont les **coefficients stœchiométriques**



PLAN GÉNÉRAL

- I- Cinétique et Thermodynamique
- II- Réactivité
- III- Nucléophilie et Électrophilie
- IV- Substitutions Nucléophiles (SN)
- V- Éliminations
- VI- Applications



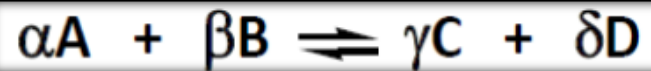
I- ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES



I- ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET CINÉTIQUES

- Lors d'une réaction chimique, *l'arrangement spatial évolue*
- Selon 2 paramètres ++ :
 - La **THERMODYNAMIQUE** : caractérise les changements d'énergie et d'entropie lors de la réaction
 - La **CINÉTIQUE** : caractérise la *vitesse* de la réaction

I- A/ ASPECTS THERMODYNAMIQUES



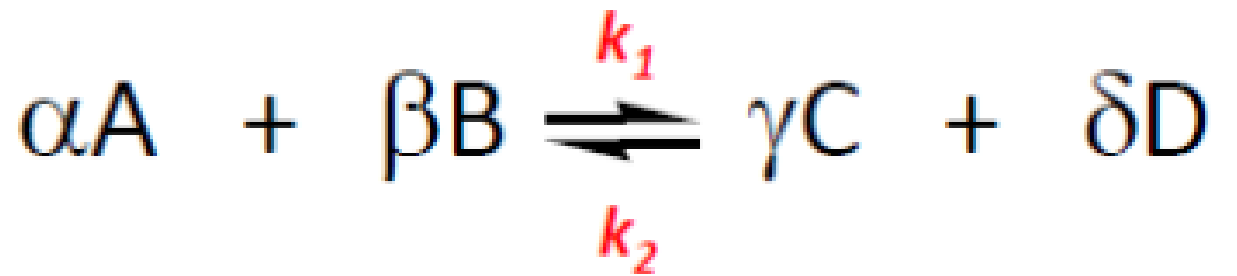
$$Q_r = \frac{a_{(C)}^{\gamma} \times a_{(D)}^{\delta}}{a_{(A)}^{\alpha} \times a_{(B)}^{\beta}}$$

- Q_r : quotient de réaction
- K : constante d'équilibre du système (à l'équilibre, $Q_r = K$)
- Équation de Gibbs: $\Delta_r G^{\circ} = - R \times T \times \ln(K)$
- Facteur entropique : d'après $\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ} - T \times \Delta_r S^{\circ}$

I- B/ ASPECTS CINÉTIQUES

- Constantes de vitesse : k

- On a $K = \frac{k_1}{k_2}$



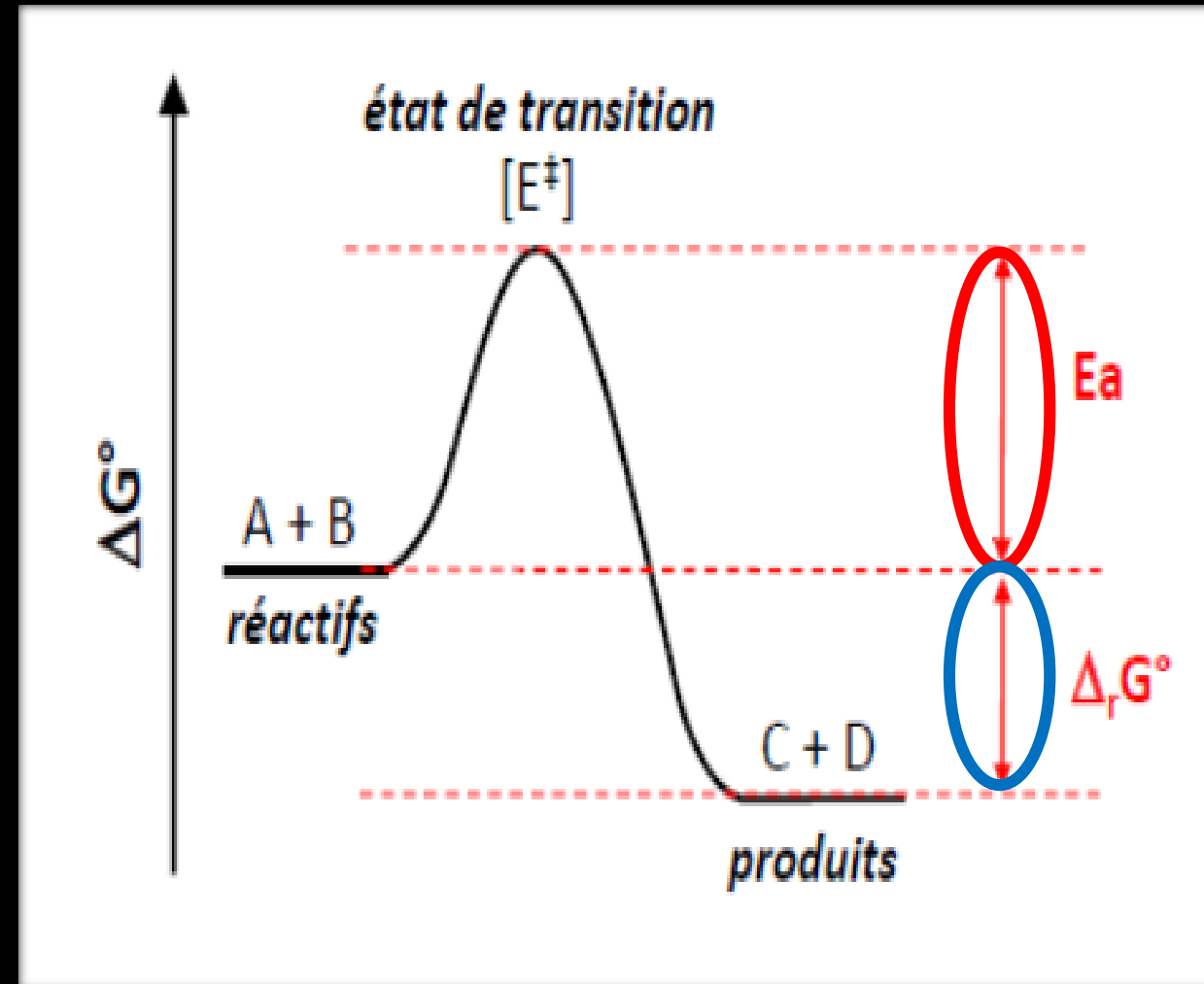
- Loi de vitesse :

- Si réaction **mono moléculaire** (d'ordre 1) $v = k [A]$
- Si réaction **bimoléculaire** (d'ordre 2) $v = k [A][B]$

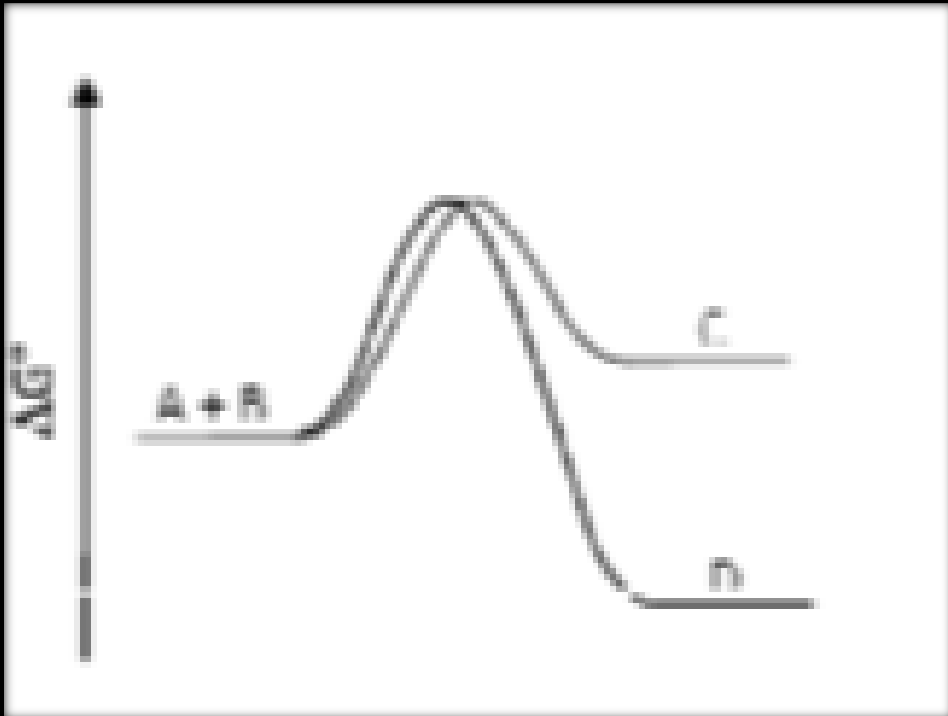
- Loi d'Arrhenius : $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$

I- C/ PROFILS RÉACTIONNELS

- Des réactif aux produits en passant par un **état de transition** non isolable haut en énergie +++



I- C/ PROFILS RÉACTIONNELS

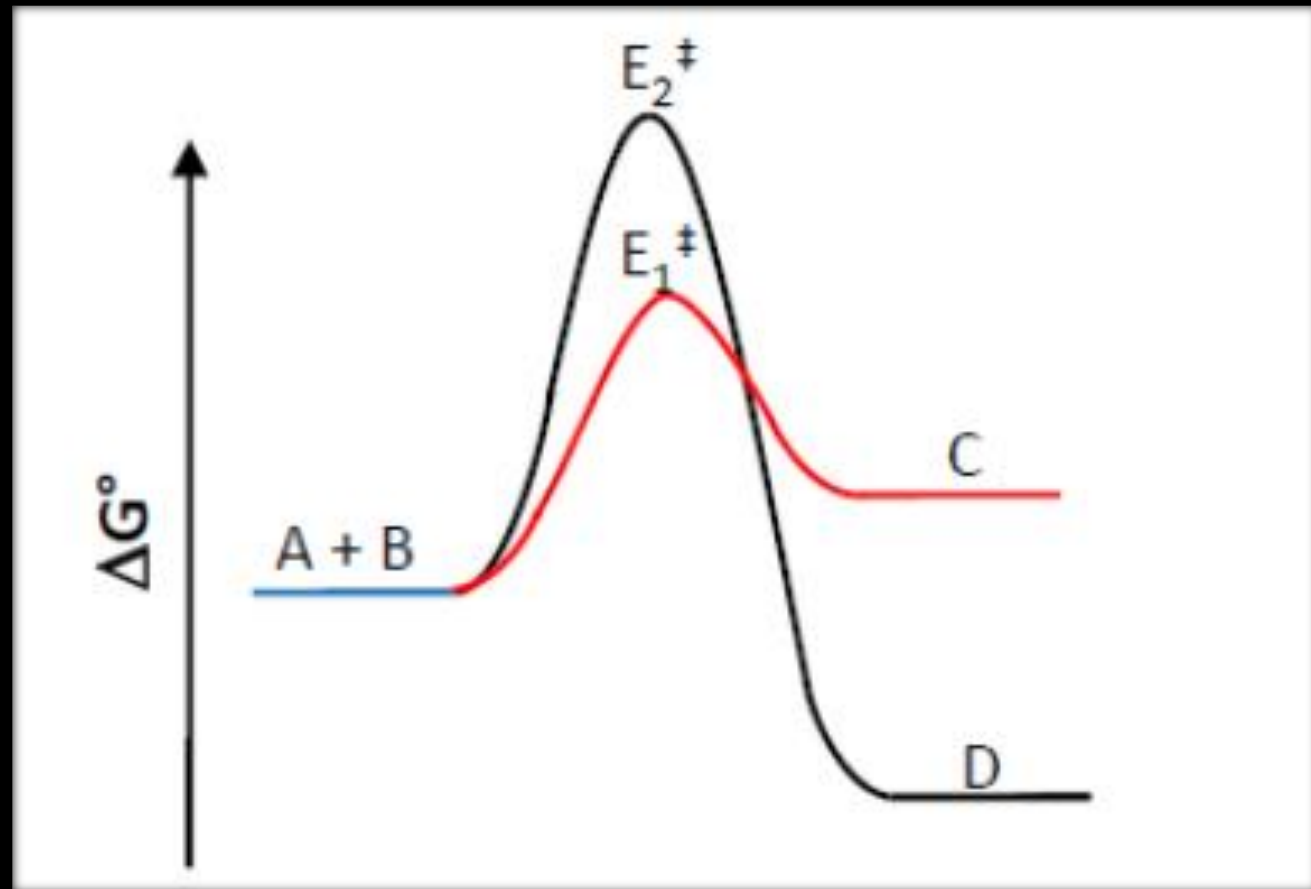


- Des mêmes réactifs peuvent avoir des produits différents, il y a alors **compétitions de réactions**
- Ici, la **cinétique est égale**, aucune voie n'est cinétiquement favorisée
- Ici, **C est beaucoup plus énergétique** D est thermodynamiquement favorisée

I- C/ PROFILS RÉACTIONNELS

- Des mêmes réactifs peuvent avoir des produits différents, il y a alors **compétitions de réactions**

On peut **sélectionner** avec **contrôle** par la température



I- D/ L'ÉTAT DE TRANSITION

- État **non isolable** riche en **énergie**
- Postulat de **Hammond ++** :

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





II- RÉACTIVITÉ

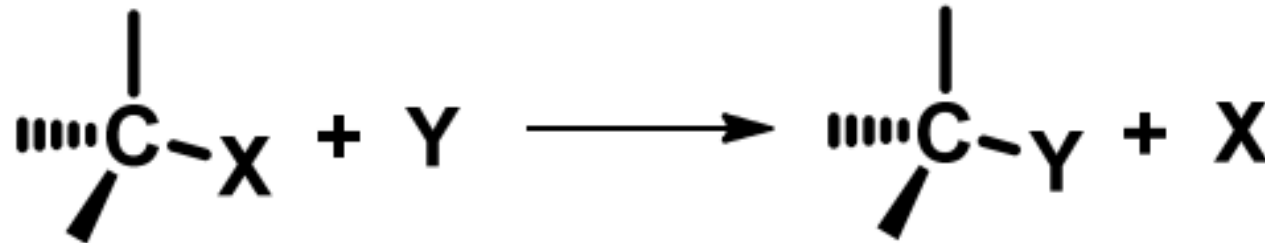


II- RÉACTIVITÉ

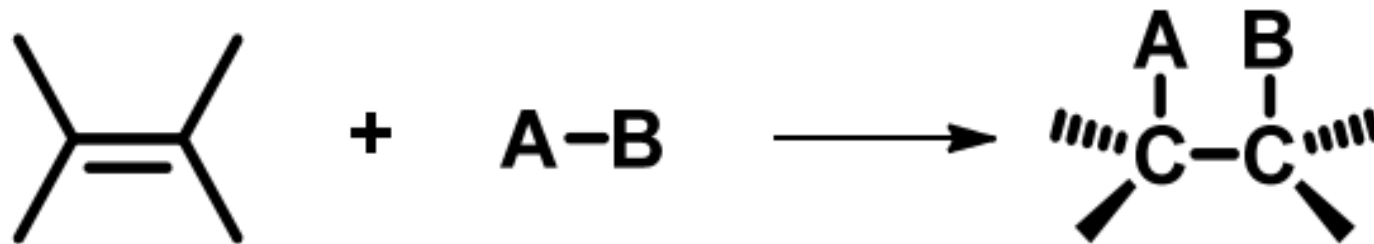
- A/ Types de réaction
- B/ Mécanismes de réactions
- C/ Intermédiaire réactionnels
- D/ Sélectivité
- E/ Solvants

II- A/ TYPES DE RÉACTIONS

• Substitution :

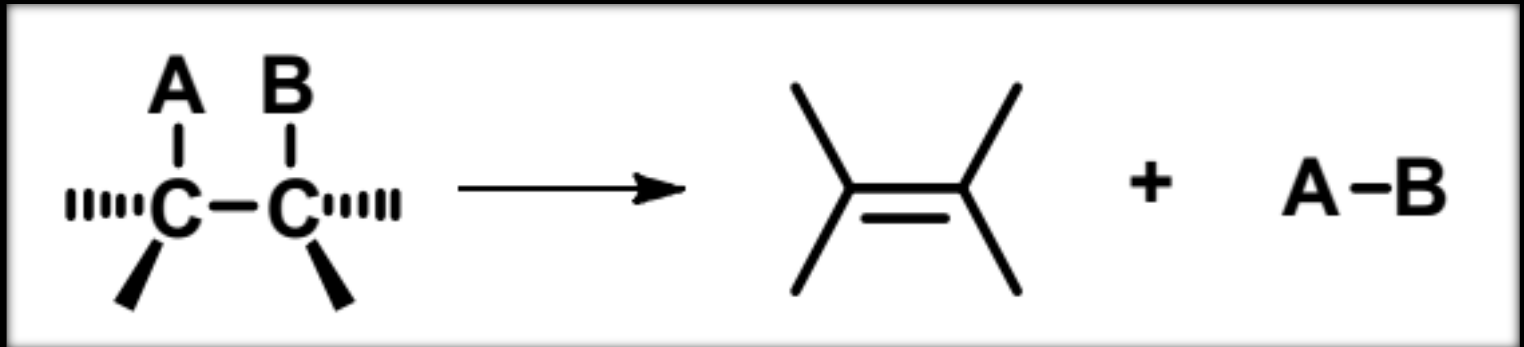


• Addition :

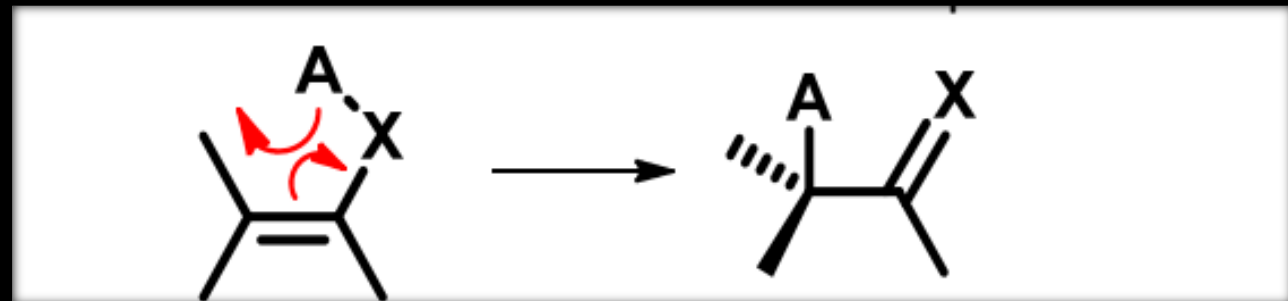


II- A/ TYPES DE RÉACTIONS

- Éliminations :



- Réarrangements (=transpositions) :



II- A/ TYPES DE RÉACTIONS

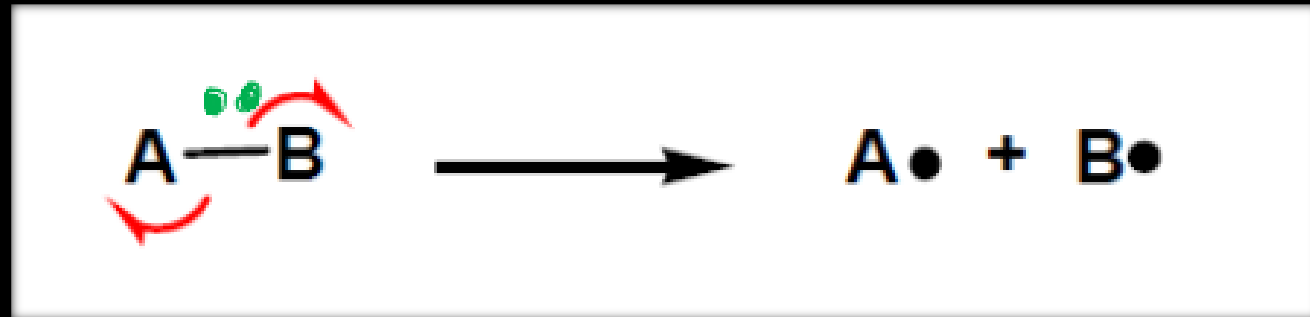
- Réactions acido-basiques (vues au prochain cours ☺♥) :



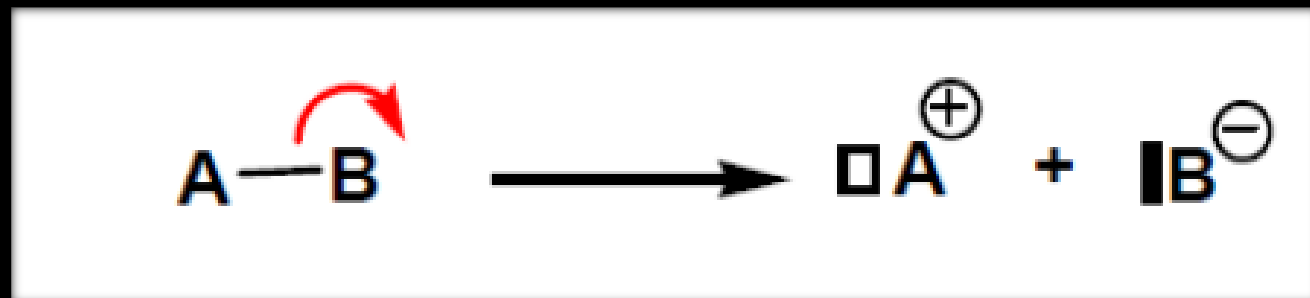
- Réactions d'oxydo-réductions

II- B/ MÉCANISMES DE RÉACTIONS

- Mécanisme homolytique (rare++)

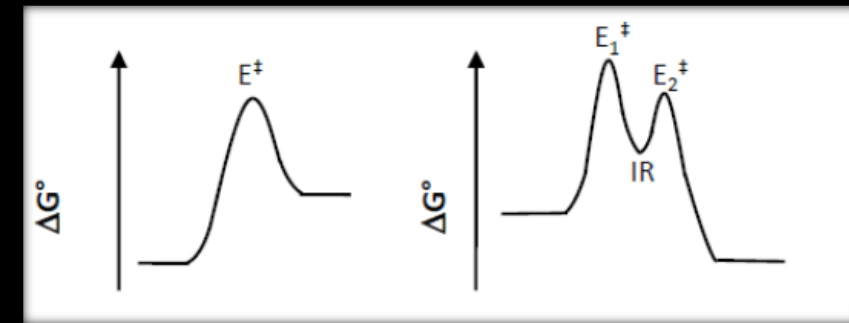


- Mécanisme hétérolytique (le plus courant++)

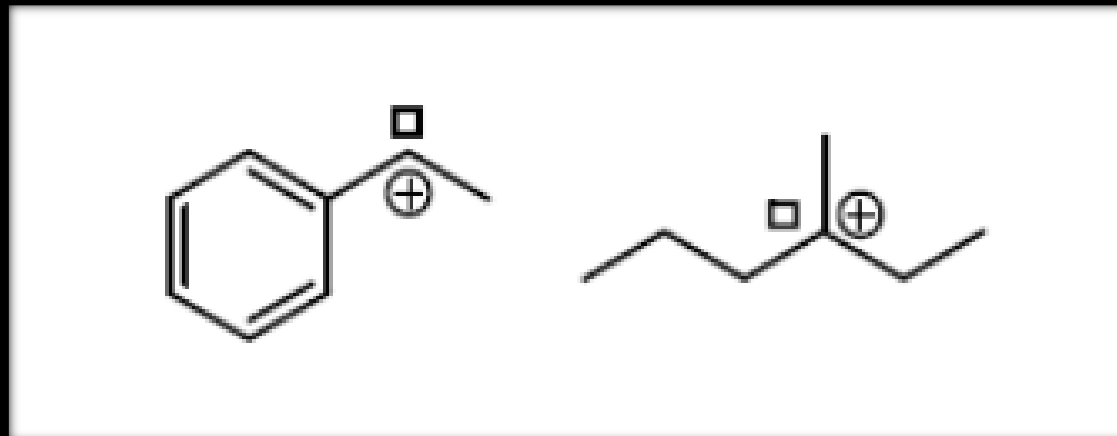


II- C/ INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

- La **stabilité** des intermédiaires réactionnels peut être déterminée par examen des **effets électroniques**

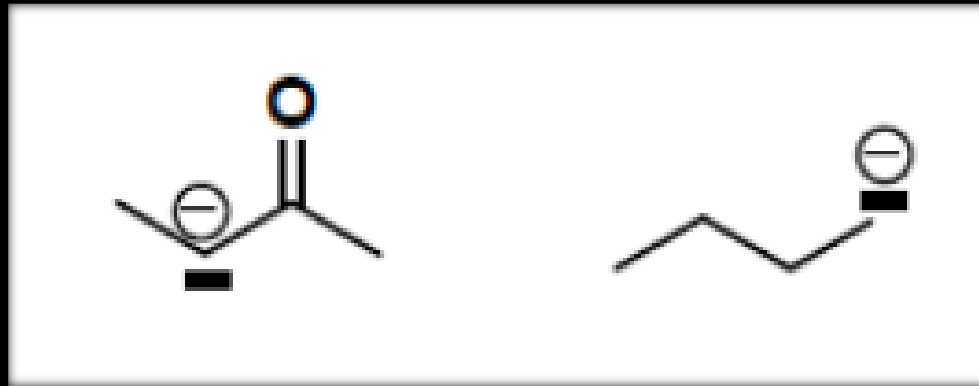


- Les carbocations :



II- C/ INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

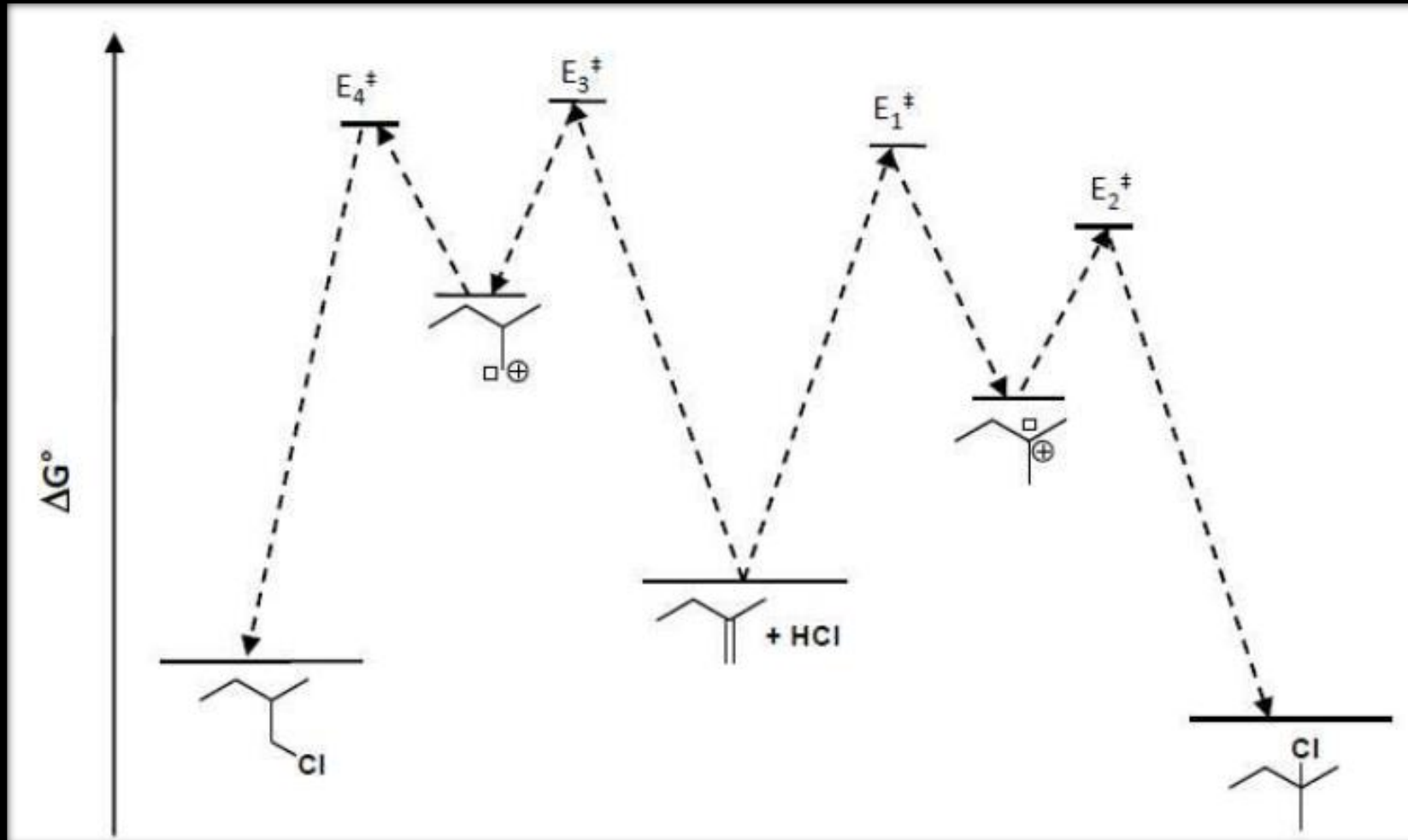
- Les carbanions :



- Les radicaux :

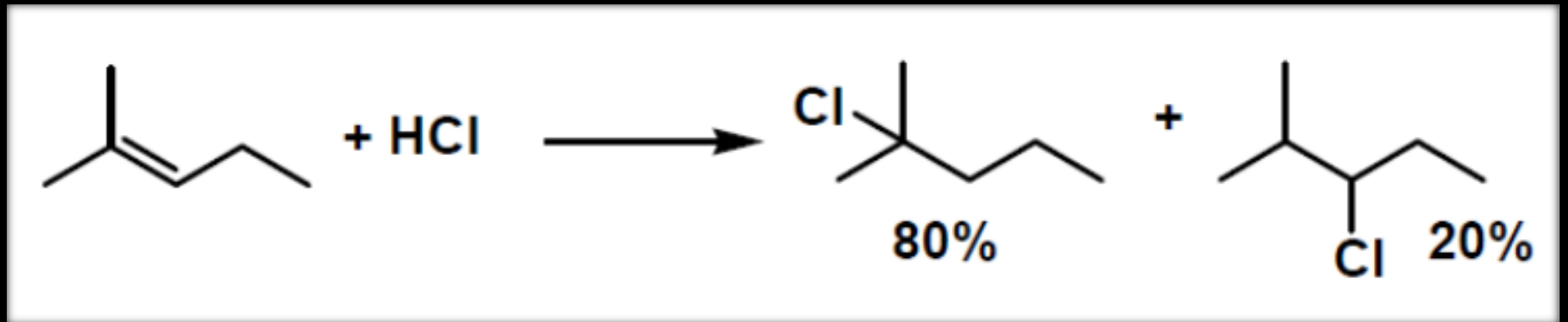


II- C/ INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS



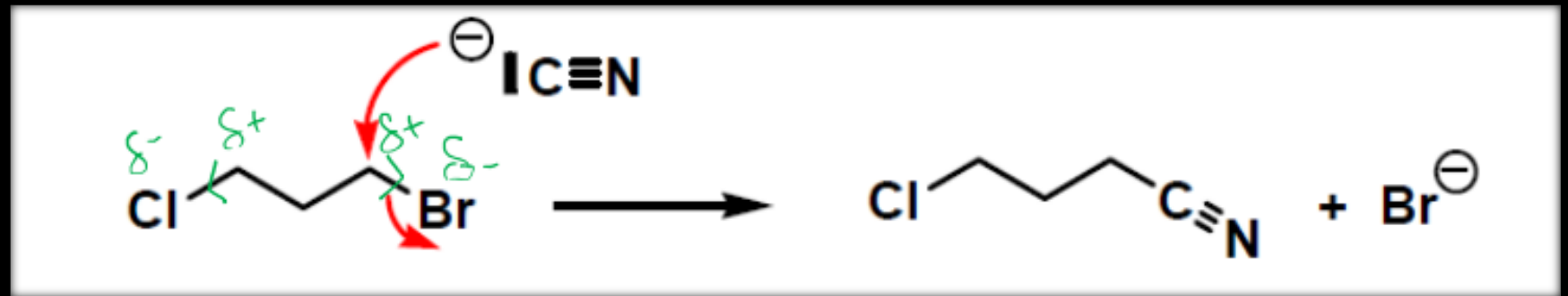
II- D/ SÉLECTIVITÉ

- Souvent dépendantes de la stabilité des intermédiaires réactionnels
- Régiosélectivité :

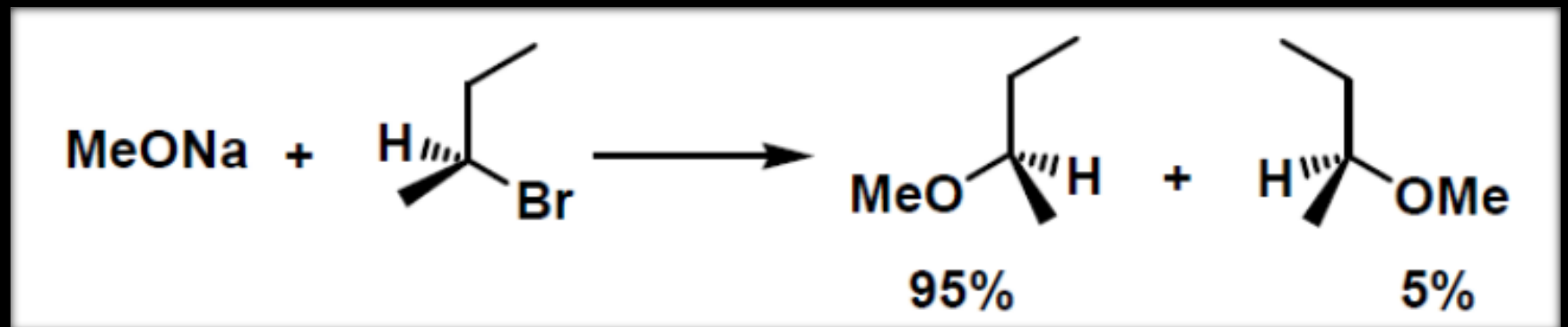


II- D/ SÉLECTIVITÉ

- Chimiosélectivité :



- Stéréosélectivité :





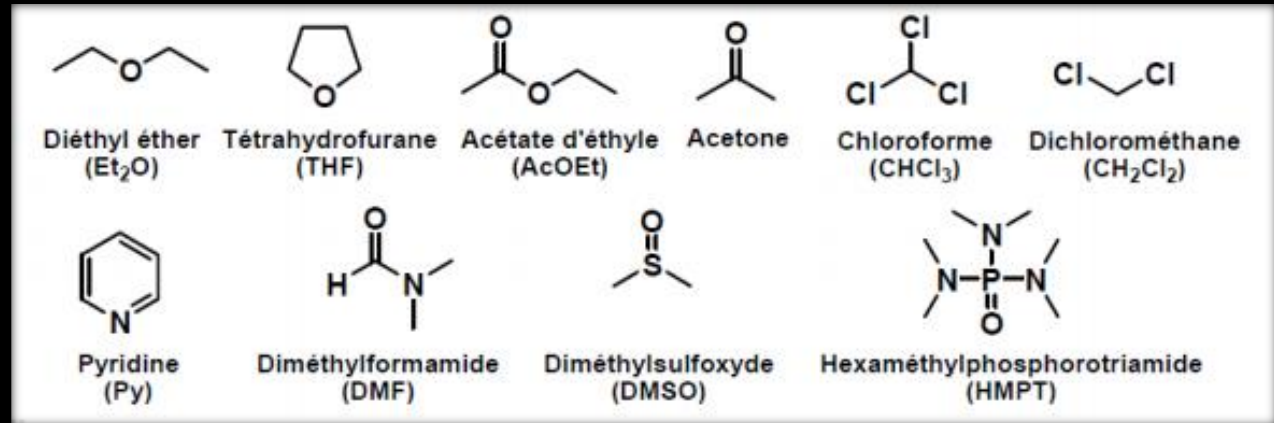
II- D/ SÉLECTIVITÉ

- Stéréospécificité
- La plupart des sélectivités sont observée **sous contrôle cinétique** (on utilisera le **postulat de Hammond** pour justifier le niveau énergétique le plus bas d'un chemin réactionnel)

II- E/ SOLVANTS

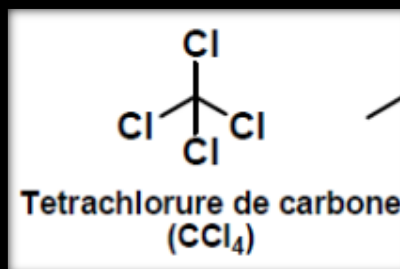
3 types de solvants

- Solvants **polaires aprotiques**



- Solvants **polaires protiques**

- Solvants **apolaires**





III- NUCLÉOPHILIE ET ÉLECTROPHILIE

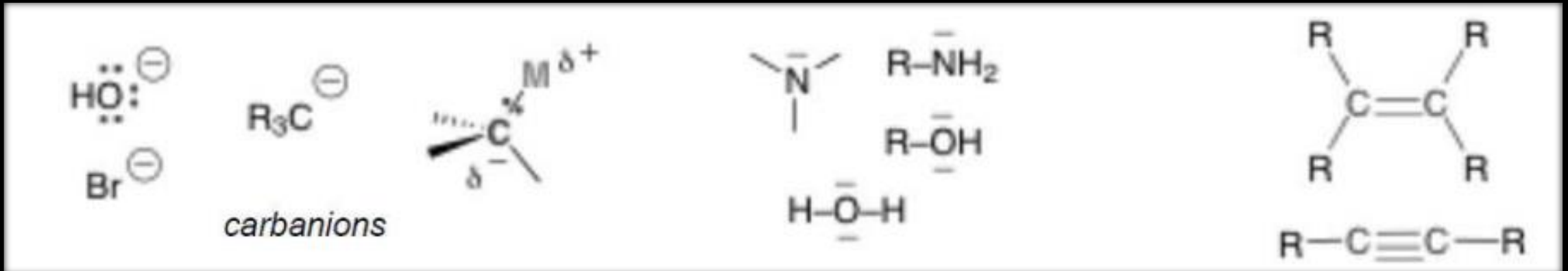


III- NUCLÉOPHILIE ET ÉLECTROPHILIE

- Les réactions **hétérolytiques** sont principalement dues à la **polarisation** des liaisons. Elles mettent en scène des espèces **nucléophiles** et **électrophiles**.
- A/ Nucléophilie
- B/ Électrophilie
- C/ Nucléofugacité

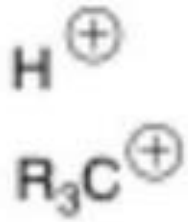
III- A/ NUCLÉOPHILIE

- Espèce à forte densité électronique, attirée par les charges +
- Il possède des électrons facilement disponibles

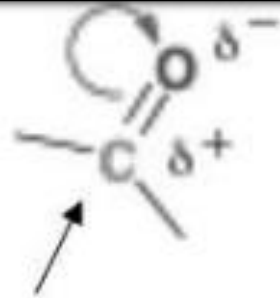


III- B/ ÉLECTROPHILIE

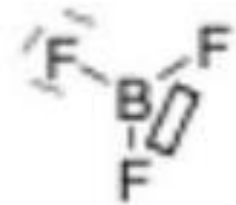
- Espèce **pauvre en électron**, attirée par les charges –
- Il **peut accepter une paire d'électrons** pour former une liaison



carbocations



*Centre ou pôle
électrophile*

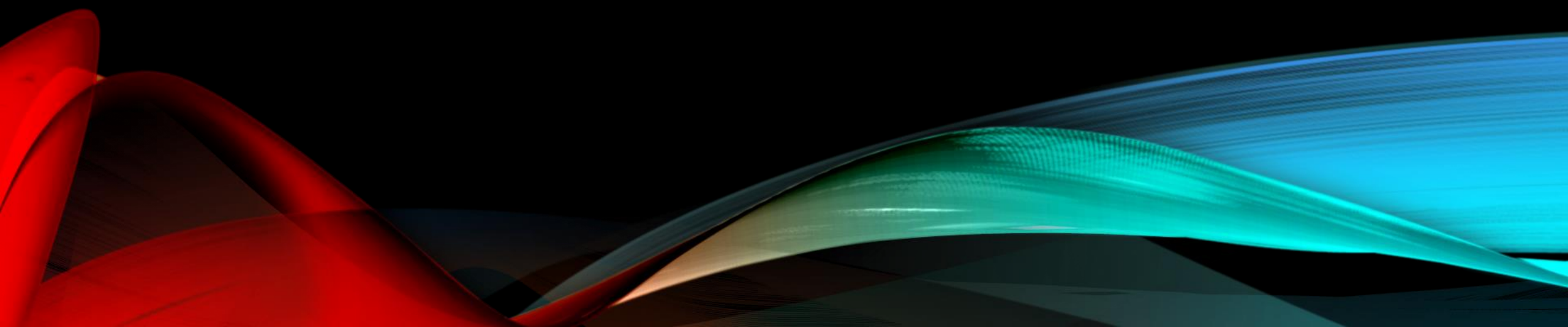


Acides de Lewis

III- C/ NUCLÉOFUGACITÉ

- Capacité d'un atome (ou groupe fonctionnel) X à quitter la liaison C-X
- Déterminée à partir de la stabilité de l'espèce une fois isolée

PAUSE !!

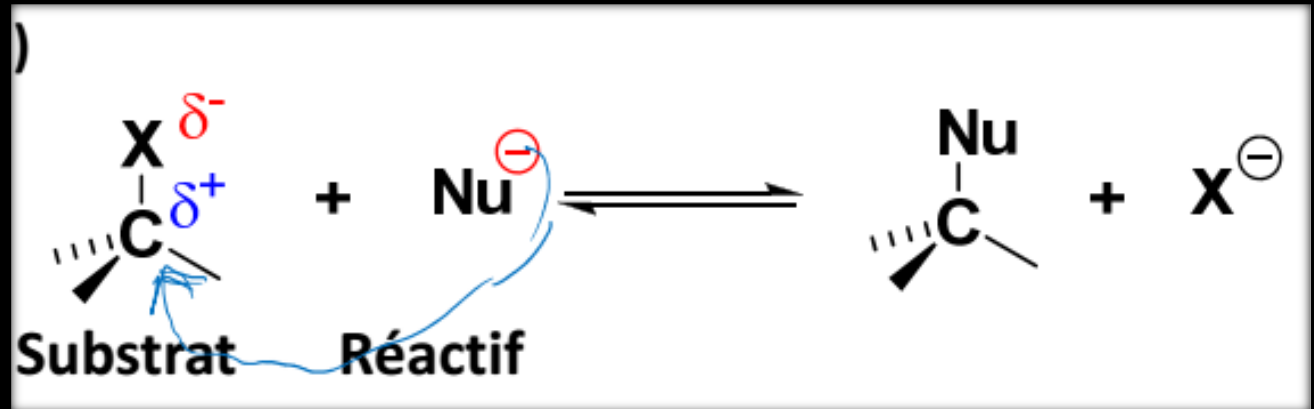




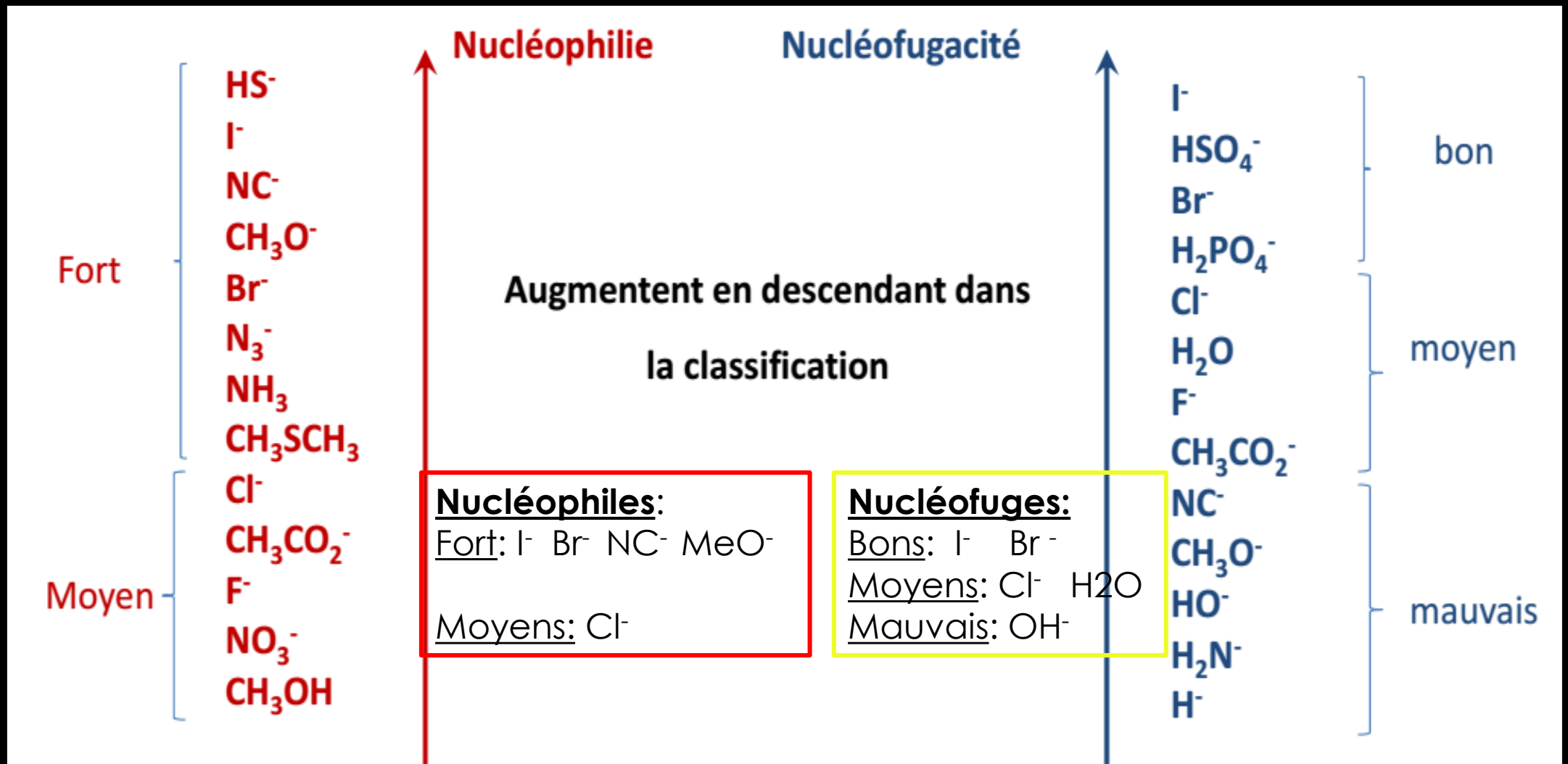
IV- SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

IV- SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

- Dans ces réactions, le nucléophile attaque un centre électrophile et fait partir un nucléofuge
- Plusieurs **facteurs** doivent être pris en compte pour une SN
 - La classe de la fonction
 - Le solvant
 - La nucléofugacité de X
 - La nucléophilie du réactif

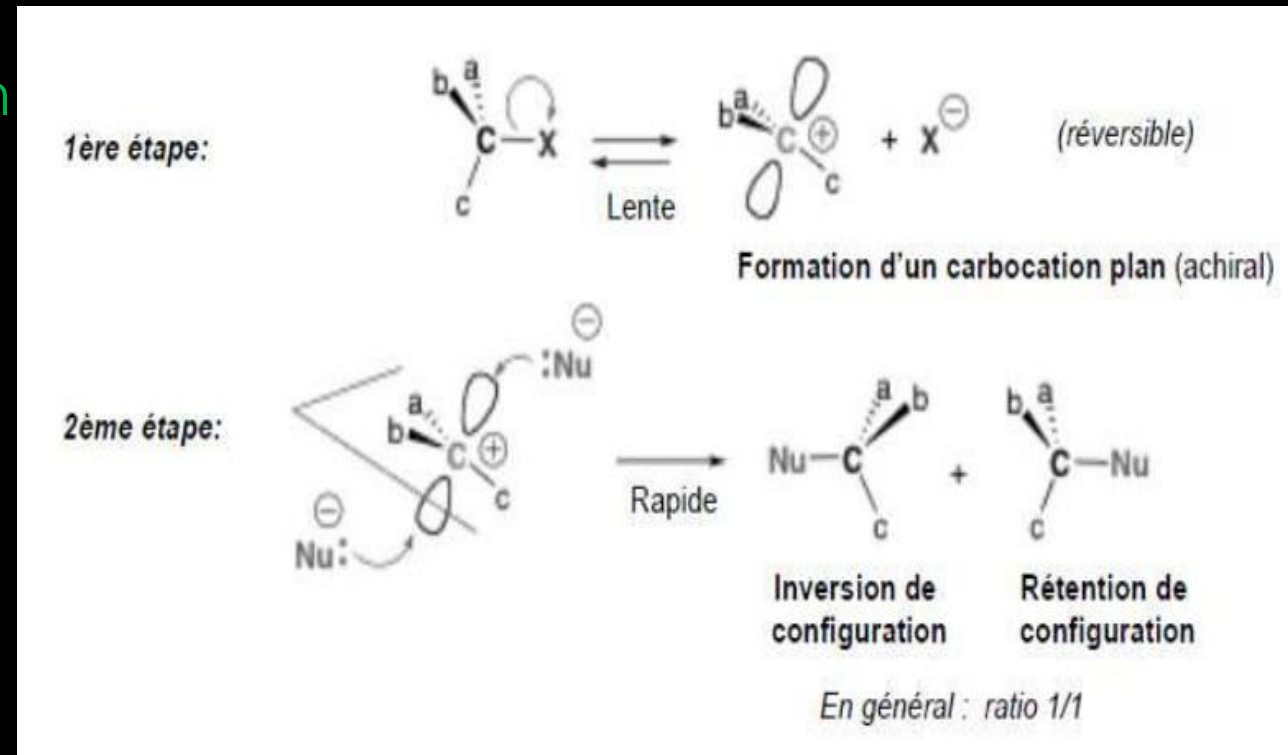


IV- SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

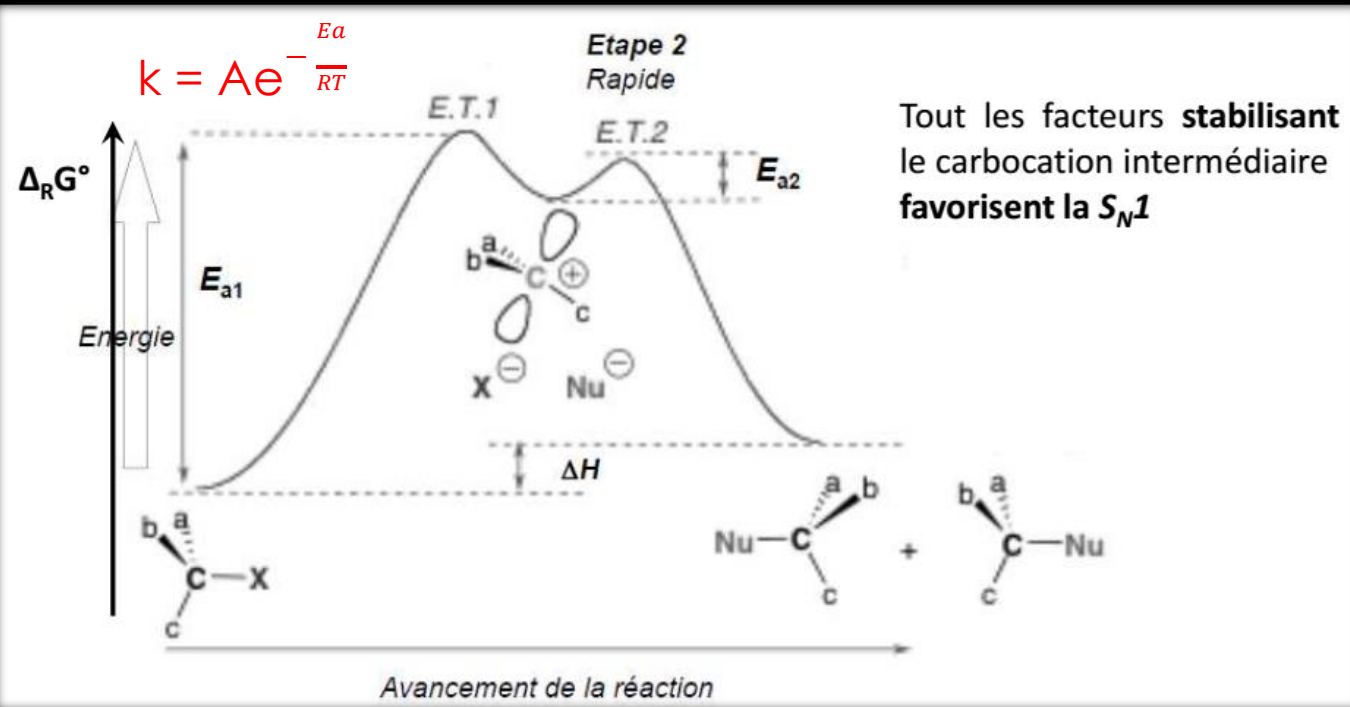


IV- A/ LES SN D'ORDRE 1

- 2 étapes successives
- 1^{ère} étape : formation d'un carbocation plan (**cinétiquement déterminante**)
- 2^{ème} étape : attaque équiprobable du nucléophile
- Pas stéréosélective ni stéréospécifique
- Cinétique d'ordre 1



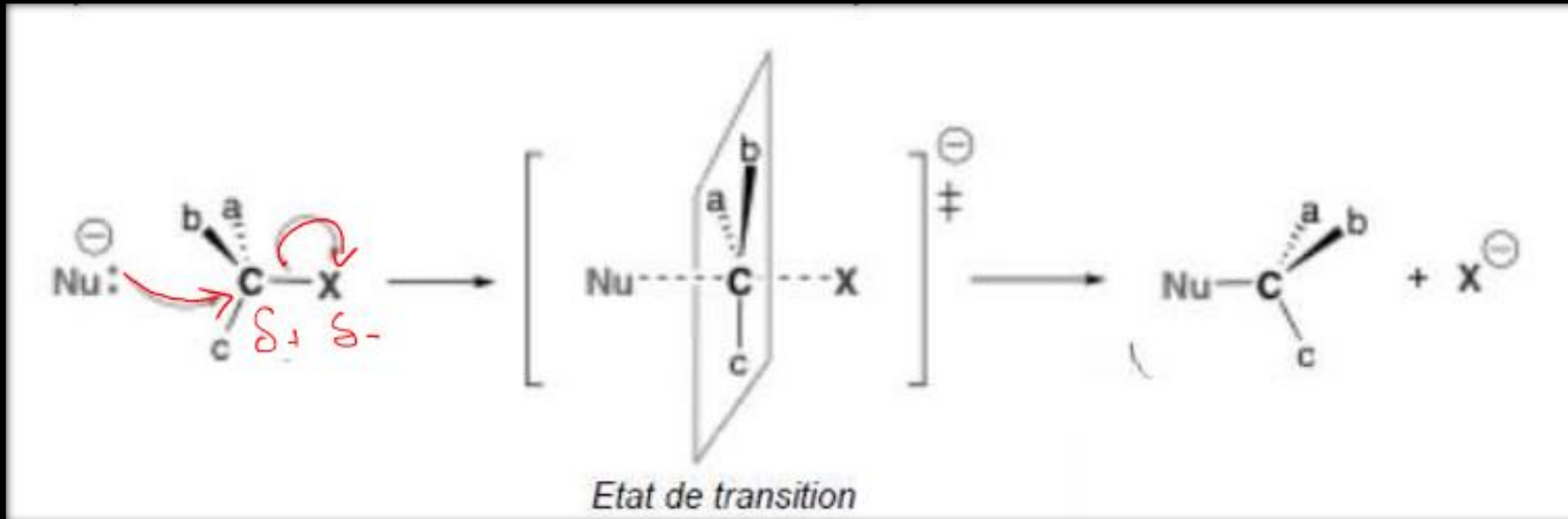
IV- A/ LES SN D'ORDRE 1



- Tous les facteurs favorisant la formation du carbocation favorisent la S_N1

- C 2^{aire} ou 3^{aire} (PAS primaire++)
- Solvant polaire protique
- Bon nucléofuge

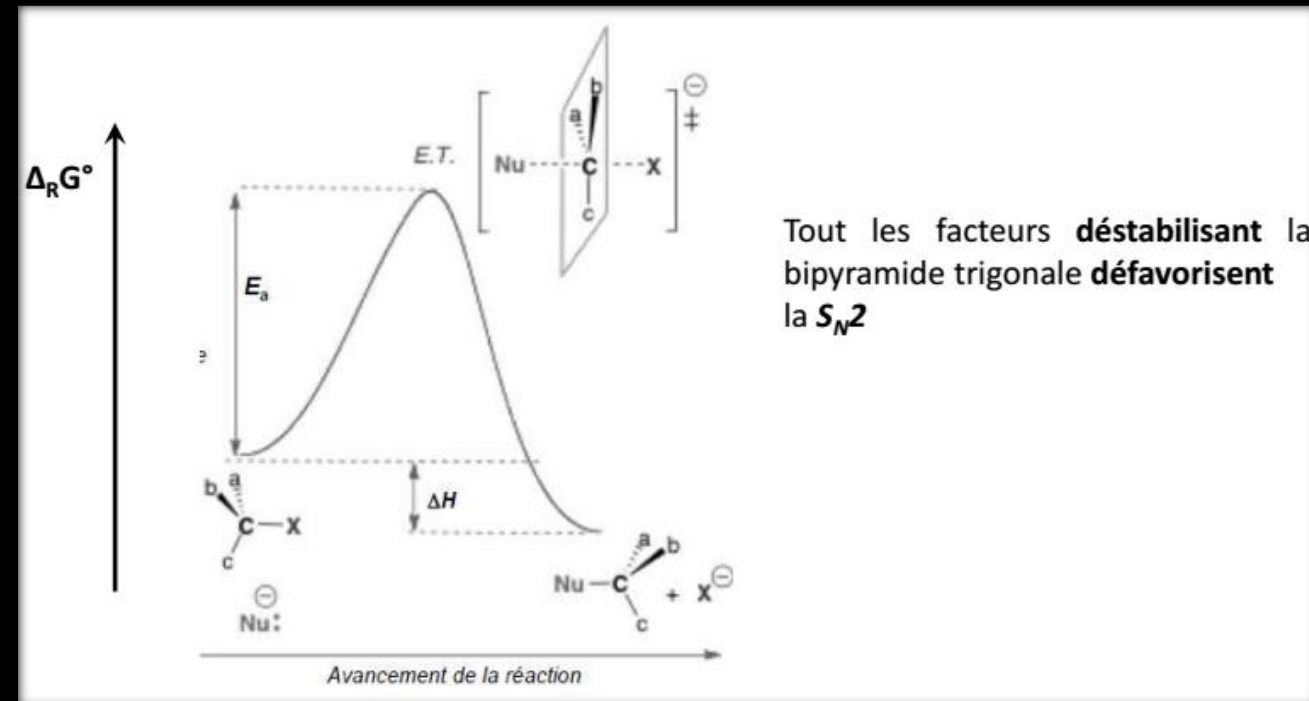
IV- B/ LES SN D'ORDRE 2



- Mécanisme concerté en 1 seule étape ++
- Le nucléophile **attaque** toujours en **ANTI** ++
- État de transition : **carbone pseudo-pentavalant**
- Inversion de la configuration **relative** de Walden
- Stéréosélective et stéréospécifique

IV- B/ LES SN D'ORDRE 2

- Cinétique d'ordre 2
- Tous les facteurs favorisant le C pseudo-pentavalant favorisent la SN2
 - C 1^{aire} ou 2^{aire} (faible encombrement)
- Solvant polaire aprotique
- Bon nucléophile et moyen nucléofuge

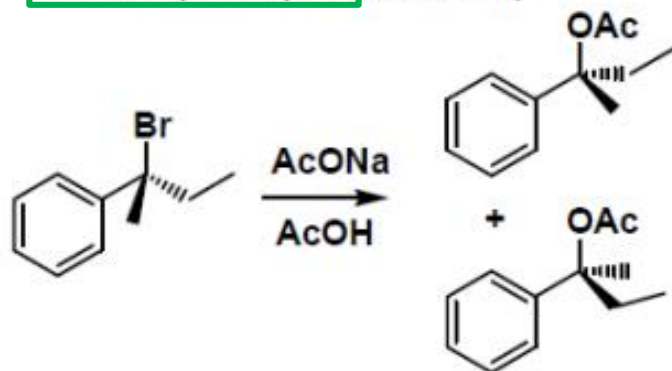


IV- C/ RÉCAP'

S_N1

Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat **tertiaire** (ou C⁺ stabilisé)
- Nucléophile moyen à fort
- **Solvant protique** (ionisant)



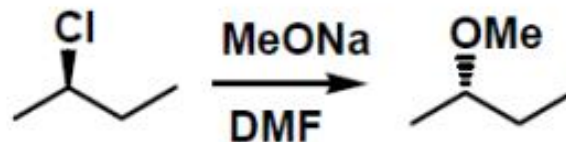
Implications

Intermédiaire réactionnel plan
2 faces d'attaques équivalentes
Conduit à un mélange **racémique**

S_N2

Conditions préférentielles

- Nucléophile fort
- Nucléofuge moyen.
- Substrat **primaire**
- Solvant **polaire aprotique**



Implications

Réaction en **1 étape** : état de transition pentacoordonné
Inversion de Walden

C 1^{aire} => ordre 2

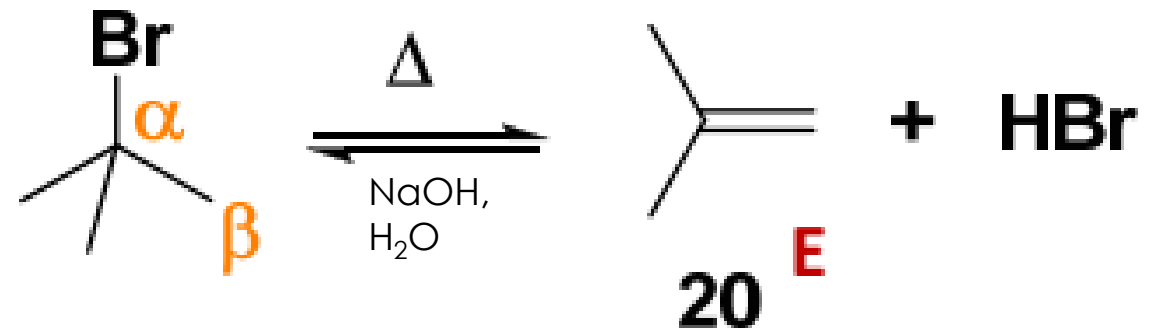
C 3^{aire} => ordre 1



V- ÉLIMINATIONS

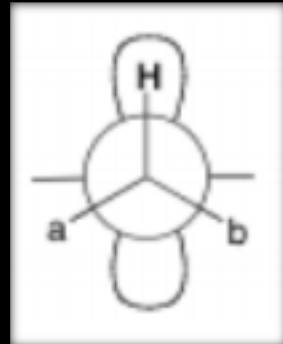
V- ÉLIMINATIONS

- Passer de 2 liaisons σ à un système π
- L'alcène est formé par l'élimination du nucléofuge et d'un proton (ou autre nucléofuge) en β

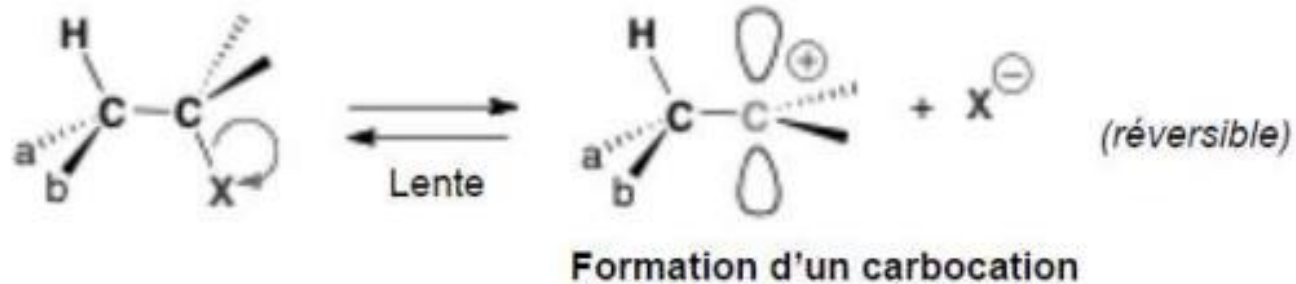


V- A/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 1

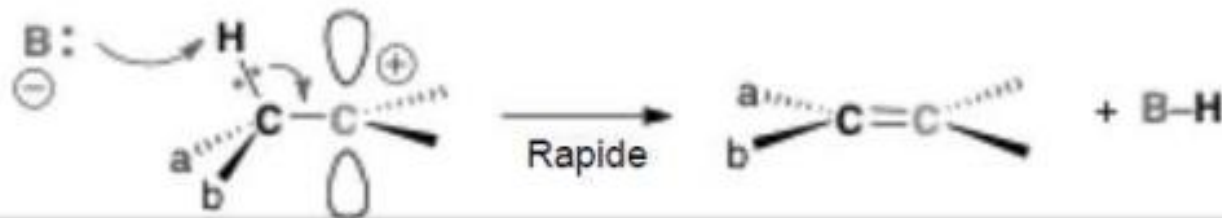
- 2 étapes successives
- 1^{ère} étape : départ du nucléofuge, obtention d'un carbocation plan
- 2^{ème} étape : le H est arraché en β du nucléofuge pour former l'alcène



1^{ère} étape:



2^{ème} étape:

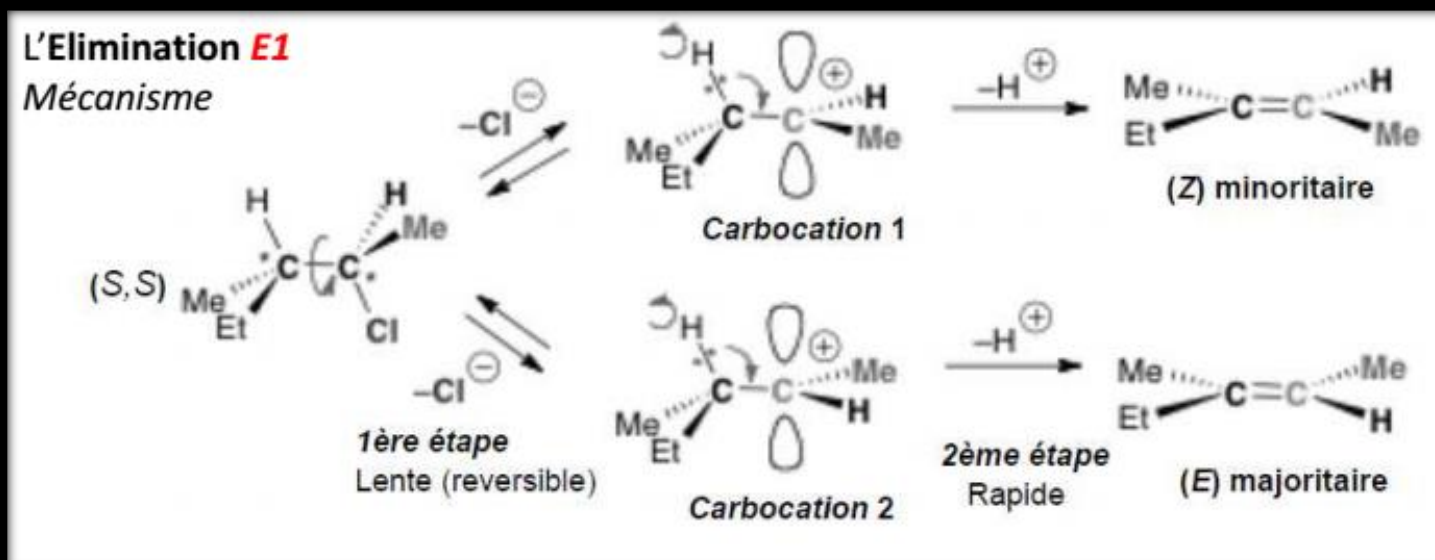


V- A/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 1

- Règle de **Zaitsev** :

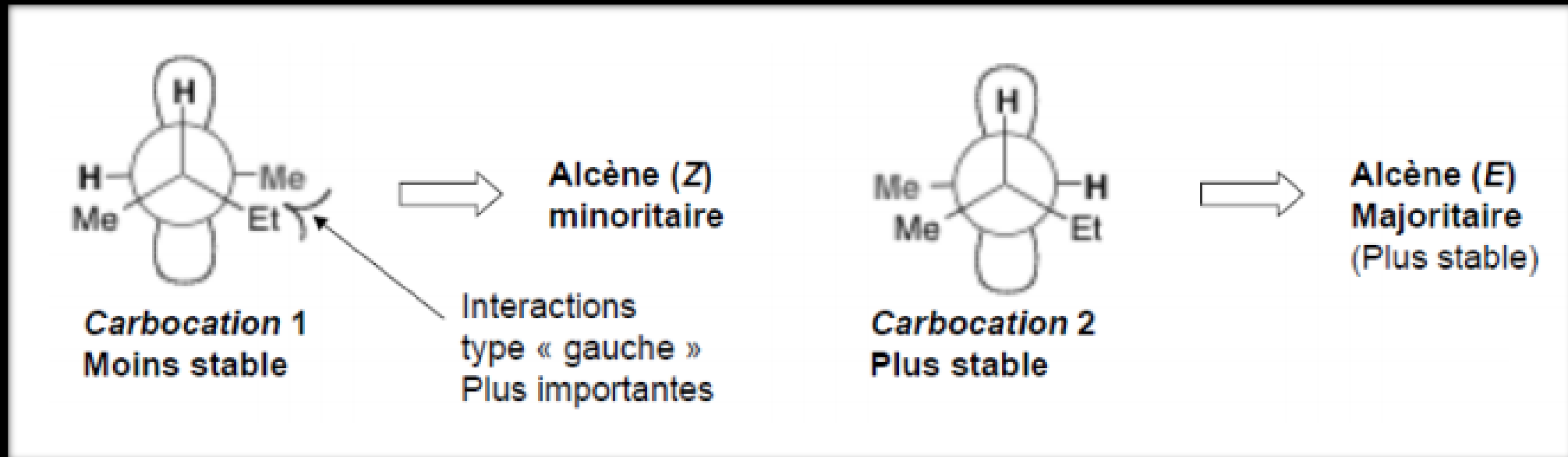
Si plusieurs alcènes peuvent se former lors d'une réaction d'élimination, l'alcène le plus substitué et de configuration **E** est obtenu majoritairement

- **Séréosélective**, **régiosélective** et **NON stéréospécifique**



V- A/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 1

- Zaitsev en tournant autour de l'axe C-C sauf dans les cycles
- Contrôle thermodynamique
- Cinétique d'ordre 1



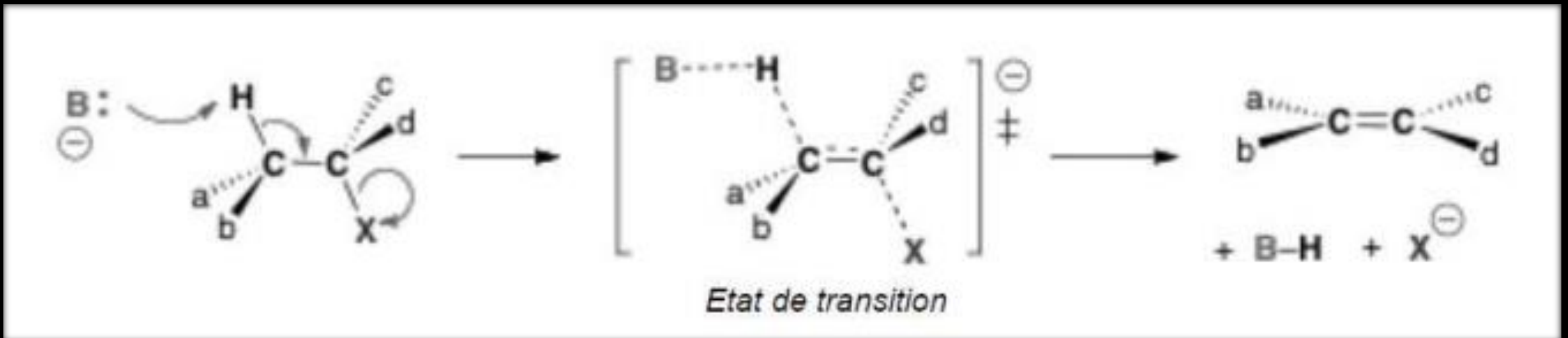
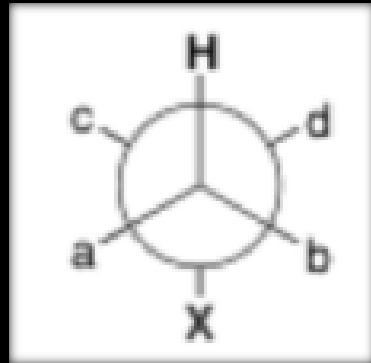


V- A/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 1

- Conditions pour qu'elle se réalise (ce qui stabilise le carbocation) :
 - Carbone **secondaire/tertiaire**
 - Base forte/**moyenne**
 - **Chaleur** +++
 - Solvant polaire **protique**
 - **Bon nucléofuge**

V- B/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 2

- 1 seule étape concertée
- Le proton arraché doit être en antipériplanaire du nucléofuge +++
- On peut tourner autour de la liaison C-C pour mettre un proton en β en anti
- Quand c'est possible, on applique Zaitsev





V- B/ ÉLIMINATIONS D'ORDRE 2

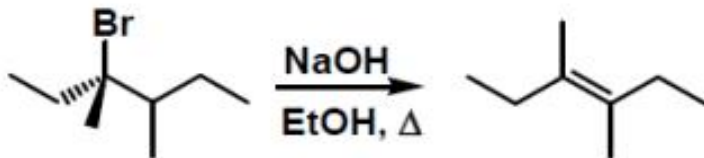
- Conditions pour qu'elle se réalise
 - Base forte/très forte (et peu nucléophile, sinon, compétitions)
 - Carbone **primaire**/secondaire
 - Solvant polaire **aprotique**
 - Nucléofuge moyen
 - **Chaleur** (mais pas nécessairement)

V-C/ RÉCAP'

E1

Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat **tertiaire** (ou C⁺ stabilisé)
- Base moyenne à forte
- Solvant **protique** (ionisant)
- **température** élevée (reflux du solvant)



Implications

Intermédiaire réactionnel plan

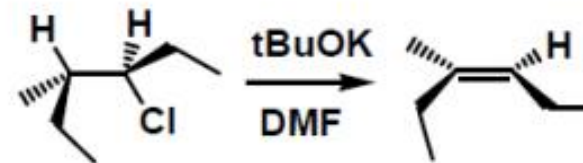
Conduit à l'alcène le plus stable

Zaitsev le + substitué et de config. *E*

E2

Conditions préférentielles

- **Base forte** à très forte (peu Nu⁻)
- Nucléofuge moyen.
- Substrat **primaire**
- Solvant polaire **aprotique**
- (température facultative)



Implications

Réaction en **1 étape**

Arrachement du **H anti**

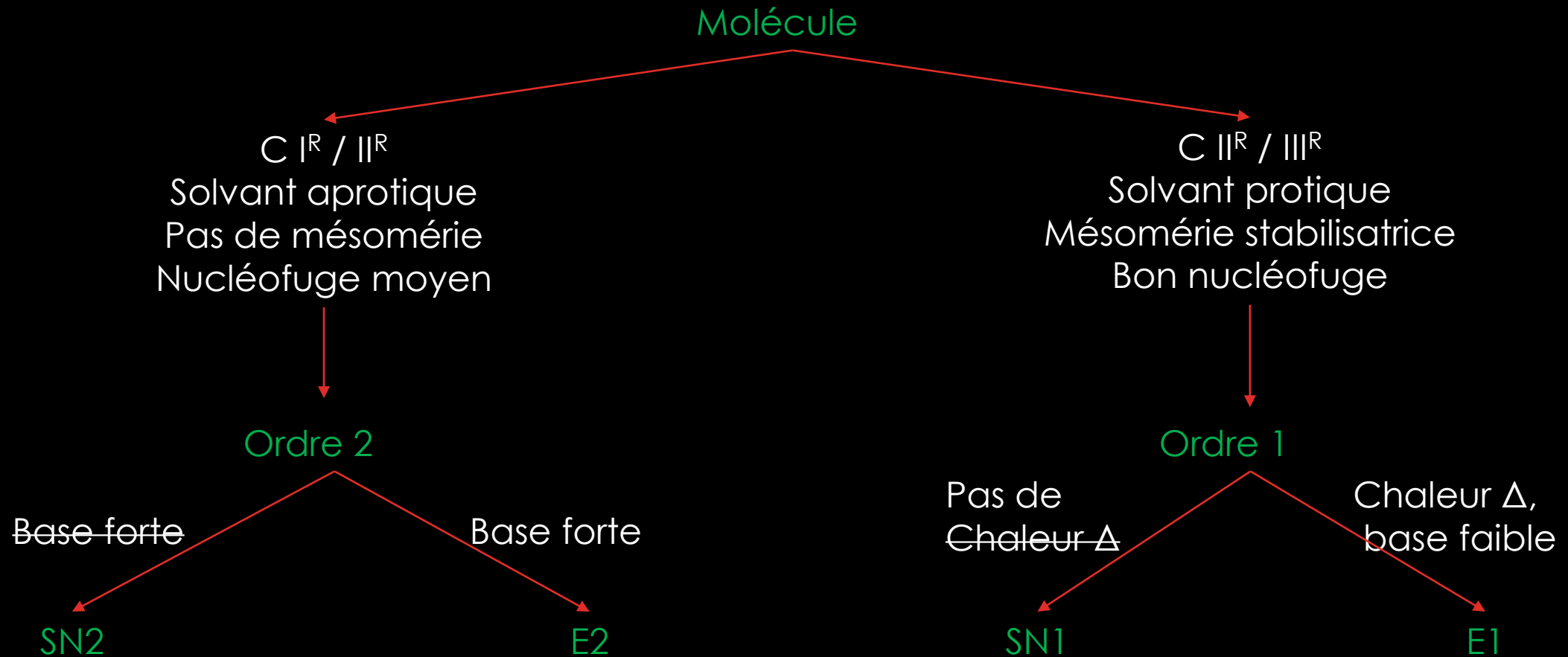
La stéréochimie de l'alcène dépend du produit de départ



V- D/ COMPÉTITION SUBSTITUTION/ÉLIMINATION

- Dans certains cas, cette question se pose
- En cas de **chaleur** (Δ) ou de **base forte non nucléophile** (ex: tBuOK, LDA...) les éliminations sont systématiquement favorisées ++
- Attention : les **alcooates** (MeONa et EtONa) sont des **bases** fortes et **nucléophiles** : pièges ++ (mieux vu au prochain cours ☺)

V- D/ COMPÉTITION SUBSTITUTIONS/ÉLIMINATIONS





VI- APPLICATIONS

VI- APPLICATIONS

• **QCM 1** : à propos du profil réactionnel ci-contre, donnez les vrais

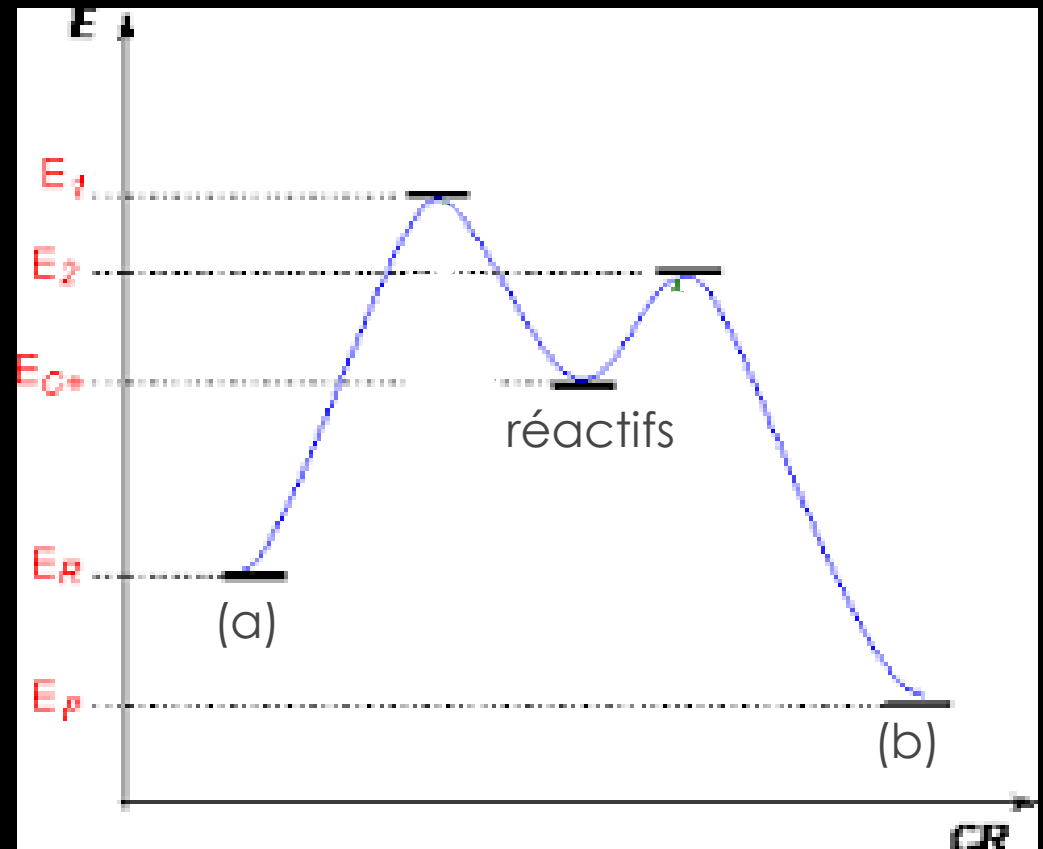
A) Le produit (a) est défavorisé cinétiquement

B) Le produit (b) est favorisé thermodynamiquement

C) E_1 et E_2 correspondent aux états transitionnels des chemins réactionnels représentés

D) La différence d'énergie entre E_0 et E_R représente l'évolution thermodynamique de la réaction conduisant vers (a)

E) Les réponses A,B,C et D sont faux



VI- APPLICATIONS

- **QCM 1** : à propos du profil réactionnel ci-contre, donnez les vrais

A) Le produit (a) est défavorisé cinétiquement

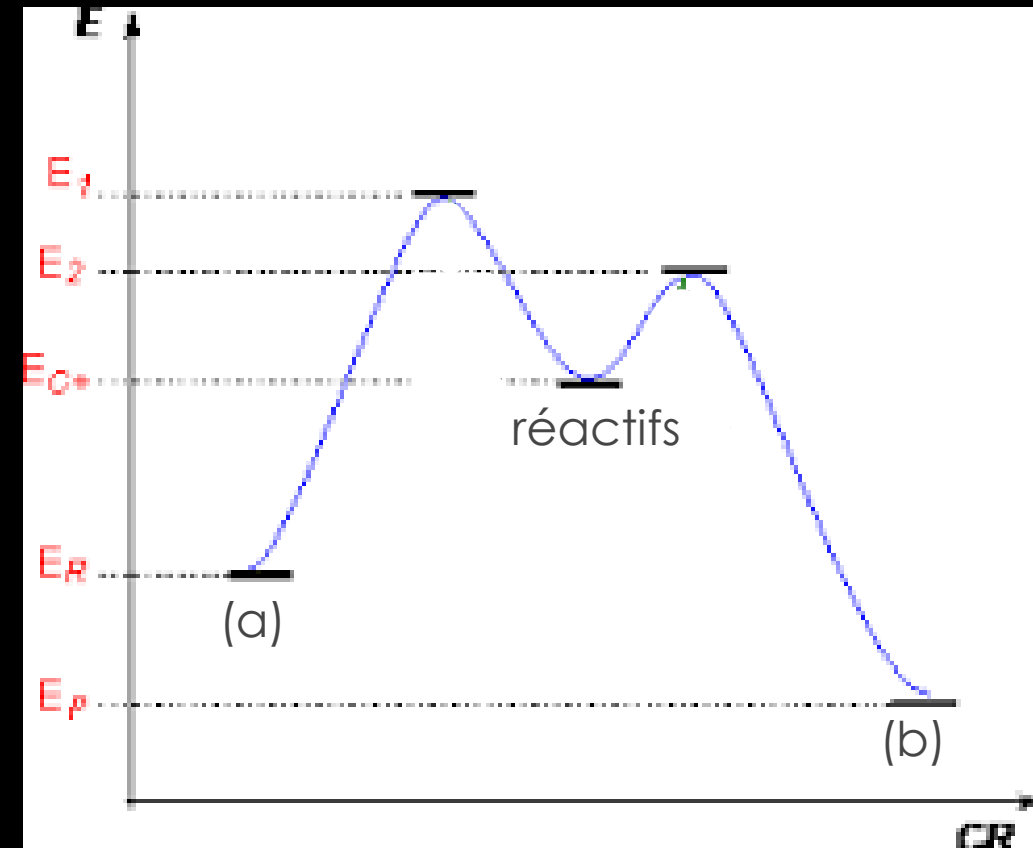
B) Le produit (b) est favorisé thermodynamiquement

C) E_1 et E_2 correspondent aux états transitionnels des chemins réactionnels représentés

D) La différence d'énergie entre E_0 et E_R exprime la thermodynamie de la réaction conduisant vers (a)

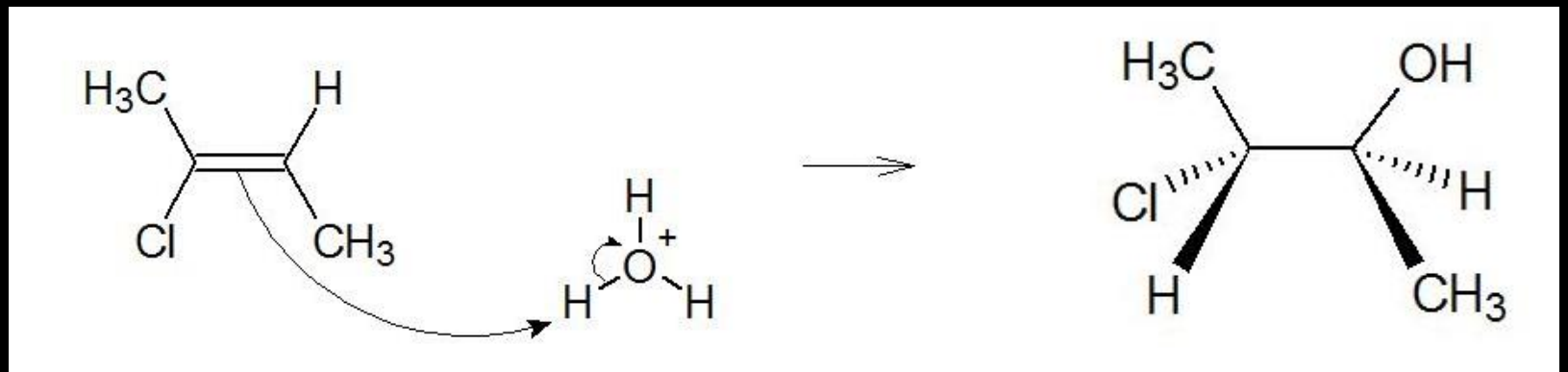
E) Les réponses A,B,C et D sont faux

Réponses A,B,C et D



VI- APPLICATIONS

Quel est ce type de réaction ?
Quel est son mécanisme réactionnel ?

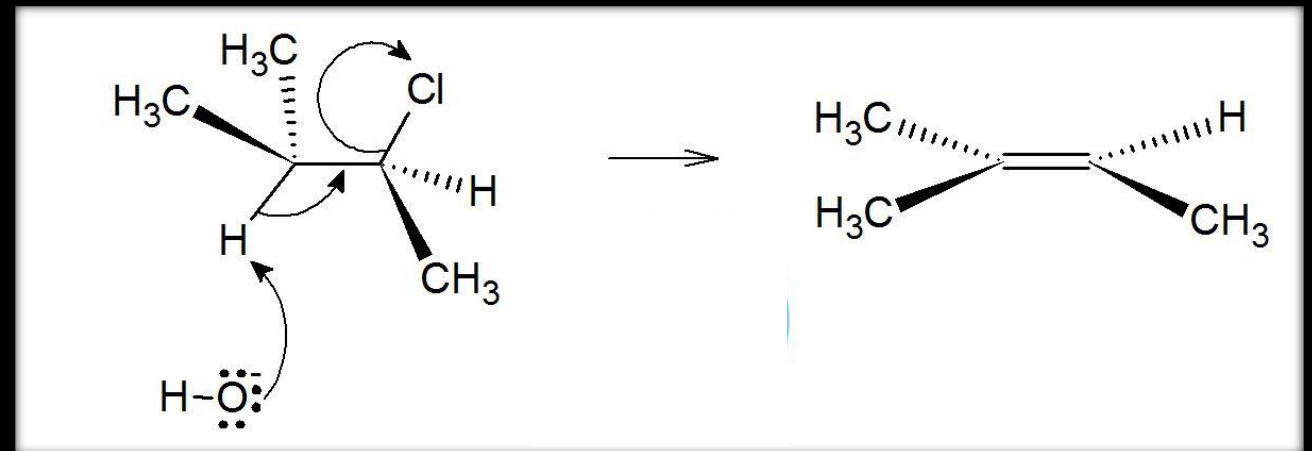


C'est une réaction d'addition

Elle passe par un mécanisme hétérolytique

VI- APPLICATIONS

Quel est ce type de réaction ?
Quel est son mécanisme réactionnel ?

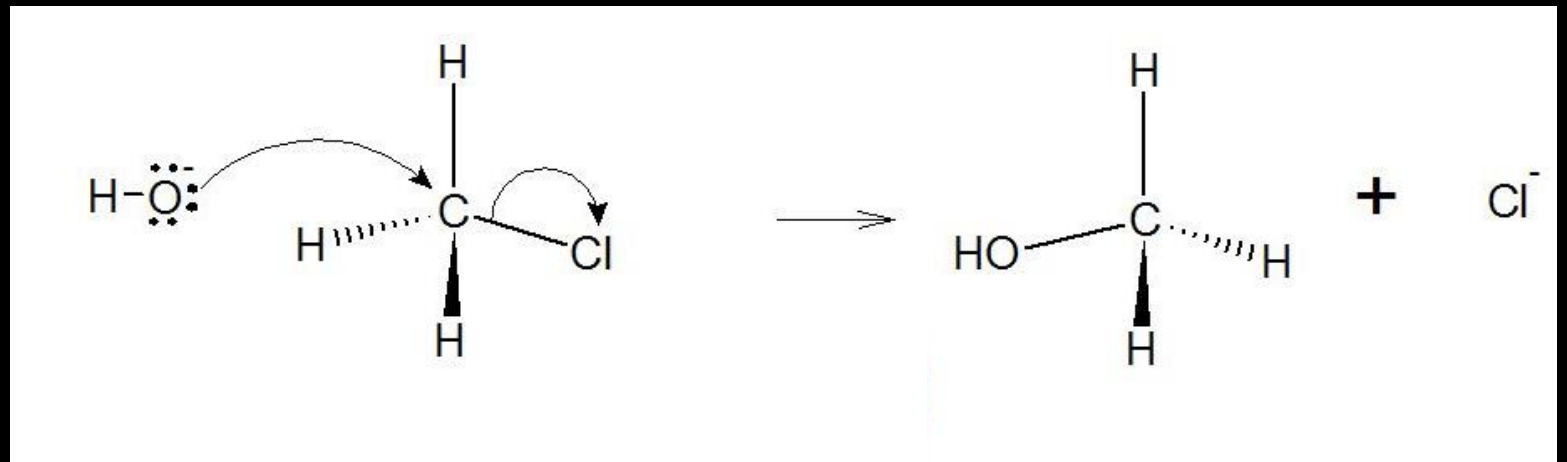


C'est une réaction d'élimination

Elle passe par un mécanisme hétérolytique

VI- APPLICATIONS

Quel est ce type de réaction ?
Quel est son mécanisme réactionnel ?

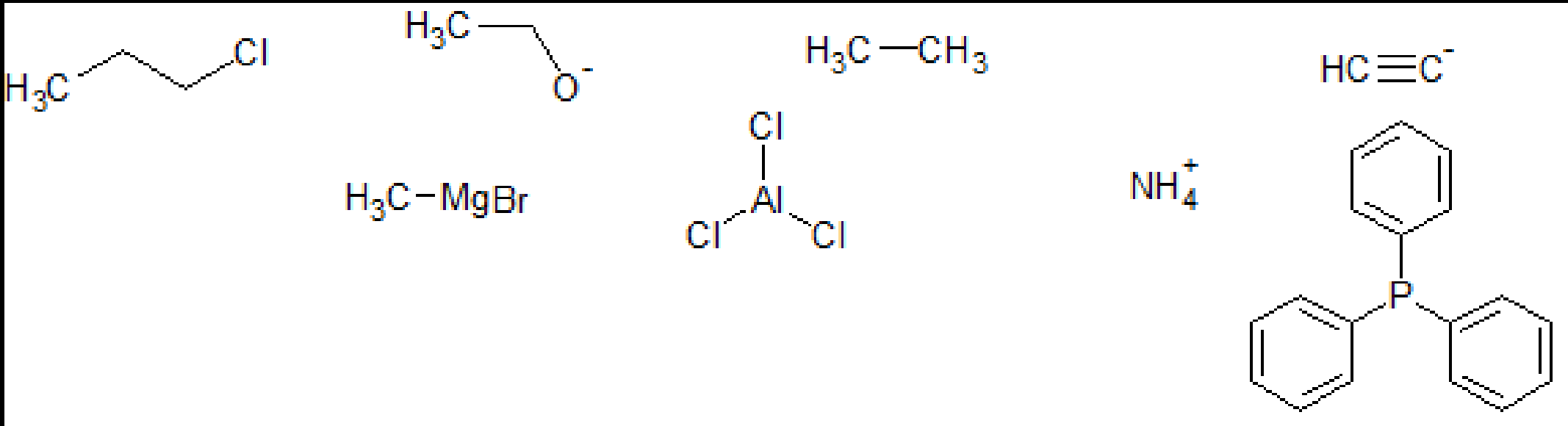


C'est une réaction de substitution

Elle passe par un mécanisme hétérolytique

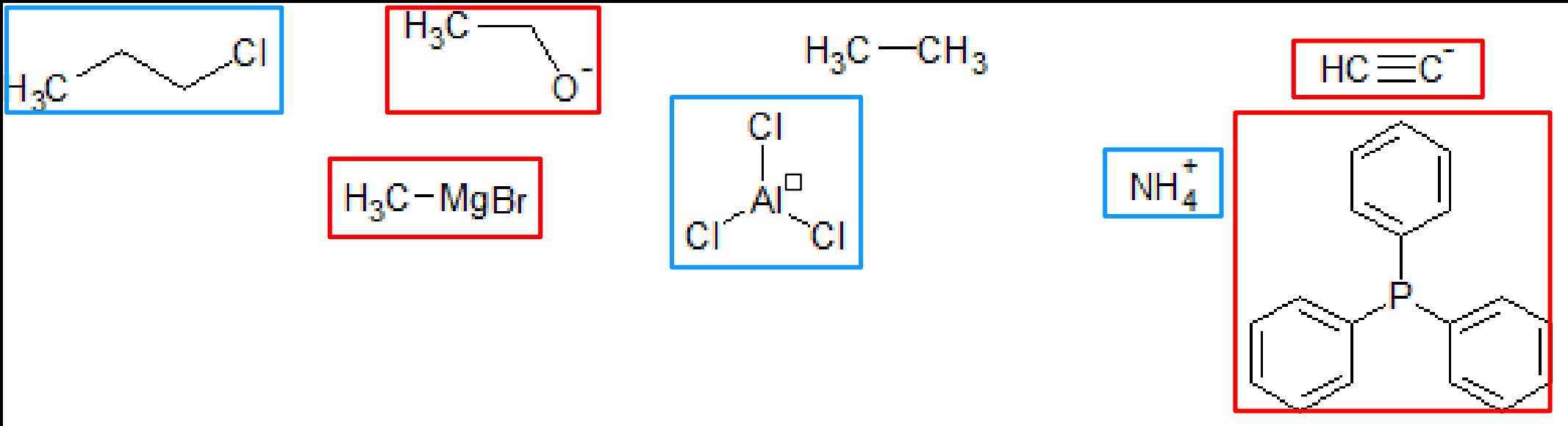
VI- APPLICATION

- Parmi ces molécules, lesquelles sont nucléophiles/électrophiles ?



VI- APPLICATION

- Parmi ces molécules, lesquelles sont nucléophiles/électrophiles ?

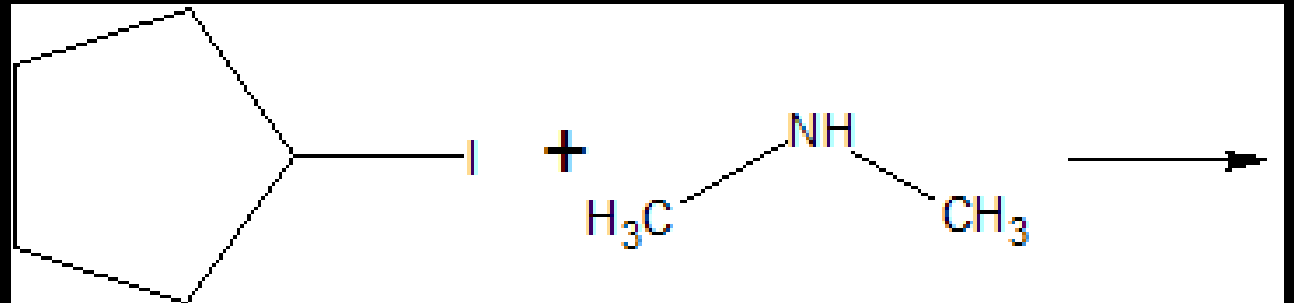


Nucléophiles

Électrophiles

VI- APPLICATIONS

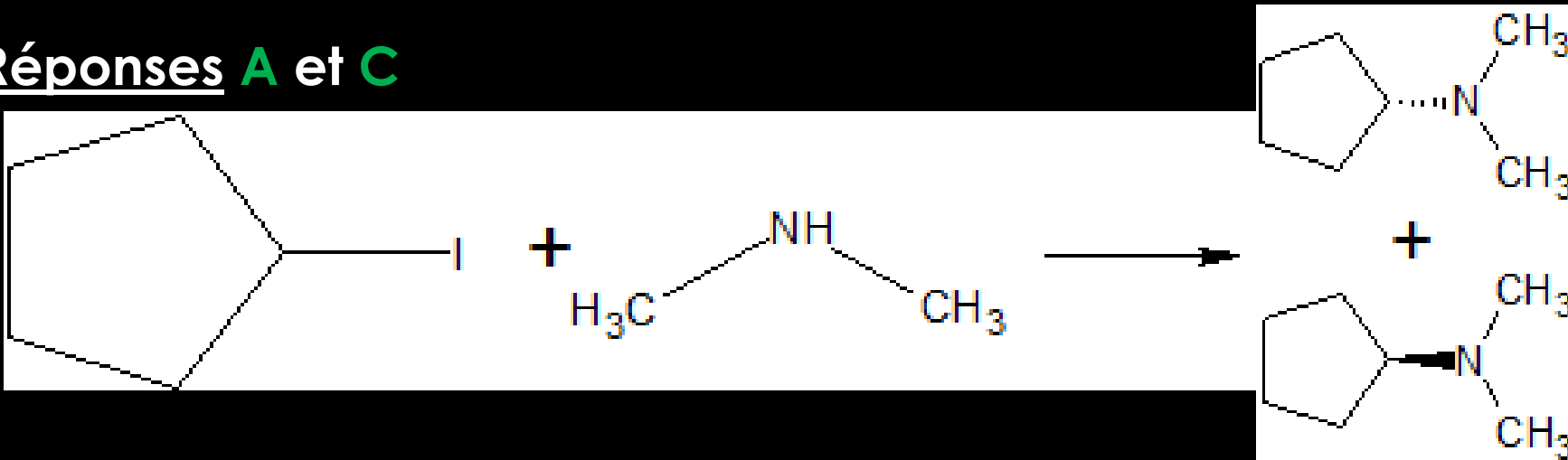
- QCM : à propos de cette réaction, donnez les vraies



- A) Cette réaction est une SN1
- B) Elle aboutie à une racémisation
- C) Elle n'est ni stéréosélective, ni stéréospécifique, ni régiosélective
- D) Dans cette réaction, le Me_2NH joue le rôle de solvant et de base
- E) Les items A, B, C et D sont faux

VI- APPLICATIONS

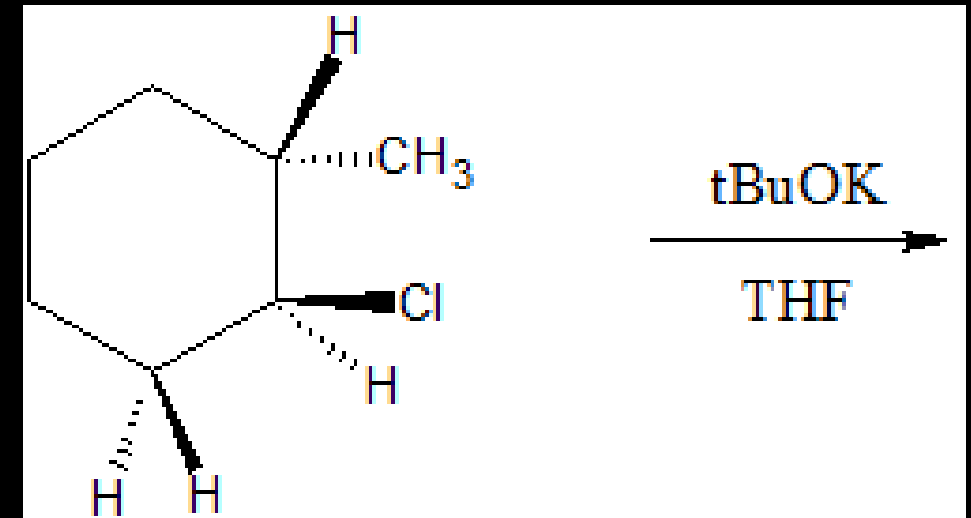
- Réponses A et C



- SN1 (substrat 2ndaire, solvant protique, bon nucléofuge et nucléophile moyen)
- Pas de C asymétrique ++ => pas de racémisation 😊

VI- APPLICATIONS

- QCM : à propos de la réaction ci-dessous, donnez les vraies :



- A) Cette réaction est une SN1
- B) Cette réaction suit la règle de Zaitsev
- C) Cette réaction conduit majoritairement à l'alcène de configuration relative E
- D) Cette réaction aboutie au 2-méthylcyclohexan-1-ène
- E) Les items A, B, C et D sont faux

VI- APPLICATION

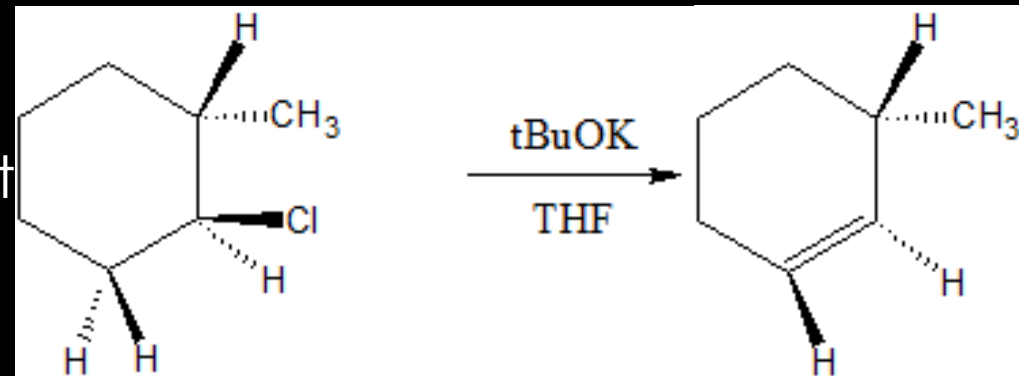
- Réponse E 😊

- E2 (substrat 2ndaire, base forte, solvant aprotique, nucléofuge moyen)

- Arrachement du proton en ANTI +++

prime sur Zaitsev, impossible de faire tourner la liaison C-C car cycle ++

- 3-méthylcyclohexan-1-ène



ENFIN FINI !

◆ Merci de votre attention ◆

