

# I. Notions de Nucléophilie et d'Électrophilie

## A. NUCLÉOPHILE

**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.

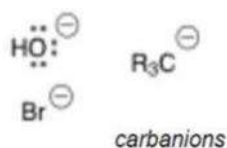
### Moment Mnémo :

C'est le moment un peu étymologique **nucléophilie = nucléo (=noyau) et philie (=amour)** donc un **nucléophile** c'est **littéralement qui aime les noyaux donc les charges + donc qui aimera les espèces en déficit d'électrons comme les carbocations**. Dans les réactions chimiques c'est lui attaquera **les espèces chimiques**.

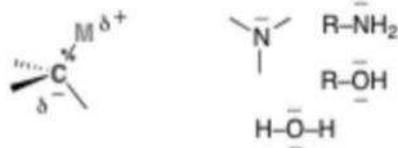
Un nucléophile possède donc des électrons nécessaires à la formation d'une liaison. Ces électrons seront soit sous la forme **d'un doublet libre** soit d'un **doublet facilement mobilisable** au cours d'un mécanisme concerté. (nucléophile neutre ou chargé négativement, faible ou fort). Il possède aussi une densité électronique forte. Ceci lui permettra de donner des électrons à un site électroniquement pauvre.

### On peut avoir :

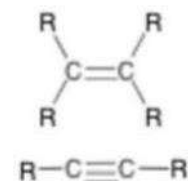
Espèces chargées négativement (anions)



Espèces neutres possédant un ou plusieurs doublets non liants



Espèces possédant des doubles ou triples liaisons (électrons π)



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 répartis 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. ÉLECTROPHILE

A l'inverse des **nucléophiles** qui sont riches en électrons il existe des **espèces pauvres en électrons** qu'on appelle les **électrophiles**

Moment Mnémo :

C'est le retour de l'étymologie ! **Électrophilie = électro (=électron) et philie (=amour) donc un électrophile c'est littéralement qui aime les électrons donc les charges - donc qui aimera les espèces en excès d'électrons comme les carbocations.** Dans les réactions chimiques c'est lui qui subira les attaques.

**Électrophile : 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 espèces électrophiles vont donc posséder un déficit en électrons qui peut se manifester par une **case vacante (=lacune électronique)**, ou **susceptible de se créer** au cours d'un mécanisme concerté (on peut avoir un groupement qui se libère pour laisser la place à une case vacante)

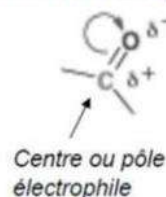
Par exemple on peut avoir :

Ex : les carbonyles C=O

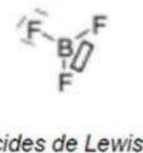
Espèces chargées positivement (cations)



Espèces neutres pouvant libérer une lacune électronique



Espèces neutres possédant une lacune électronique (orbitale vacante)



Lorsque vous réalisez une réaction chimique hétérolytique il est fondamentale de savoir que c'est le **site nucléophile d'une molécule qui attaque (réagit) avec le site électrophile d'une autre molécule. L'inverse est donc FAUX ! Ce ne sont PAS les électrophiles qui réagissent SUR les nucléophiles. Mais ce sont bien les nucléophiles qui réagissent SUR les électrophiles !!!!**

Vous vous doutez que si je le répète autant de fois c'est parce que c'est l'objet de beaucoup de piège et donc qu'il faut savoir ça sur le bout des doigts. 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 $\delta^+$ <b>Electrophile</b> 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. <b>Electrophile</b>
<b>HC≡C-</b>	C'est un alcynure. Cette espèce est très chargée en électrons (triple liaison, charge négative) → <b>Nucléophile</b>
<b>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -</b>	C'est un alcoolate (=alcool auquel on a arraché son proton), l'espèce est très riche en électrons <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 <b>ni nucléophile ni électrophile</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 → <b>Nucléophile</b>

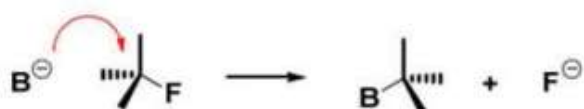
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Charge positive par déficit d'électrons → <b>Electrophile</b>
<b>CH<sub>3</sub>MgBr</b>	Mg est un organométallique très peu électronégatif, il sera plutôt classé comme électropositif. Entre les 2, le carbone sera beaucoup plus électronégatif que le Mg. Ainsi dans ce cas présent c'est le carbone qui attirera les électrons et qui sera δ <sup>-</sup> , tandis que le Mg sera δ <sup>+</sup> . au regard du carbone on a une espèce. → <b>Nucléophile</b>
<b>PI<sub>3</sub></b>	Sur le phosphore P on a normalement un DNL, donc une forte densité électronique → <b>Nucléophile</b>

Dans ce tableau il faut apprendre les molécules et savoir si c'est nucléophile ou électrophile mais pas le détail du pourquoi c'est comme ça. Pour vous aider dans votre apprentissage regarder s'il y a des charges. S'il y a un **+** c'est **électrophile**, un **-** c'est **nucléophile** et connaissez les atomes ça peut aussi vous aider !

### C. AMBIGUÏTÉ NUCLÉOPHILIE / BASICITÉ



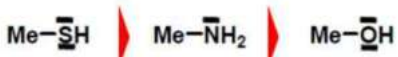
Avec toute ce qu'on vient de voir il peut être compliqué de faire la différence entre une espèce nucléophile et une espèce basique. En effet une espèce riche en électrons à deux manières de se comporter :

- **BASE** : Capturer un proton :  $B^- + H^+ \rightarrow BH$ .
- **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**.

Ainsi, 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
Encombrement	Diminue avec l'encombrement stérique. A charge équivalente, une petite molécule réagira plus vite (contrôle cinétique)  Plus nucléophile	Augmente avec l'encombrement stérique  Plus basique
Taille De l'atome	Augmente avec la taille de l'atome. Un nuage électronique plus gros augmentera la disponibilité des doublets. 	Diminue avec la taille de l'atome. Plus l'atome porteur est électronégatif, moins ses doublets sont nucléophiles.

## Moment Récap :

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

C'est l'heure des dédicaces :

Déjà encore une fois bravo d'être aller au bout de cette fiche, c'est vraiment une des fiches les plus importantes de la réactivité car on voit vraiment en détails ce qu'est un nucléophile et un électrophile donc si vous avez compris ce que c'est félicitations !

Dédi à Ophélie, Max, Arthur, Audrey, Sophia et tous ceux qui sont venus (et dont j'ai oublié les noms désoléééé) aux soirées Chill que j'ai improvisé. J'espère que ça vous a plu car moi j'ai adoré !

Dédi au Professeur de Pharmacochimie Crozet qui m'a fait un autographe sur les molécules biomoléculaire j'ai l'impression que c'est une rock star qui me l'a fait

Dédi à Viziepop qui a sorti la suite d'Hazbin Hotel qui va être incroyable (j'en peux plus d'attendre)

Dédi encore une fois à mes super co'tut on espère qu'on arrive à vous rendre la chimie plus facile pour vous !