



Chimie Orga Cours 2 : LA RÉACTIVITÉ

I- Intro

Les atomes qui composent une molécule sont bien définis spatialement par des liaisons covalentes (impliquant la structure électronique des atomes). Lors d'une réaction chimique, cet agencement change (on casse des liaisons pour en créer d'autres).

II- Aspects thermodynamiques et cinétiques

Lors d'une réaction chimique, l'arrangement spatial change selon 2 paramètres :

- ✚ La thermodynamique, qui caractérise le changement d'énergie et d'ordre lors de la réaction
- ✚ La cinétique, qui caractérise la vitesse de la réaction

A/ Aspects thermodynamiques

Les réactions chimiques sont souvent **renversables** et sont caractérisées à tout instant par Q_r (quotient de réaction) qui indique l'avancement de la réaction. A l'**équilibre**, $Q_r = K$, la constante d'équilibre de la réaction (plus K est grand, plus la réaction est déplacée vers la droite).

D'après l'équation de **Gibbs** $\Delta_r G^\circ = - R \times T \times \ln(K)$

Avec $\Delta_r G^\circ$ la différence d'enthalpie libre (la **différence d'énergie**) entre les **réactifs et les produits**, R constante des gaz parfaits ($=8,3$; oJef), et K la constante **d'équilibre** de la réaction.

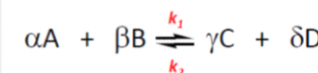
Donc quand K augmente, la différence d'énergie entre les réactifs et les produits augmente ($\Delta_r G^\circ$ devient plus négatif) donc l'énergie des produits diminue. La

thermodynamie cherche donc à avoir les molécules les plus stables (= les plus basses en énergie)

D'après $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$ l'**ordre évolue** aussi à chaque réaction, caractérisé lui par l'**entropie**

B/ Aspects cinétiques

Les réactions sont régies par des **constantes de vitesse k**



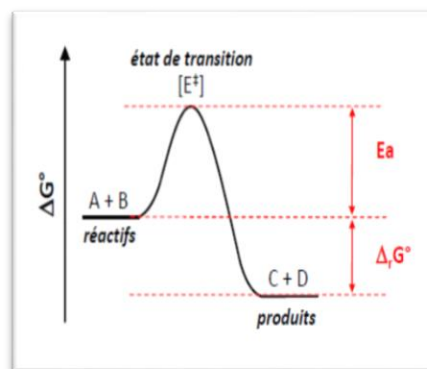
- ✚ On a d'ailleurs $K = \frac{k_1}{k_2}$ (lien thermodynamique/cinétique : les 2 caractérisent la même réaction)
- ✚ Loi de **vitesse** :
 - Si la réaction est **mono-moléculaire** (d'ordre 1), on a $v = k[A]$
 - Si la réaction est **bimoléculaire** (d'ordre 2), on a $v = k[A][B]$
- ✚ Loi **d'Arrhenius** : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Avec A facteur d'encombrement stérique (diminue quand la taille de la molécule et son encombrement stérique augmente), E_a l'énergie d'activation, T la température et R la constante des gaz parfaits

 - Quand la **taille** de la molécule **augmente**, la **cinétique diminue**
 - Quand la **température augmente**, la **cinétique augmente**
 - Quand l' E_a (énergie d'activation) **augmente**, la **cinétique diminue**
 - L' E_a , l'encombrement stérique et la température influent directement la vitesse

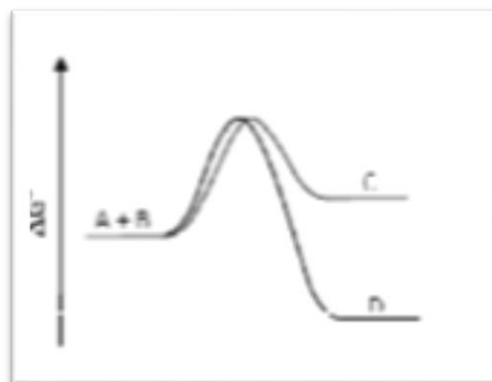
C/ Profils réactionnels

- La réaction se fait des **réactifs vers les produits** en passant par un/des **états transitionnels** non isolables et des fois par des **intermédiaires réactionnels**.
- La **cinétique** est caractérisée par la **barrière énergétique** qu'il faut franchir pour réaliser la réaction. Il faut **fournir de l'énergie** au système (chaleur++) pour atteindre l'état de transition. **C'est l'Ea**. L'Ea impacte donc la cinétique de la réaction.
- La **thermodynamique** est caractérisée par la **différence d'énergie** entre réactifs et produits uniquement. C'est **le $\Delta_r G^\circ$** . Il est indépendant du chemin réactionnel (voir vos cours de chimie G). $\Delta_r G^\circ$ impacte donc la thermodynamique de la réaction.

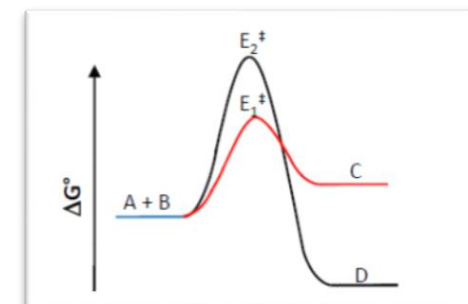


De mêmes réactifs peuvent aboutir à des produits différents, on a alors des **compétitions de réaction**

- Ici, les 2 voies réactionnelles ont la **même Ea**, la cinétique est donc égale dans les 2 voies, **aucune voie n'est cinétiquement favorisée**
- La molécule **C** est beaucoup **plus énergétique** que la D, la voie vers **D** est **thermodynamiquement favorisée**
- Cette réaction **aboutira surtout à la molécule D par contrôle thermodynamique**



- Ici, la voie **C** a une **Ea plus basse** que la voie D, elle est **cinétiquement favorisée**
- La molécule **C** est **plus énergétique** que la molécule D, la voie **D** est donc **thermodynamiquement favorisée**
- On peut **sélectionner la molécule** souhaitée en exerçant un contrôle par la température :
 - En **augmentant la température**, on exercera un **contrôle thermodynamique** et on **sélectionnera D**
 - En **baissant la température**, on exerce un **contrôle cinétique** et on sélectionne la molécule **C**



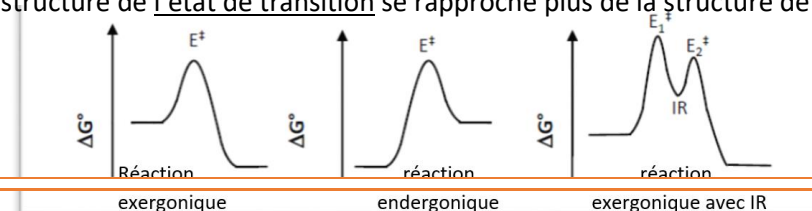
D/ L'état de transition

C'est un état **non isolable** et **riche en énergie**, atteint lorsque **l'Ea a été fournie**. Une fois atteint, la réaction se fait. **⚠ L'état de transition ≠ intermédiaire réactionnel**++, qui lui est isolable **⚠**. L'état de transition n'est pas isolable, on ne sait donc pas à quoi il ressemble. Le **postulat de Hammond** est

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

Ainsi :

- Dans une **réaction endergonique** sans IR, la structure de **l'état de transition** se rapproche plus de la **structure des produits**
- Dans une réaction **exergonique** sans IR, la structure de **l'état de transition** se rapproche plus de la structure des **réactifs**
- Dans une réaction avec un **intermédiaire réactionnel (IR)** sans IR, la structure de **l'état de transition** se rapproche plus de la structure de **l'IR**



III- Réactivité

Une **réaction** implique une **rupture de liaison** (σ ou π) puis **formation d'autres liaisons** (σ ou π). On cherche à obtenir les molécules les plus stables possibles compte tenu des conditions données

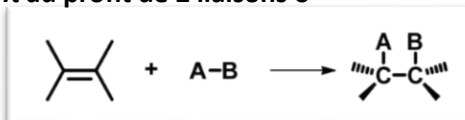
On peut classer les réactions selon le type ou selon le mécanisme de réaction

A/ Types de réactions

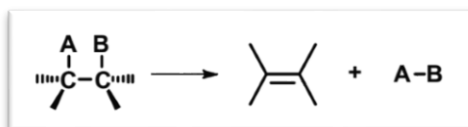
- ✚ **Substitutions** : un groupement **X remplace un groupement Y**, la nature des liaisons reste inchangée



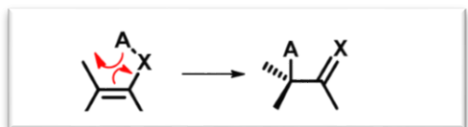
- ✚ **Additions** : rupture d'un **système π** au profit de **2 liaisons σ**



- ✚ **Eliminations** : contraire de l'addition, rupture de **2 liaisons σ** au profit d'un **système π**



- ✚ **Réarrangements (=transpositions)** : même formule brute, **changement de chaîne carbonée**



- ✚ **Réactions acido-basiques** (vues dans le cours 3 plus en détails) : **échanges de protons** entre un acide et une base

- ✚ **Réactions d'oxydo-réduction** : **modification de l'état d'oxydation** de certains atomes d'une molécule en faisant appel à 2 couples RedOx

B/ Mécanismes de réaction

C'est pour décrire des mouvements électroniques lors des réactions. On a 2 mécanismes différents :

- ✚ **La rupture homolytique (rare) :**

- La liaison **se casse de manière homogène** (1 électron part de chaque côté)
- Surtout le cas lorsque la liaison n'est **pas polarisée ++**
- Aboutie à des **espèces radicalaires**
- On utilise des flèches **uni-croches** (car mouvement d'un seul électron)



- ✚ **La rupture hétérolytique (le plus courant++) :**

- La liaison **se casse de manière hétérogène** (les 2 électrons partent du même côté)
- La **liaison doit être polarisée** pour subir ce mécanisme ++
- Aboutie à des **espèces ioniques**, avec potentiellement une case vacante
- On utilise des flèches **bi-croches** (mouvement de 2 électrons)



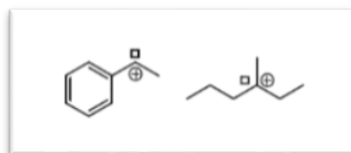
C/ Intermédiaires réactionnels

Certaines réactions utilisent des **intermédiaires réactionnels**, ce sont des espèces **isolables** qui apparaissent en cours de réaction. Ces IR doivent être **les plus stables possibles**. La stabilité d'un intermédiaire réactionnel peut être déterminée grâce à l'examen des effets électroniques agissant sur elle.

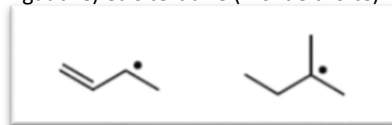
- ✚ **Les carbocations** : ce sont des espèces **déficientes en électrons, chargées +** et possédant une **case vacante**.

- Ils sont **stabilisés** par les effets venant combler leur lacune électronique, comme une **mésomérie donneuse** ou des effets **inductifs donneurs**. C'est pourquoi la stabilité des carbocations tertiaires > secondaires > primaires (car plus d'effets I+ dispo)

- Ils sont cependant **déstabilisés** par les effets aggravant leur vacuité électronique, comme des **effets inductifs attracteur** (ex : des groupement CF_3)



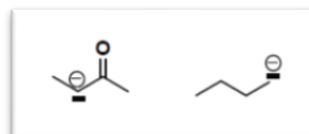
Carbocations/radicaux stabilisés par mésomérie donneuse (mol de gauche) et C tertiaire (mol de droite)



- ✚ **Les radicaux** : possèdent un **électron libre** dans leur cortège électronique. Ils se comportent **pareil que les carbocations**, pour leur stabilité.

- ✚ **Les carbanions** : contrairement des carbocations, ils ont une **surcharge électronique**, sont **chargé -** et on un **DNL**

- Ils sont **stabilisés** par une diminution de leur charge électronique, ex **effets inductifs attracteurs** (I-) (ex : CF_3)
- Ils sont **déstabilisés** par une augmentation de la charge électronique, ex **I+** et **substituants**. Ainsi, tertiaires < secondaires < primaires



Carbanions stabilisés par mésomérie receveuse (mol de gauche) et C primaire (mol de droite)

Plus l'intermédiaire réactionnel est stable, plus le chemin réactionnel est favorisé, au niveau cinétique (un peu) mais surtout thermodynamiquement.

D/ Sélectivité

Les différentes sélectivités sont souvent **dépendantes** de la stabilité des **intermédiaires** réactionnels

- ✚ **Régiosélectivité** : se dit d'une réaction qui conduit à des **isomères de positions dans des proportions différentes** (peut aller jusqu'à 100% de régiosélectivité)
- ✚ **Chimiosélectivité** : se dit d'une réaction ne **modifiant qu'une partie/fonction de la molécule** sur toutes celles où elle pourrait réagir (peut aller jusqu'à 100%)

- ✚ **Stéréosélectivité** : se dit d'une réaction aboutissant à des **stéréo-isomères** (R/S ; Z/E) **dans des proportions différentes** (peut aller jusqu'à 100%)
- ✚ **Stéréospécificité** : se dit d'une réaction qui, pour **2 substrat de configurations absolue contraires, donne 2 produit de configuration absolue contraire** ($R \rightarrow S$ et $S \rightarrow R$ ou $R \rightarrow R$ et $S \rightarrow S$)

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)

E/ Solvants

Les **réactions** ne se déroulent pas sous vide, mais dans un **milieu** appelé solvant. Il existe plein de solvants différents, qu'on regroupe en 3 catégories selon leurs propriétés physico-chimiques.

- ✚ **Les solvants polaires protiques** : solvants **polarisés** capables de **donner et de recevoir des liaisons hydrogènes** avec les réactifs (ex : eau, alcools...)
- ✚ **Les solvants polaires aprotiques** : solvants **polarisés** capable de **recevoir mais PAS de donner des liaisons hydrogènes** (ex : DMSO, DMF, THF...)
- ✚ **Les solvants apolaires** : **incapables de faire des liaisons H** ou même des interactions dipôle-dipôle de Keesom (ex : alcanes, alcènes, CCl_4)

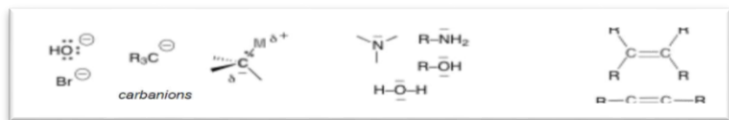
IV- Nucléophilie et électrophilie

Les **réactions hétérolytiques** sont principalement dues à la polarisation des liaisons. Elles mettent en scène des espèces nucléophiles et électrophiles.

A/ Nucléophilie

Un **nucléophile** est une espèce à **forte densité électronique**, attirée par les charges +

Il possède des **doublets d'électrons facilement disponibles** (DNL, charge formelle négative, doubles/triples liaisons) pour **pouvoir les donner** et former une liaison avec un autre atome (qui sera lui déficient en électrons, voir plus loin). Ex :



L'encombrement stérique de la molécule diminue la nucléophilie (donc au plus une molécule est grande et substituée, au moins elle est nucléophile)

Plus le doublet est disponible, plus le site est nucléophile

Lorsque la **taille de l'atome augmente**, le doublet devient plus disponible pour créer une liaison, or la taille augmente vers le bas et la gauche du TPE, donc la **nucléophilie augmente vers le bas et la gauche** du TPE

B/ Électrophilie

Un **électrophile** est une espèce **déficiente** (= pauvre) **en électron**, attirée par les charges –

Il peut **accepter une paire d'électrons** (venant d'un nucléophile) pour former une liaison. Ex : carbocations, protons, carbonyle (le C des fonctions cétones, acide carboxyliques etc), acides de Lewis

Il possède une **lacune électronique** (cations, acides de Lewis) **ou** a la possibilité de **libérer une orbitale** par mécanisme concerté (ex : carbonyles)

C/ Nucléofugacité

La **nucléofugacité** est la **capacité** d'un atome (ou groupe fonctionnel) X à **quitter la molécule** auquel il appartient en brisant une liaison C-X

Elle est déterminée à partir de la stabilité de l'espèce une fois isolée. Si celle-ci est **stable hors de la molécule, on a un bon nucléofuge**. La nucléofugacité est donc élevée pour les bases faibles (stables, voir cours sur acide/base en orga)

V- Les 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 C-X : nullaire (C électrophile relié à 3 H et au nucléofuge), 1^{aire}, 2^{aire}, 3^{aire}
- ✚ Le solvant : polaire protique / polaire aprotique / apolaire
- ✚ La nucléofugacité de X : capacité de X de partir de la molécule ; si forte, réaction rapide
- ✚ La nucléophilie du réactif : plus celle-ci est forte, plus la réaction est rapide

A RETENIR CAR FREQUENTS +++

Nucléophiles :

Bons : I⁻, Br⁻, N≡C⁻, MeO⁻

Moyens : Cl⁻

Nucléofuges

Bons : I⁻, Br⁻

Moyens : Cl⁻, H₂O

Mauvais : HO⁻

A/ Les SN d'ordre 1

Elles ont **une cinétique d'ordre 1** (prennent en compte uniquement le réactif, pas le nucléophile)

Elles se déroulent en **2 étapes**, avec **un intermédiaire** réactionnel (carbocation) :

- ✚ 1^{ère} étape : **départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.**

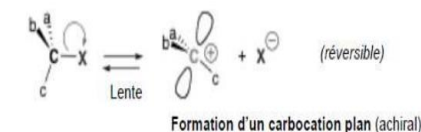
Étape lente,
cinétiquement

déterminante (E_a

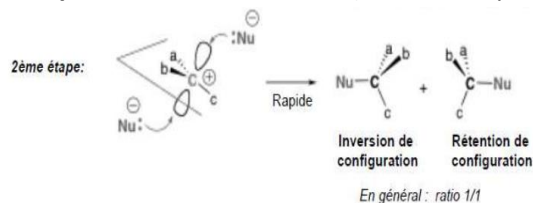
beaucoup plus élevée

que pour la 2^{ème} étape) et reversible

1^{ère} étape:



- ✚ **2^{ème} étape : attaque du nucléophile sur le carbocation** (très électrophile), d'un côté ou de l'autre du carbocation de manière **équiprobable** ++. Si C asymétrique, aboutie à une **racémisation/épimérisation** selon le nombre de C*



Ainsi, les SN 1 ne sont **ni stéréosélectives, ni stéréospécifiques** (configuration au hasard à cause de cette attaque équiprobable du carbocation)

Tous les facteurs favorisant l'apparition et le maintien du carbocation favorisent la SN1 :

- ✚ **Substrat tertiaire** ++ ou **secondaire** stabilisé (mésomérie) **PAS PRIMAIRE**
- ✚ Solvant polaires **protiques** (donnes des liaisons H au carbocation)
- ✚ **Bon nucléofuge** et **nucléophile moyen** (pour créer le carbocation par départ du nucléofuge *avant* l'attaque du nucléophile)

B/ Les SN d'ordre 2

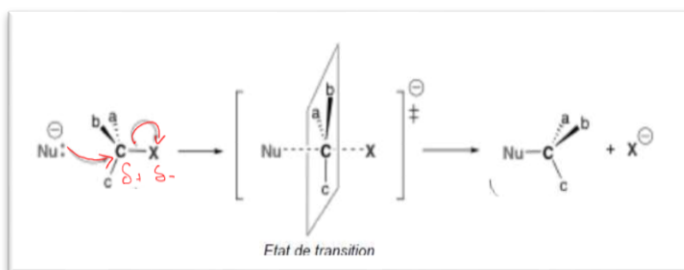
Elle a une **cinétique d'ordre 2** (prend en compte substrat et nucléophile)

C'est un **mécanisme concerté** en 1 seule étape : le **nucléophile attaque** le centre électrophile en **même temps que le nucléofuge part**. L'attaque se fait **en anti** +++

(à l'opposé du nucléofuge) pour créer un **état transitionnel de C pseudo-pentavalent** et on a donc **une inversion de la configuration RELATIVE** dite « **inversion de**

Walden » (⚠ pas

nécessairement de changement de configuration absolue (R→S ou S→R) même si vrai dans 90% des cas++ (⚠)

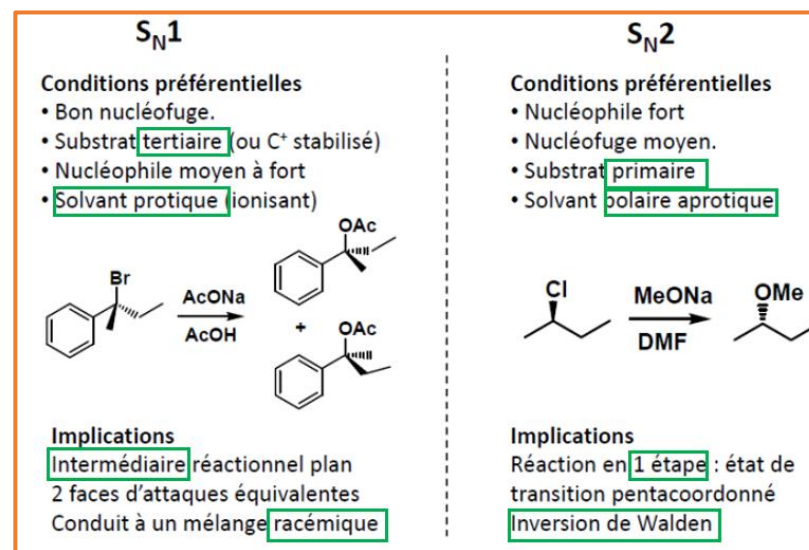


Cette réaction est donc **stéréosélective et stéréospécifique** (la configuration d'arrivée est due à celle de départ, et en rien au hasard car attaque en anti)

Tous les facteurs **favorisant le C pseudo-pentavalent** favorisent la SN2. Etant **très encombré de base**, tous les facteurs ne le surchargeant pas plus le favorise.

- ✚ **C 1^{aire} ou 2^{aire}** (faible encombrement) **PAS TERTIAIRE ++**
- ✚ Solvant polaire **aprotique** (défavorise SN1 et ne donne pas de liaison => permet de ne pas trop encombrer le C pseudo-pentavalent)
- ✚ **Bon nucléophile** et **moyen nucléofuge** (pour que le nucléofuge ne parte pas avant l'attaque du nucléophile)

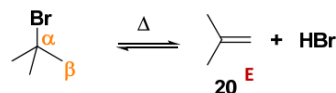
C/ Récap'



VI- Les éliminations

Rappel : réactions consistant à passer de 2 systèmes σ à un système π

Elles ont lieu en présence d'une **base**, de **chaleur**, d'une molécule avec un **nucléofuge** et d'un **H en β**



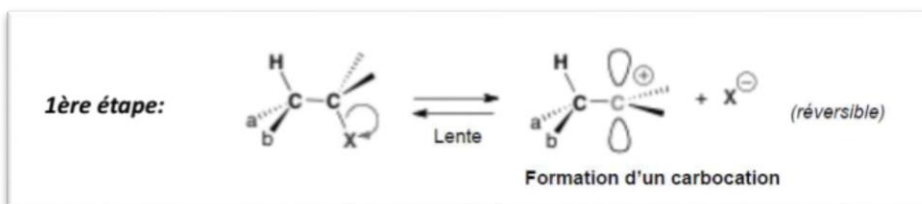
L'alcène est formé par l'**élimination du nucléofuge et d'un proton** (ou autre nucléofuge) en **β**

A/ Les éliminations d'ordre 1

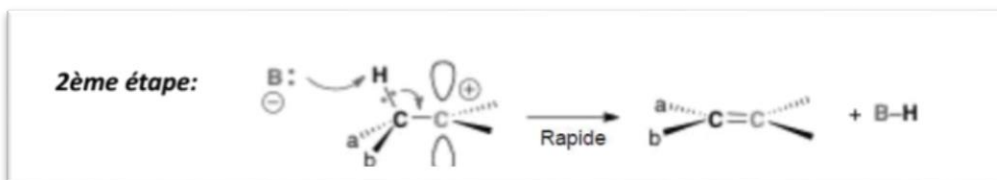
Elle a une **cinétique d'ordre 1**

Comme la S_N1 , elle se fait en **2 étapes** successives

- 1^{ère} étape : départ du nucléofuge et **formation du carbocation plan** (intermédiaire réactionnel), étape **lente**, **réversible** et **cinétiquement déterminante**

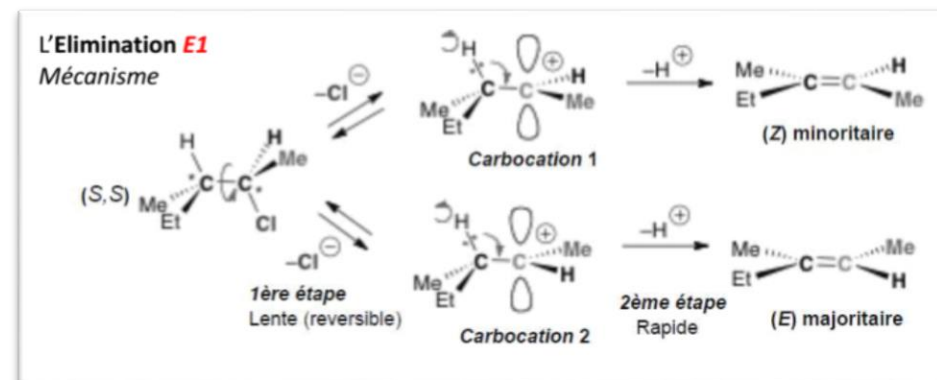


- 2^{ème} étape : un **proton (H^+) est arraché en β** par une base pour former l'alcène. Pour cette étape, il faut que le proton à arracher soit sur le même plan que l'orbital p laissée vacante pour des raisons énergétiques.



Pour la $E1$, le proton est arraché de manière à respecter la **règle de Zaitsev +++** :

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



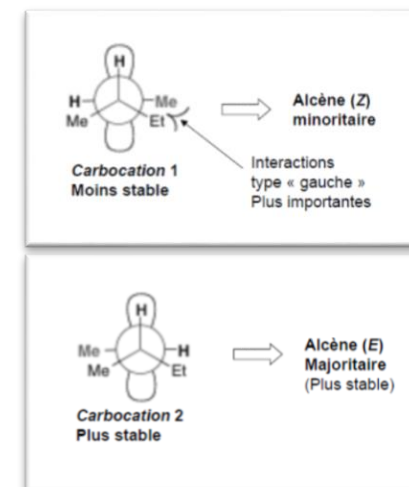
On peut former l'alcène le plus stable (E) pour respecter Zaitsev en **tournant autour de l'axe C-C sauf dans les cycles** on ne peut pas tourner car la structure est figée)

L'alcène E est majoritaire car son IR était moins gêné stériquement (était moins énergétique) donc **contrôle thermodynamique**

Cette réaction est donc **stéréosélective, régiosélective mais NON stéréospécifique**

De même que la S_N1 , facteurs favorisant l'apparition et le maintien du carbocation favorisent la $E1$

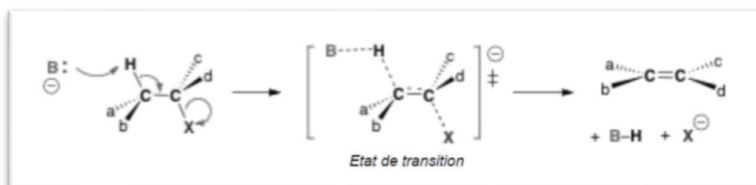
- Carbone **secondaire/tertiaire**
- Base forte/moyenne**
- Chaleur +++**
- Solvant polaire **protique**
- Bon nucléofuge**



B/ Les éliminations d'ordre 2

Elles ont une **cinétique d'ordre 2**

1 seule étape : la base arrache le proton en β en même temps que le nucléofuge part. Le proton arraché doit être **en antipériplanaire** du nucléofuge +++ (de l'autre côté). Cette réaction respecte la règle de **Zaitsev** (alcène le plus substitué et de configuration relative E) **quand c'est possible**, MAIS l'arrachement du **proton en anti prime** sur Zaitsev ++. Pour respecter l'élimination du proton en antipériplanaire, on peut **tourner autour de la liaison C-C** pour mettre un proton en β en anti (sauf dans les cycles où on ne peut pas tourner car la structure est figée)



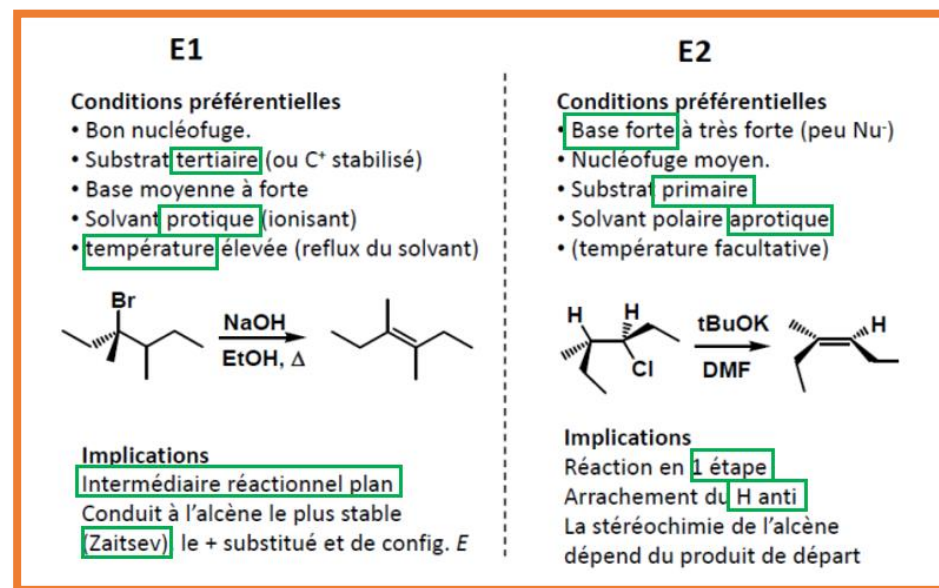
La réaction est sous **contrôle cinétique**

Elle est **stéréosélective, stéréospécifique et régiosélective**

Conditions pour qu'elle se réalise (les mêmes que la SN2, avec une base forte ++ en plus)

- ✚ **Base forte**/très forte (et peu nucléophile, sinon, compétitions)
- ✚ Carbone **primaire/secondaire**
- ✚ Solvant polaire **aprotique**
- ✚ **Nucléofuge moyen**
- ✚ **Chaleur** (mais pas nécessairement)

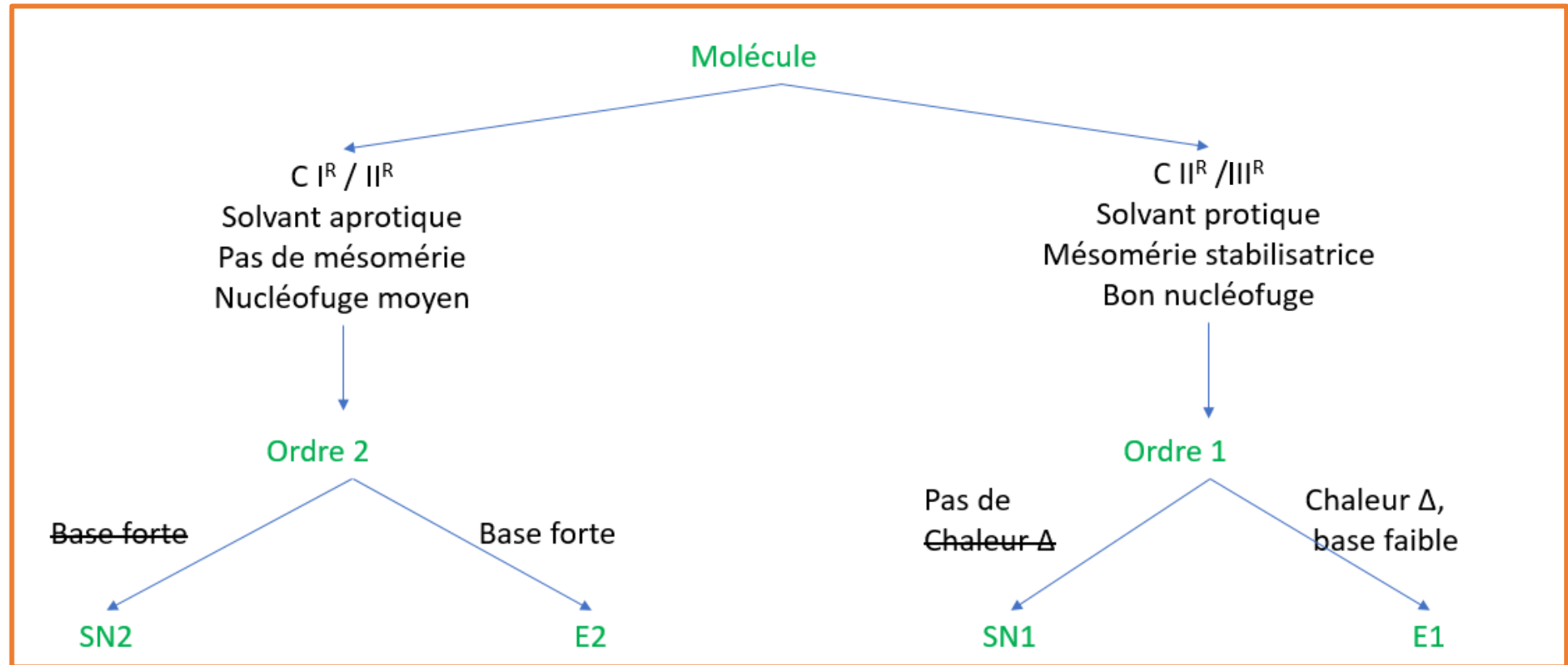
C/ Récap'



D/ Compétitions substitution nucléophile/éliminations

(Mieux vues au cours 3 😊)

- ✚ En cas de **chaleur** (Δ) ou de **base forte non nucléophile** (ex : tBuOK, LDA...) les **éliminations** sont systématiquement favorisées ++
- ✚ **Attention** : les **alcoolates peu encombrés** (MeONa et EtONa) sont des **bases fortes et nucléophiles** : pièges ++

E/ Quelle réaction ai-je sous les yeux ? ++

Bon courage à tous pour ce cours d'orga 😊

Ce n'est pas un cours très simple mais essentiel à savoir pour comprendre le reste des cours d'orga sur la réactivité avancée ++
PAS UN COURS IMPASSABLE DU TOUT ++ (l'année dernière, 6 QCMs sur les 8 en orga étaient sur les cours faits à la tut' rentrée +++)

Bref, tout ça pour dire : bossez le bien et vous serez largement récompensés au concours 😊 si vous avez du mal avec une notion, hésitez pas à regarder le diapo de la tut' rentrée, on explique plus et il y a plus d'images qui peuvent aider à la compréhension (que je n'ai pas mises pour rendre cette fiche plus synthétique) et si ça coince toujours, le forum est là pour vous aider (et nous aussi, si vous nous voyez, vous pouvez nous poser des questions, promis on mord pas !)

Et bon courage pour cette année difficile, allez-y à fond ça vaut le coup ! On reste derrière vous pour vous soutenir !

Louis et Mathis

