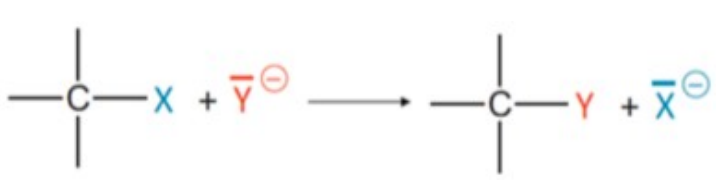
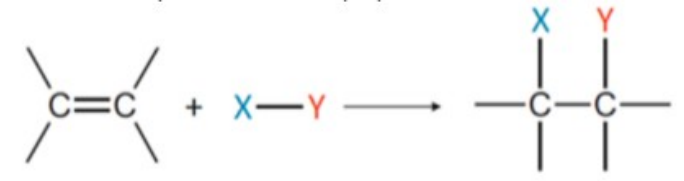
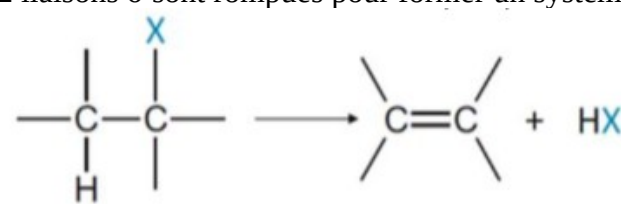
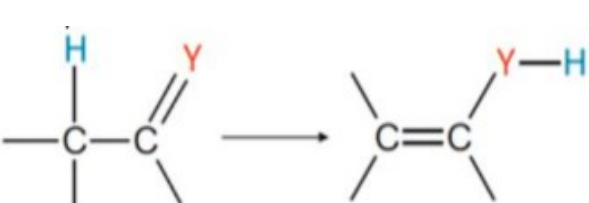


Réactivité en Chimie Organique

Dans cette nouvelle fiche on attaque le côté difficile : la réactivité. On délaisse les principes physiques pour faire de la chimie organique pure, on s'attaque aux différentes réactions. Vous avez déjà vu les 2 réactions les plus importantes : SN/E, mais ici on va pousser un peu et voir de nouvelles réactions.

Définitions

Réaction : rupture de certaines liaisons et formation de nouvelles liaisons (π ou σ), on modifie donc l'arrangement des atomes. Obtention de l'arrangement le plus stable des atomes en présence compte tenu des conditions.

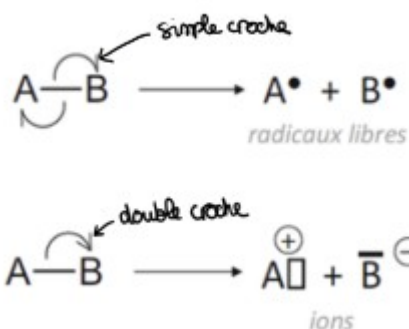
Substitution	<p>Un groupement en remplace un autre sans modifier la nature des liaisons</p>  <p style="text-align: right; background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">Rupture σ C-X Formation σ C-Y</p>
Addition	<p>Une système π (liaison double) est rompue pour former 2 liaisons σ (simples)</p>  <p style="text-align: right; background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">Rupture π C=C Formation σ C-X et σ C-Y</p>
Élimination	<p>2 liaisons σ sont rompues pour former un système π (inverse de l'addition)</p>  <p style="text-align: right; background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">Rupture σ C-H et σ C-X Formation π C=C</p> <p style="text-align: right; color: red; font-style: italic;">C'est l'inverse de l'addition</p>
Transposition	<p>Les atomes changent de place mais on garde la même formule brute</p>  <p style="text-align: right; background-color: #e0e0e0; padding: 5px;">Rupture σ C-H et π C=Y Formation σ Y-H et π C=C</p>

Acido-basique	Échange de protons ou de doublets électroniques $\text{B}^{\ominus} + \text{H}-\text{A} \longrightarrow \text{B}-\text{H} + \text{A}^{\ominus}$
Oxydo-réduction	Échange d'électrons

Mécanismes réactionnels

Il y a **deux** mécanismes réactionnels : **homolytique** et **hétérolytique**. Ces mécanismes correspondent au déplacement des électrons lors de la réaction qui dépend de l'électronégativité.

- **Homolytique** : chaque atome récupère son électron, on va créer des espèces radicalaires qui sont très réactives
- **Hétérolytique** : Une espèce récupère tous les électrons de la liaison, on passe par des formes ioniques intermédiaires. On crée un anion et un cation. C'est le mécanisme le plus courant.



Mémo de l'année dernière :

Moment Mnémo :

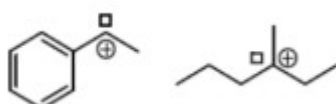
Homo = (même), chacun des atomes fait la même chose, il récupère son électron, c'est homo car c'est identique

Hétéro = (différent), le mécanisme est différent entre les 2 atomes, l'un récupère 2 électrons, tandis que l'autre ne récupère rien.

Intermédiaires réactionnels

Dans une réaction, tout ne se fait pas toujours en une seule étape. Il y a des **intermédiaires réactionnels** qui peuvent se former pendant les étapes de la réaction. Comme on a vu dans la fiche d'avant, leur **stabilité** va influencer le déroulé de la réaction et si elle est **favorisée ou non**. Dans nos réaction sur les chaînes carbonées, on rencontre **3 types** d'intermédiaires carbonés :

- **Les carbocations (C⁺)** : chargés positivement, ils ont un électron en moins et ont donc une case vacante (important en cas d'effet mésomère π - σ -v)



- **Les carbanions (C⁻)** : chargés négativement, ils ont un électron en plus et ont donc un DNL (important en cas d'effet mésomère n - σ - π)



- **Les radicaux** : Non chargés, ils ont récupéré leur électron lors d'une rupture homolytique.



Ici, le prof peut vous demander de classer les intermédiaires réactionnels par **ordre de stabilité**. On sait déjà faire, on n'oublie pas qu'il peut y avoir des **effets mésomères** avec les cases vacantes et les DNL des carbones chargés. Vous savez déjà le faire puisqu'on le fait dans les effets inductifs et les acides-bases.

C'est le moment où vous découvrez pourquoi je vous demande de classez des molécules par ordre de stabilité des effets inductifs depuis le début : ce sont des intermédiaires réactionnels. Vous êtes déjà au top dessus.

Rappels :

C⁺ tertiaire (tri substitué à des carbones) > C⁺ secondaire > C⁺ primaire



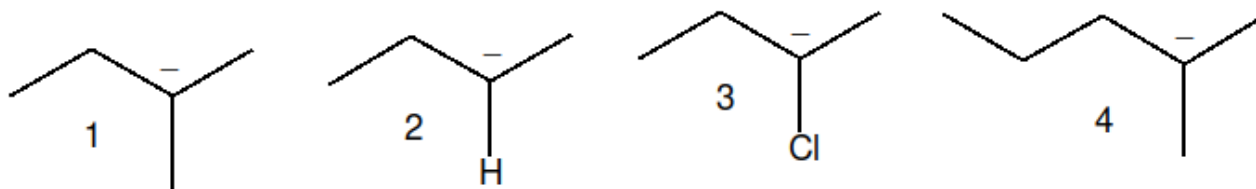
Et c'est l'inverse pour les carbanions :

C⁻ tertiaire < C⁻ secondaire < C⁻ primaire

!/ \ Faites attention à la possibilité d'effets mésomères ! C'est assez rare qu'il y en ait mais c'est assez dur à voir alors soyez vigilants !

N'hésitez pas à aller relire la fiche des effets électroniques ou la ronéo si vous avez besoin de plus d'explications et d'exemple. Vous pouvez même regarder la fiche de l'année dernière.

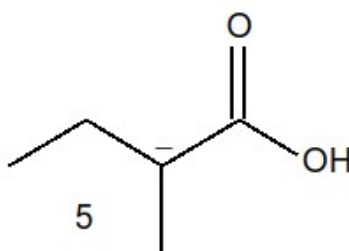
Exemple :



On a 4 molécules comportant un carbanion. Comment les classer par ordre de stabilité ?

On regarde les effets inductifs et mésomères. Ici, il n'y a pas d'effets mésomères, on va donc classer les intermédiaires selon la **stabilisation par les effets inductifs**. La molécule 2 présente 2 groupement alkyles donneurs, la molécule 2 n'en a que 2 et la molécule 4 en a 3 dont un plus important. **Pour stabiliser un anion, on cherche à lui prendre ses électrons.** Plus la charge – sera atténuée, plus la molécule sera stable. On peut donc classer les molécules 1, 2 et 4 par ordre de stabilité croissant : $4 < 1 < 2$. La molécule 3 présente une groupement attracteur, celui-ci va stabiliser notre carbanion. **L'effet d'un groupement sera toujours plus fort que l'effet d'un carbone.** Dans l'ordre, on a donc : $4 < 1 < 2 < 3$.

Maintenant que se passe-t-il si on a un effet mésomère ?



Ici, on a un système pi avec l'enchaînement n- σ - π . **L'oxygène va être attracteur et donc stabilisateur.** La délocalisation des électrons par effet mésomère sera **toujours plus forte** qu'un effet inductif. La molécule 5 sera donc la plus stable.

Dans l'ordre croissant, on a donc : $4 < 1 < 2 < 3 < 5$.

Récap de l'année dernière :

Moment Récap :

Trois types d'intermédiaires réactionnels possibles : carbocations, carbanions et radicaux :

Carbocations : carbone avec un + pour le stabiliser effet I+ donc plus il est substitués d'I+ plus il est stable

Carbanions : Carbone avec un – pour le stabiliser pas d'effet I+ donc moins il est substitué par des groupes avec effet I+ plu sil est stable

Radicaux : IR obtenus par coupure homolytique

Sélectivité et spécificité

En fonction de la forme de la molécule, la réaction se fera différemment, et les produits sortiront en **proportions différentes**. Les termes « **sélective** » et « **spécifique** » concernent des réactions qui peuvent, à partir d'un réactif unique, conduire à plusieurs **régioisomères** ou **stéréoisomères**.

Définition :

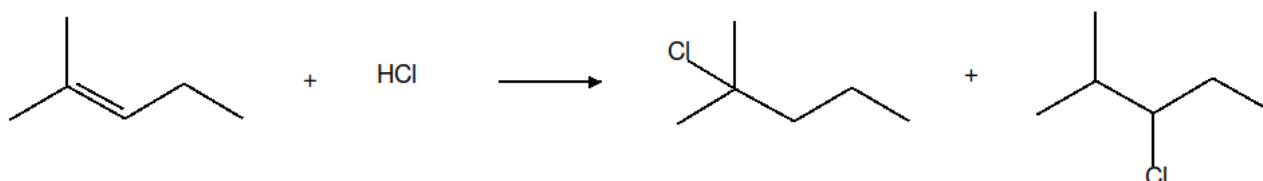
- Une réaction stéréo**spécifique** ne produit qu'un seul stéréo-isomère (*Exemple : le stéréo-isomère cis*)
- Une réaction stéréo**sélective** produit **préférentiellement** un stéréo-isomère

Pour plus de détails j'ai fait une super explication sur la différence entre les deux en réponse à une question sur le forum, voici le [lien](https://www.carabinsnicois.fr/phpbb/viewtopic.php?f=4394&t=178925). (<https://www.carabinsnicois.fr/phpbb/viewtopic.php?f=4394&t=178925> si ça ne marche pas)

- **Régio**(sélectif/spécifique) : La réaction produit des isomères de **position** différents.
- **Stéréo**(sélectif/spécifique) : La réaction produit des **stéréoisomères** différents

Exemples :

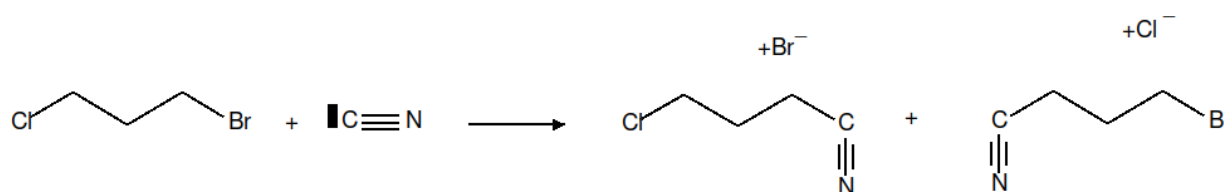
Régiosélectif/spécifique :



Régiospécifique	100 %	0 %
Régiosélective	Majoritaire	Minoritaire

Chimiosélectivité/spécificité :

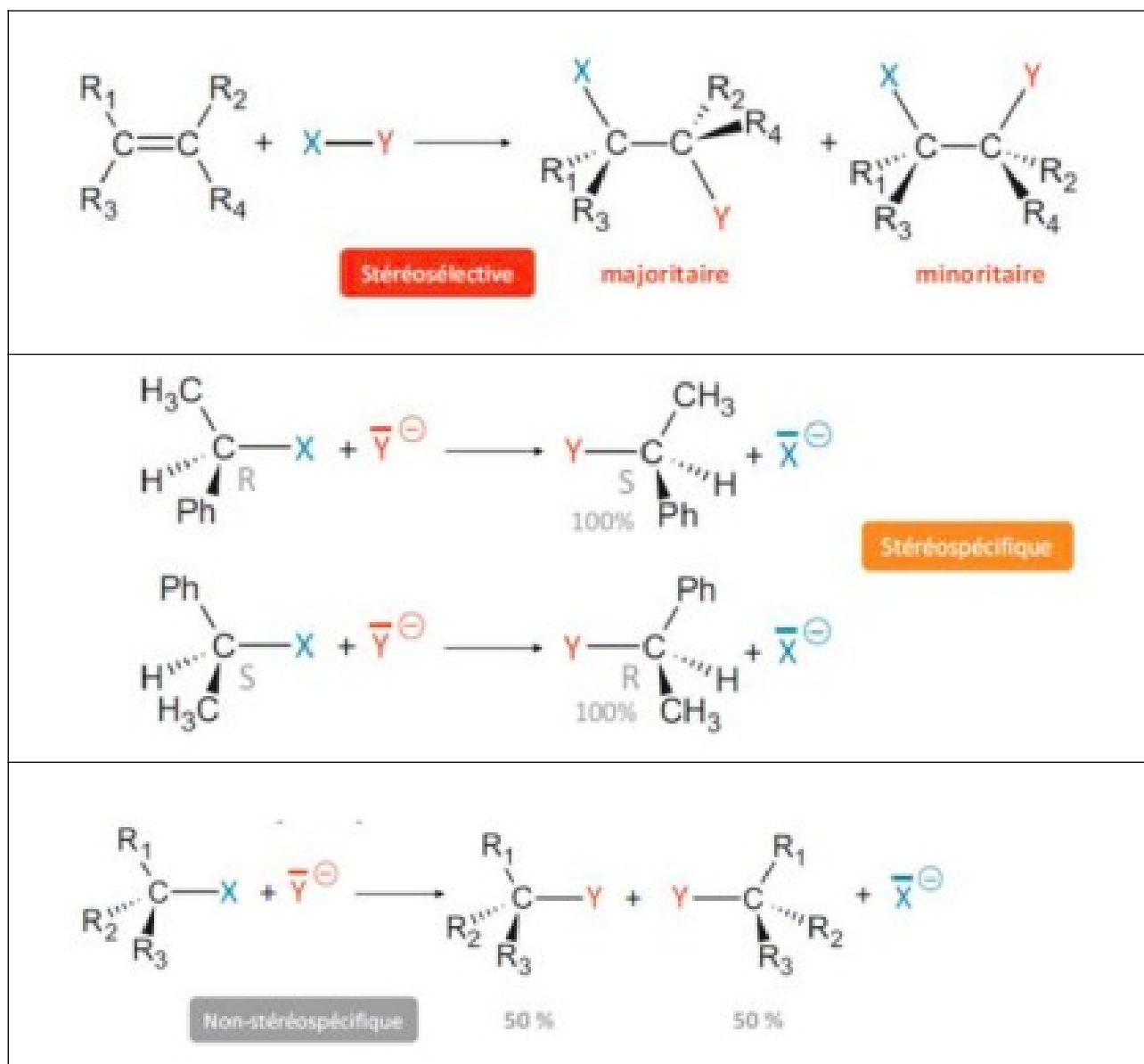
C'est lorsque la réaction ne se fait que sur **l'une des fonctions** de la molécule sur l'ensemble des fonctions présentes.



Chimiosélectif	100 %	0 %
Chimiospécifique	Majoritaire	Minoritaire

Attention ! Les pourcentages que je mets sont arbitraire, l'inverse est possible, je ne fais ici que des exemples !

Stéréosélectif/spécifique :



Nucléophilie et électrophilie

Définitions :

- **Nucléophile** : réactif à **forte densité électronique** pouvant former une liaison en donnant une paire d'électrons à un autre atome électroniquement pauvre

Les nucléophiles sont souvent soit **chargés négativement**, soit possédant **un ou plusieurs DNL**, soit faisant des **doubles ou triple liaisons**. Plus le DNL est libre, disponible, plus l'élément est nucléophile.

- Plus l'atome est **volumineux**, **plus** l'élément est nucléophile.
- **Le rayon de l'atome évolue en sens inverse de l'électronégativité dans le tableau périodique**
- Néanmoins, plus la molécule est **encombrée**, **moins** l'élément est nucléophile (il n'y a pas de place pour réagir)

Lorsqu'il y a une réaction, c'est le nucléophile qui attaque l'électrophile ! (!\ piège QCM)

- **Électrophile** : réactif **pauvre en électrons** pouvant former une liaison en acceptant une paire d'électrons (provenant d'un nucléophile)

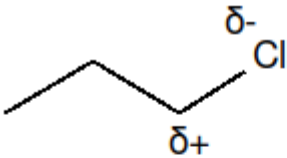
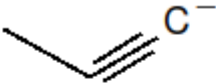


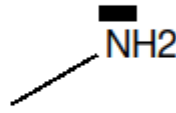
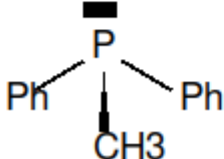
Les électrophiles sont souvent soit **chargés positivement**, soit possédant une **case vacante** (ou lacune électronique), soit polarisés et possédant une **charge partielle δ^+** .

Mémo :

Nucléo / phile = aime les **noyaux** = aime les **charges +**

Electro / phile = aime les **électrons** = aime les **charges -**

Exemples :

 Électrophile	 Nucléophile	 Ni électrophile ni nucléophile
$\square \text{AlCl}_3$ Électrophile	 Nucléophile	 Nucléophile
Électrophile NH_4^+	Nucléophile 	Nucléophile $\blacksquare \text{PI}_3$

Ici, Ph signifie phényle qui est un cycle aromatique. On a des exemples de molécules électrophiles ou nucléophiles, mais ce n'est pas toujours évident de savoir, alors il faut identifier quelle partie de la molécule va réagir. Selon le contexte de la réaction que vous voulez faire, vous saurez si vous avez besoin d'un nucléophile qui attaque ou d'un électrophile. Tous les éléments entrent en jeu pour déterminer si la molécule est électrophile ou nucléophile.

Nucléophilie / Basicité

Une espèce riche en électrons va pouvoir agir de **deux** manières différentes :

- **Capter** un proton : $B^- + H^+ \rightarrow BH$
- **Réagir** sur un site déficitaire en électrons



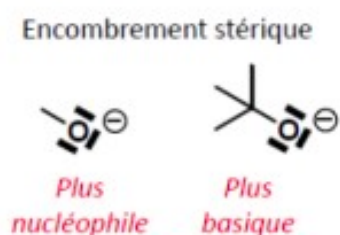
On va avoir une ambiguïté sur « *Est-ce que cette espèce est une base ou un nucléophile ?* ». Si on regarde bien, dans tous les cas, les nucléophiles correspondent à la définition d'une base de Lewis. Ici, on va plutôt s'intéresser au problème entre une **base de Bronsted** et un **nucléophile** (ou base de Lewis).

Le prof donne **deux définitions** plus précises qui différencient la basicité de Bronsted et la nucléophilie :

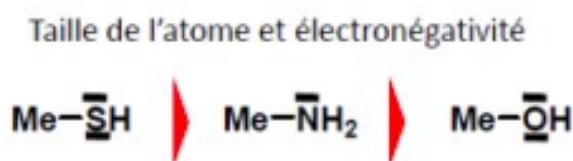
- La **nucléophilie** dépend de la **disponibilité** des doublets électroniques. Elle ne dépend que de la **structure électronique** des réactifs, c'est donc un facteur purement **cinétique**.
- La **Basicité de Bronsted** est liée au **pKa** et à la **stabilité** d'un couple, et correspond donc à un facteur **thermodynamique**.

Quels paramètres permettent de nous dire si une espèce est plus nucléophile ou basique ?

- **L'encombrement stérique** : plus une molécule est encombrée, ou substituée, plus elle sera basique.



- **La taille de l'atome et inversement l'électronégativité** : plus l'atome a un rayon important, plus le doublet électrique sera disponible, donc plus la molécule sera nucléophile. Donc moins la molécule est électro-négative, plus elle sera nucléophile.



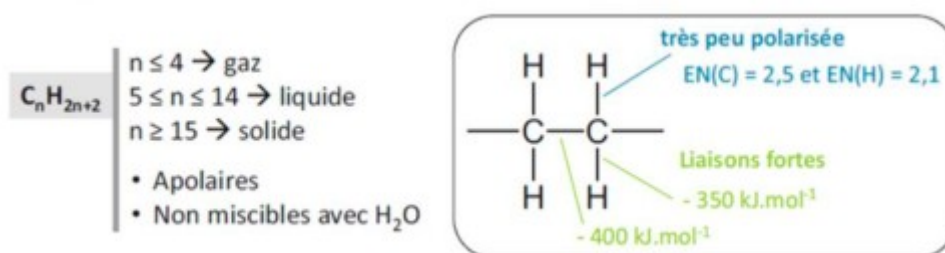
Récap de l'année dernière :

Moment Récap :

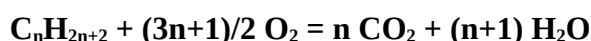
BASE	NUCLEOPHILE
Thermodynamique (ΔrG)	Cinétique (E_a)
Encombrement stérique + électronégatif	Volumineux

Réactivité avancée : Les alcanes

Les alcanes sont des **hydrocarbures** saturés de formule brute C_nH_{2n+2} . C'est juste une chaîne carbonée sans double liaison. Ils sont relativement **neutres** car très peu polarisés, il n'y a pas de liaisons véritablement polaires. On les considère comme **apolaire**. Les alcanes ne sont pas miscibles avec l'eau du fait de leur apolarité. On dit que ce sont des structures **peu réactives**.



On peut néanmoins forcer les alcanes à réagir. Leur usage principal est lors de la **combustion**, puisque leur oxydation est très exothermique. L'équation de la réaction de combustion totale des alcanes s'écrit :



En fonction de la longueur de l'alcane, on **état physique** dans les conditions normales de pression et de chaleur varient.

- De **1 à 4 C** ce sont des **gaz**,
- De **5 à 14 C** ce sont des **liquides**,
- Les chaînes plus longues sont des **solides** (≥ 15 C)

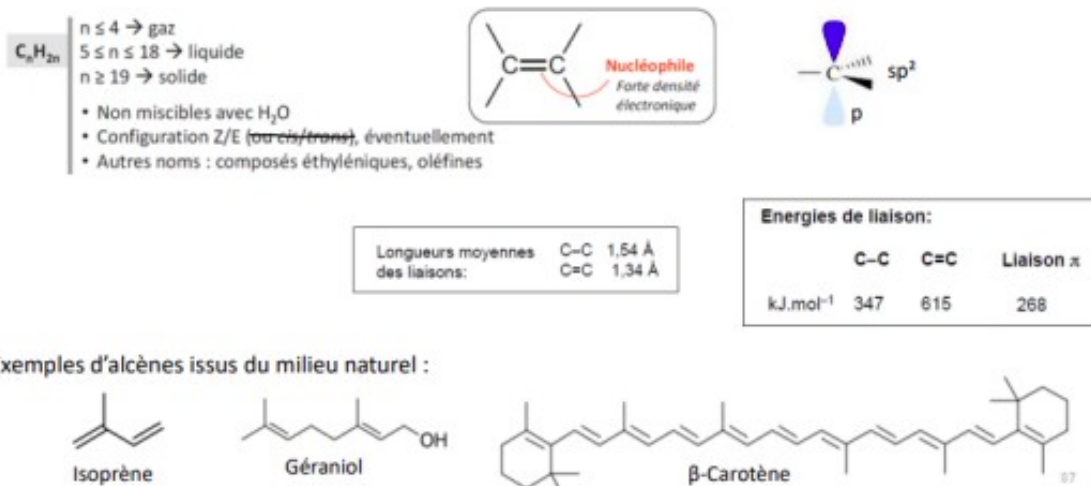
La combustion totale des alcanes qui est une énergie fossile est source de réchauffement climatique (dégage du CO_2).

Réactivité avancée : Les alcènes

Ce sont des **hydrocarbures insaturés** qui possèdent une **double liaison**. On les appelle aussi hydrocarbures éthyléniques ou oléfines. Pour l'état physique, On change un peu par rapport aux alcanes : jusqu'à **4C** ce sont des **gaz**, **5-18C** des **liquides**, et au-delà ($\geq 19C$) ce sont des **solides**. Ils sont toujours non-miscibles avec l'eau. Chaque double liaison peut être de configuration Z ou E. Le prof parle rapidement des orbitales : les carbones sont **hybridés sp^2** , et ont donc une orbitale p pure qui sert d'orbitale de recouvrement pour la double liaison et ce la permet la formation d'un système pi le cas échéant. Les carbones sont **plans** : ils ne forment que 3 liaisons.

Diapo du prof :

Les **alcènes** sont des hydrocarbures insaturés, comprenant au moins une double liaison C=C, appelés aussi **hydrocarbures éthyléniques** ou **oléfines**.



Étant donné la plus **faible énergie** d'une liaison pi, il est plus simple de la casser et elle sera donc **plus réactive** qu'une liaison sigma.

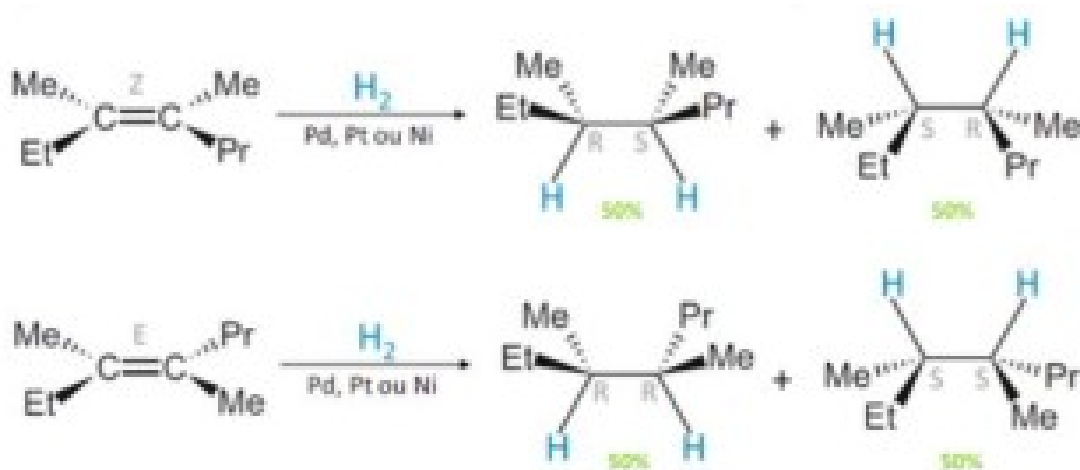
Les différentes réactions que l'on va voir sont toutes des réaction d'addition sur les alcènes :

- **La dihydrogénation** : Cis-addition de deux hydrogènes en cis sur un alcène à l'aide d'un catalyseur métallique
- **L'hydrohalogénéation** : Addition d'un hydrogène et d'un halogène sur un alcène, la réaction se fait en 2 étapes
- **L'hydratation** : Addition d'un hydrogène et d'un alcool sur un alcène en deux étapes. C'est l'attaque d'un alcène par de l'eau
- **La dihalogénéation** : Trans-addition d'halogène sur un alcène en passant par un intermédiaire ponté

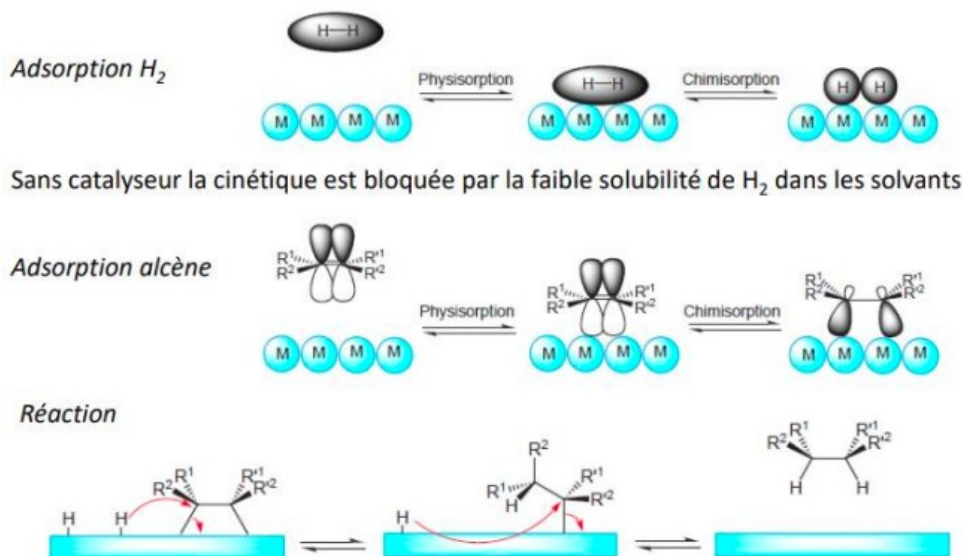
Hydrogénation catalytique des alcènes



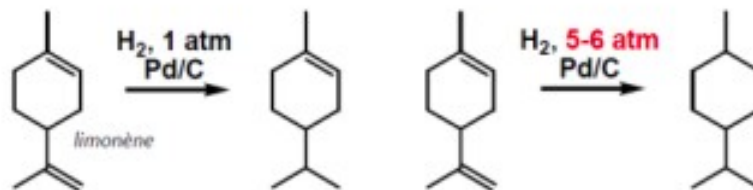
La réaction est **thermodynamiquement favorisée** grâce à la présence du **catalyseur métallique**. Les catalyseurs possibles sont : Palladium sur charbon (**Pd/C**), Nickel de Raney (**NiRa**), Dioxyde de platine (**PtO₂**). La réaction est **stéréospécifique**. On obtient **2 produits** car l'addition peut se faire de chaque côté du plan de l'alcène, mais l'addition des deux hydrogènes est bien toujours en **cis** \Rightarrow **Réaction stéréospécifique**.



Voici la diapo du prof qui montre comment la réaction se fait sur la surface métallique. En QCM on vous demandera surtout de trouver le produit ou de dire si la réaction est stéréospécifique.

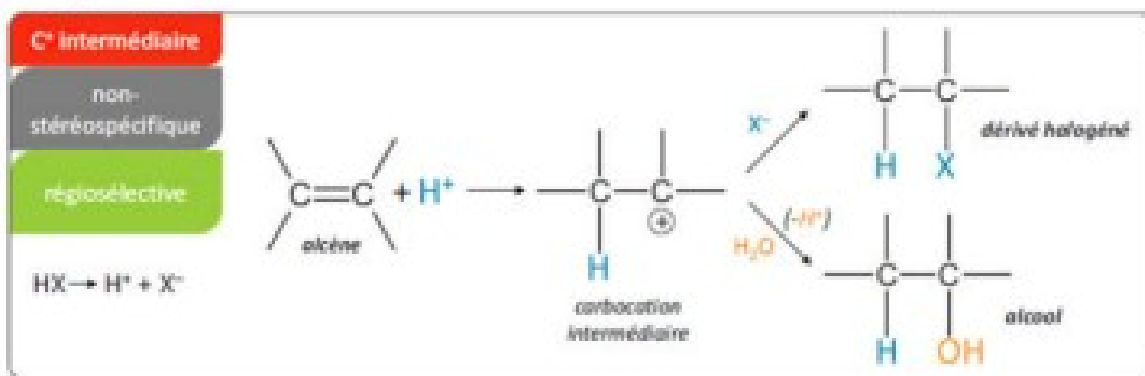


Cette réaction est très sensible à l'**encombrement** de l'alcène. Il ne peut en effet pas s'approcher du métal si les groupes de chaque côté sont trop importants. Ce paramètre peut être **régiosélectif** sur une molécule qui possède plusieurs alcènes. **Le moins encombré réagira en premier**, et si on veut faire réagir tous les alcènes, il faut augmenter la **pression** à laquelle la réaction se fait. Plus la pression sera importante, plus l'agitation sera forte et les molécules proches les unes des autres, on aura donc plus de chance de faire réagir un alcène encombré.

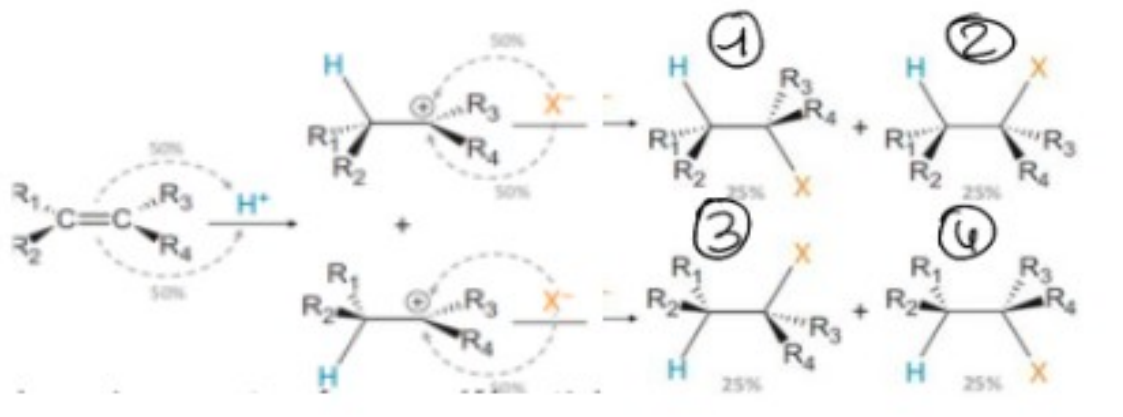


La pression permet donc de faire varier la régiosélectivité de notre réaction.

Hydrohalogénéation et Hydratation



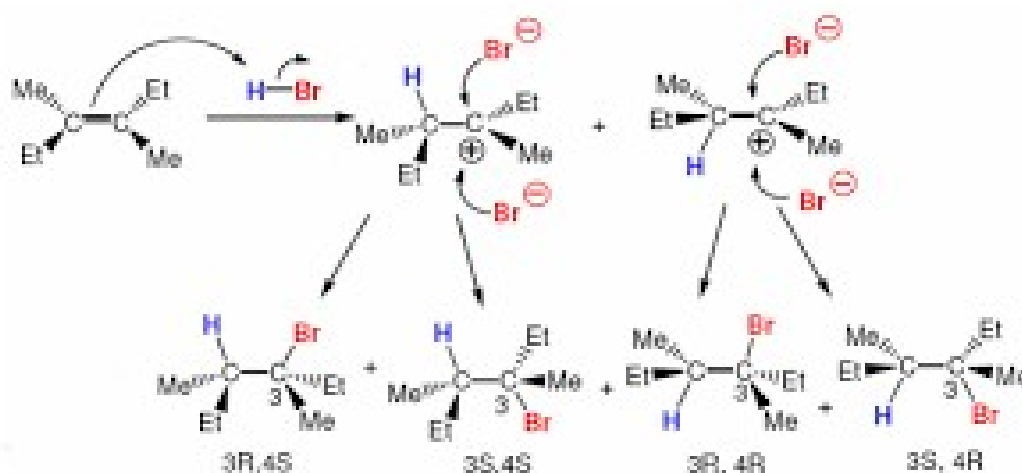
Ces deux réactions ne sont pas exactement similaires mais leur mécanisme est proche, donc le prof les mets ensemble. Les réactifs de cette réaction vont être un **alcène** et respectivement de l'**eau** ou un **HX** pour l'**hydratation** et l'**hydrohalogénéation**. Dans les deux cas, la première étape consiste en la formation d'un **carbocation plan** par attaque sur un proton (soit sur le site électrophile H du HX soit sur un H^+ présent dû à l'acidité du milieu). **Le carbocation formé est toujours le plus stable.**



1. L'alcène (nucléophile) attaque le site électrophile (H du HX ou H⁺ en milieu acide pour l'eau)
2. L'hydrogène permet la formation du carbocation le plus stable (règle de Markownikov)
3. L'halogène ou l'ion hydroxyle va ensuite attaquer le carbocation plan d'un côté ou de l'autre.

Exemple :

Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène



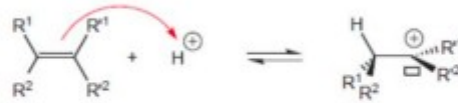
Il faut bien comprendre qu'à chacun de ces étapes, on attaque sur un **carbone plan**, c'est à dire qui fait 3 liaisons toutes dans le même plan, et que l'attaque peut donc se faire **soit par le haut soit par le bas indépendamment**.

Cela amène à chaque étape à 2 possibilités de réactifs. On aura donc à la fin de la réaction 4 **stéréoisomères** en **proportions égales**. La réaction n'est donc **pas** stéréospécifique.

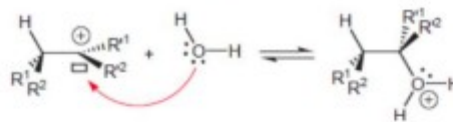
La réaction est régiosélective : on forme le carbocation le plus stable thermodynamiquement. C'est la règle de Markownikov.

Pour l'**hydratation en milieu acide**, le mécanisme est presque le même :

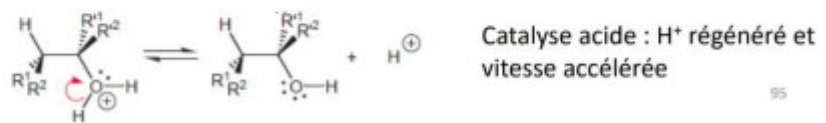
Première étape : l'alcène réagit avec le proton catalyseur ajouté au milieu (addition H_2SO_4 par exemple) pour former un carbocation



Deuxième étape : l'eau, nucléophile, attaque le carbocation



Troisième étape : L'adduit obtenu régénère le proton catalyseur par déprotonation.

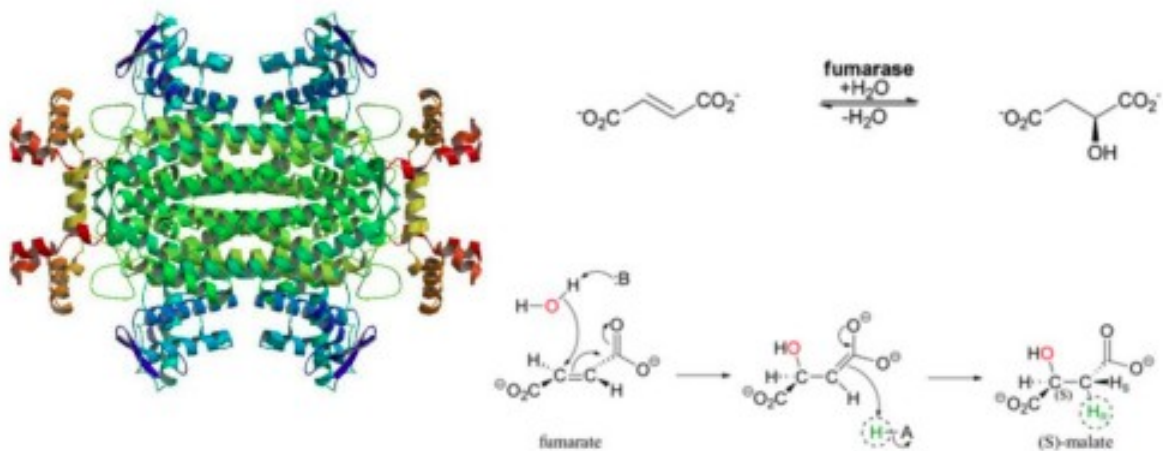


Cette réaction ne se fait qu'en **milieu acide aqueux**. C'est le résultat d'ajout d'alcènes dans un milieu où l'on a dilué un acide. Il y a donc **de l'eau et des protons en abondance** dans le milieu pour réagir.

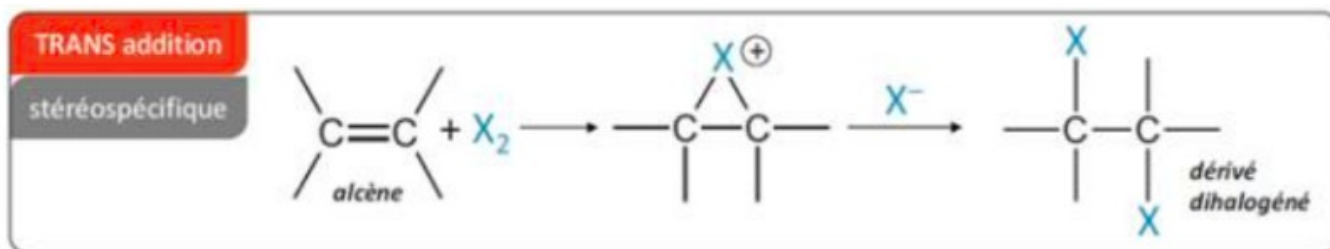
La dernière étape est la seule que l'on a pas encore vue. C'est la **formation de l'alcool par libération d'un hydrogène**. C'est simplement la **récupération du doublet par l'oxygène** pour se stabiliser. On libère un H^+ , **on régénère donc l' H^+** utilisé au début pour la formation du carbocation.

Attention ! Ce n'est pas parce que le H^+ n'est pas dans l'équation de la réaction qu'il ne doit pas être présent pour qu'elle se fasse. Dans l'équation on n'écrira pas les espèces présentes au début et à la fin de la réaction, même si elles interviennent dans le mécanisme. **Cette réaction nécessite des H^+ sans en consommer, elle se fait en milieu acide obligatoirement.**

Cette réaction se fait dans le corps humain grâce à des enzymes. On a notamment la fumarase, qui catalyse l'hydratation du fumarate en L-malate dans le cycle de Krebs.



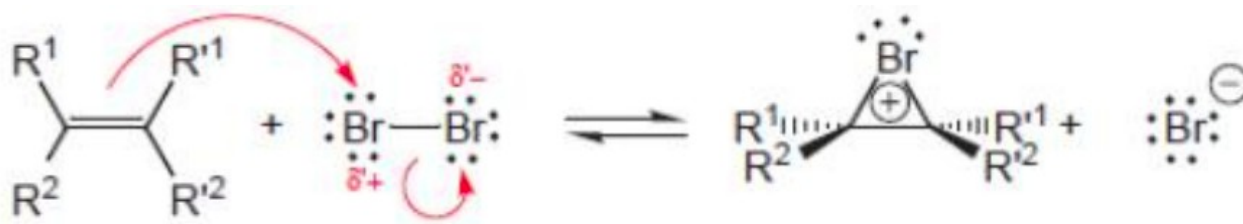
Dihalogénéation



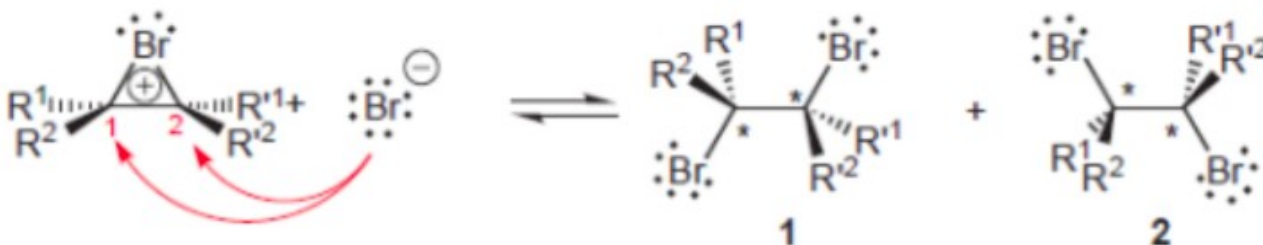
Cette réaction est l'ajout de 2 halogènes **en trans** sur l'alcène. **L'addition se fait toujours en trans.**

Cette dihalogénéation se fait le plus souvent avec du dibrome, même si vous verrez parfois du dichlore. La liaison Br-Br n'étant **pas polarisée**, on peut se demander pourquoi on retrouve un site électrophile qui permet l'attaque par l'alcène. On va retrouver une **interaction de Debye** qui entraîne la **polarisation de dihalogène par la présence de l'alcène**. L'apparition des charges partielles permet l'attaque du δ^+ (site électrophile) par l'alcène.

On a pas la formation d'un carbocation mais d'un **ion ponté**, appelé ion bromonium.

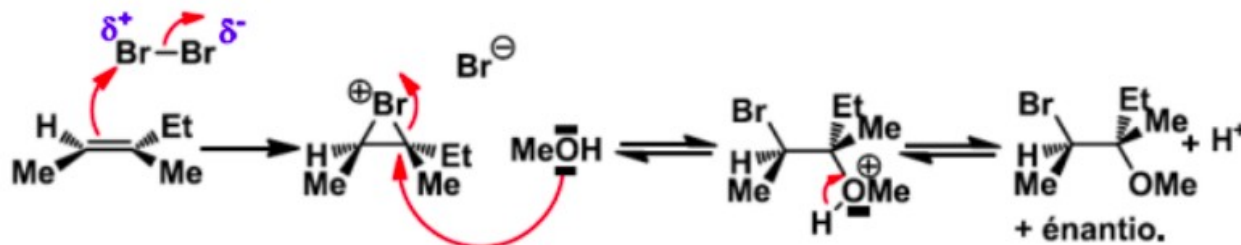


L'addition va toujours se faire en **trans** parce qu'à partir de la, la seule attaque possible est **en anti** par rapport à l'ion ponté. On dépend de l'**encombrement stérique** pour cette étape donc la réaction est **stéréospécifique**. Ensuite, on ne forme que des **énantiomères**, à cause des 2 différents sites d'attaques possibles de l'ion par l'halogène. La réaction est donc **stéréosélective**.



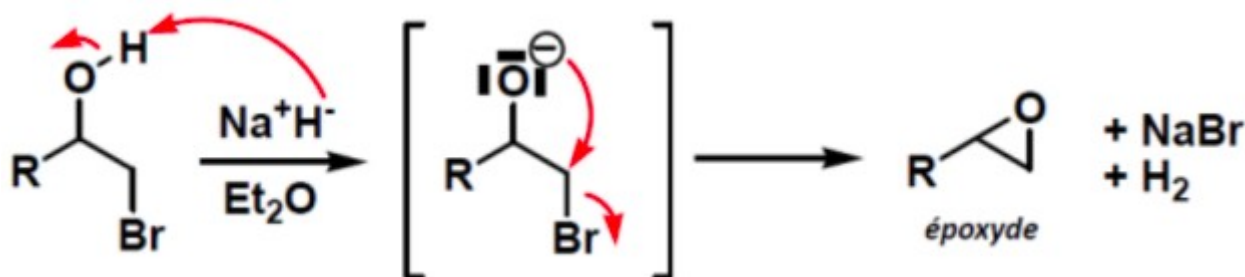
La réaction est à la fois stéréospécifique (anti) et stéréosélective (énantiomères)


En présence de **solvants protiques**, la réaction se fait différemment. Après la première addition sous forme d'ion ponté, le solvant qui est majoritaire va solubiliser l'halogène seul et ouvrir l'ion ponté pour faire une **addition nucléophile** du solvant.



Grâce à ce mécanisme on va pouvoir former des **halogénoalcools** si le solvant est de l'eau, ou des **halogénoethers** si on utilise des alcools comme solvants.

On va pouvoir faire réagir les **halogénoalcools** pour former d'autres composés. Ici le prof n'en parle que rapidement. L'**halogénoalcool** est acide de par son alcool, et il peut être **déprotoné** par une base. Ensuite, l'O⁻ va faire une **attaque nucléophile** par repliement de la molécule sur le carbone qui porte l'halogène. La liaison C-X est très polarisée, ce qui induit la formation d'un site électrophile. Cette attaque va permettre la formation d'un composé que l'on appelle **époxyde**. Je vous mets le déroulé de la réaction à partir de l'**halogénoalcool** :



La première dédicace de cette fiche se doit d'aller aux cochons que j'ai malheureusement délaissés pour faire des fiches plus sérieuses que mes diapos 

Dédi à ma copine qui m'a abandonné pour faire ses études le plus loin de moi possible (6h de décalage horaire mdr)

Dédi à Julien que je battrais toujours au squash même quand il aura le temps de s'y mettre l'année prochaine en p2

Dédi à Emma qui m'a forcé à mettre un cadre sur toutes mes fiches pour qu'elles soient plus lisibles. Je ne suis pas sûr que cette poudre aux yeux rende la chimie plus accessible

Dédi obligatoire et systématique aux fameux coureurs de l'extrême, sauf Fabien bien sûr

Dédi à mes vieux de chimie à qui j'ai pas mal piqué de mémos dans leurs fiches et à Kilian qui regrette sa retraite, il adore trop la chimie

Dédi à tous les p1s qui ont eu le courage d'arriver au bout de cette fiche et qui vont tenter de la maîtriser !