

Réactivité en chimie organique (2)



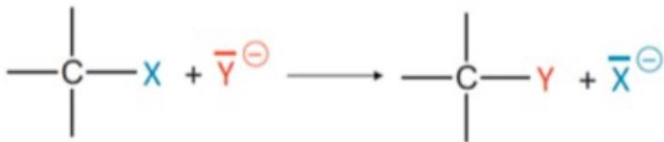
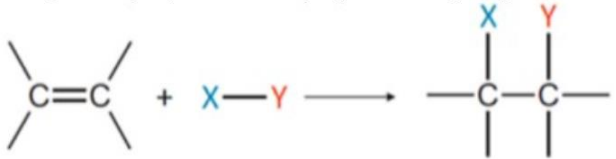
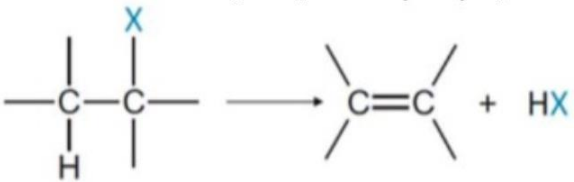
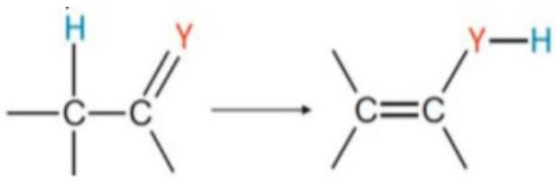
Coucou les P1, on attaque avec la dernière partie de chimie, la plus importante (bcp de qcm dessus qui peuvent être durs donc peuvent faire la différence le jour j si vous les réussissez !!!!!). Concentrez-vous un max, relisez la fiche un maximum de fois et surtout posez des questions sur le forum et entraidez-vous avec des amis (hyper important).

On ne lâche pas, soyez fier de votre parcours et continuez jusqu'au bout !!!

1) 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; border: 1px solid gray; padding: 2px; background-color: #f0f0f0;">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; border: 1px solid gray; padding: 2px; background-color: #f0f0f0;">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; border: 1px solid gray; padding: 2px; background-color: #f0f0f0;">Rupture σ C-H et σ C-X Formation π C=C</p> <p style="text-align: right; color: red; font-size: small;">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; border: 1px solid gray; padding: 2px; background-color: #f0f0f0;">Rupture σ C-H et π C=Y Formation σ Y-H et π C=C</p>
Acido-basique	<p>Échange de protons ou de doublets électroniques</p> $B^{\ominus} + H-A \longrightarrow B-H + A^{\ominus}$
Oxydo-réduction	Échange d'électrons

2) Mécanismes réactionnels

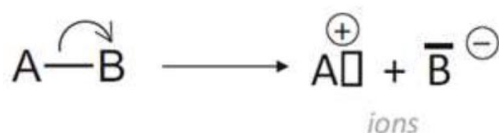
On appelle mécanisme de réaction la description complète des mouvements d'électron qui se produisent lors du passage du réactif au produit. Un mécanisme décrit dans le détail comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique.

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

- 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.



Ils décrivent en détail comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique, incluant :

- Quelles liaisons (π , σ) sont rompues et dans quel ordre.
- Quelles liaisons se forment et dans quel ordre.
- Quelle est la nature des intermédiaires réactionnels et états de transition.
- Quelles sont les vitesses relatives de chaque étape élémentaire.

3) 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 réactions 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)



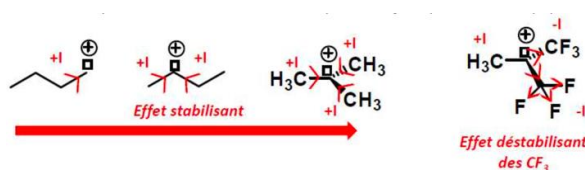
- Les **carbanions** (C⁻) : chargés négativement, ils ont un électron en plus et ont donc un DNL (important en cas d'effet mésomère n- σ - π)



- 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.*



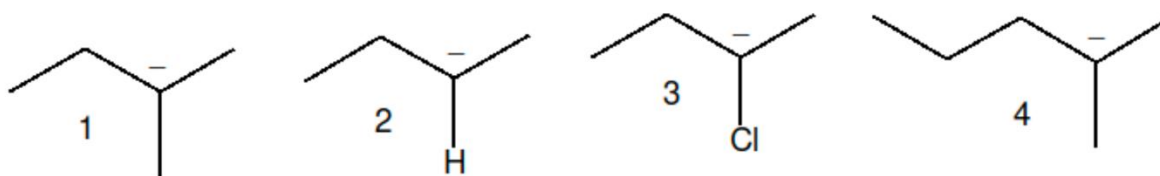
Dans le cas des carbocations, plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl plus il sera stable.

C⁺ tertiaire > C⁺ secondaire > C⁺ primaire (accumulat^o de stabilisateur : tertiaire = 3x + stable)

Dans le cas des carbanions, plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl moins il sera stable.

C⁻ tertiaire < C⁻ secondaire < C⁻ primaire (accumulation de déstabilisateur : primaire = - il y en a + c'est stable)

Mise en situation QCM, quelle approche entreprendre ?



On retrouve ici 4 molécules ayant un carbanion. On va voir step by step la méthode.

>> On regarde les effets inductifs et mésomère. Ici il n'y a pas d'effets mésomères, on va donc classer les intermédiaires selon la stabilisation par les effets inductifs.

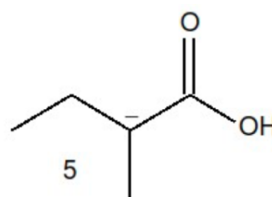
La molécule 1 présente 3 groupement alkyles donneurs

La molécule 2 n'en a que 2

La molécule 4 en a 3 dont un plus important (chaîne + longue).

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 un 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 : $4 < 1 < 2 < 3$.



Autre exemple

>> Ici il y 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 : $4 < 1 < 2 < 3 < 5$.

4) Sélectivité et spécificité

En fonction de la réactivité au sein d'une molécule, on pourra observer différents types de sélectivité. Les termes « sélective » et « spécifique » concernent des réactions qui peuvent, à partir d'un réactif unique, conduire à plusieurs régioisomères ou stéréoisomères.

Définition :

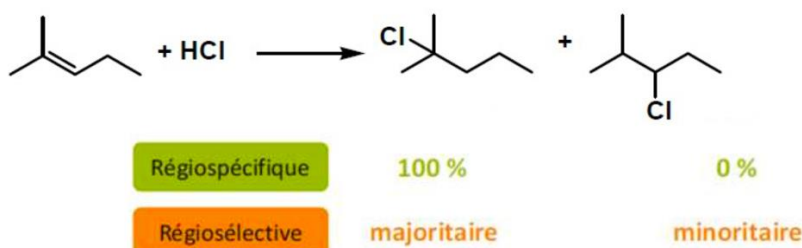
- Une réaction stéréospécifique ne produit **qu'un seul** stéréo-isomère (Exemple : le stéréo- isomère cis)
- Une réaction stéréosélective produit **préférentiellement** un stéréo-isomère

L'année dernière on avait une super explication sur la différence entre les deux en réponse à une question sur le forum, voici le lien.

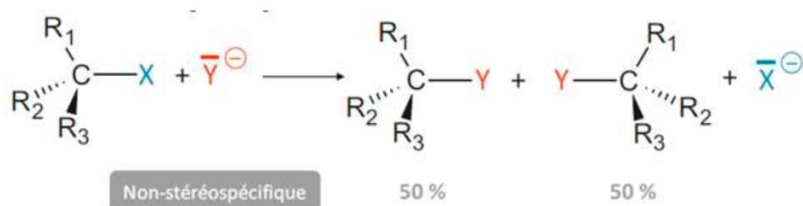
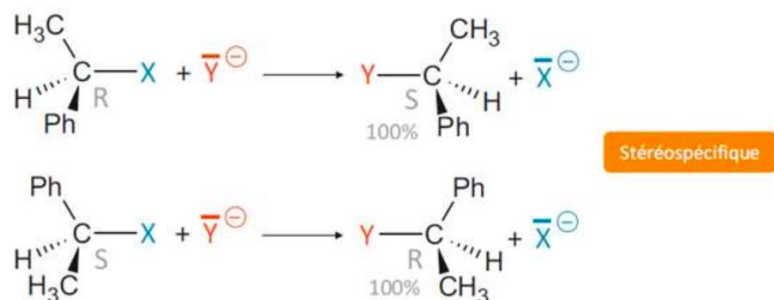
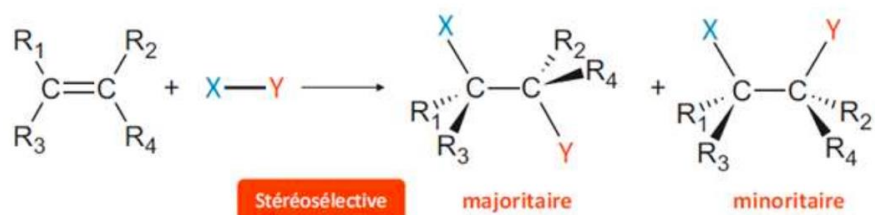
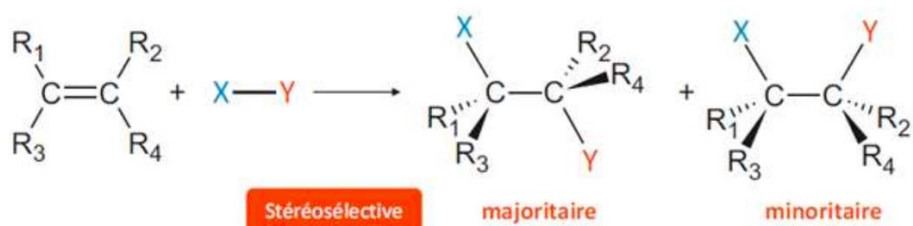
(<https://www.carabinsnicois.fr/phpbb/viewtopic.php?f=4394&t=178925> merci à notre vieux)

Instant mnémo : spécifique = spécial (1 seul) \neq sélectif = sélection = 2 choix différents au minimum = 2 molécules dans des proportions différentes

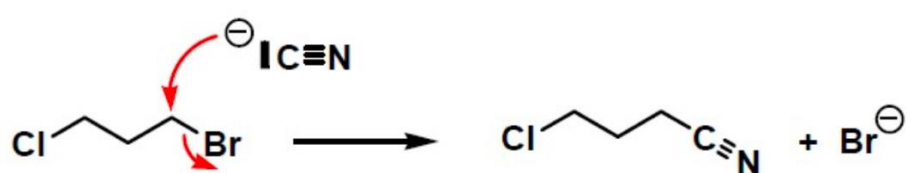
- **Régio**(sélectif/spécifique) : La réaction produit des isomères de position dans des proportions différentes.



- **Stéréo**(sélectif/spécifique) : La réaction produit des stéréoisomères dans des proportions différentes.



- **Chimio**(sélectif/spécifique) : Se dit d'une réaction qui ne modifie qu'une fonction/partie de la molécule sur toutes celles pouvant réagir.



5) Notion de nucléophile et d'électrophile

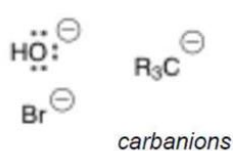
Le déroulement des réactions hétérolytiques est lié à la **polarisation** des liaisons covalentes.

On revient officiellement sur ces définitions mais normalement, avec les cours déjà vus, vous devez les maîtriser et les connaître ☺

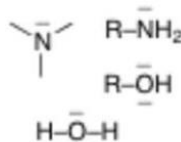
Nucléophile : réactif possédant un atome central relativement riche en électrons (à forte densité électronique) pouvant former une liaison en donnant une paire d'électrons à un atome électroniquement pauvre.

Un nucléophile possède les électrons nécessaires à la formation d'une liaison, sous la forme soit d'un doublet libre soit d'un doublet facilement mobilisable au cours d'un mécanisme concerté. (nucléophile neutre ou chargé négativement, faible ou fort).

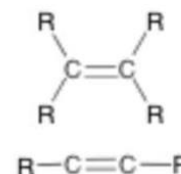
Espèces chargées négativement (anions)



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 (libre) **plus le site est nucléophile** : atomes volumineux plus nucléophiles.

La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique. *Ça vous le saviez j'espère*

Très sensible à l'encombrement. **Encombré = moins nucléophile**

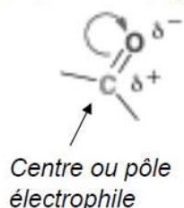
Électrophile : réactif possédant un atome central relativement **pauvre en électrons** (faible densité électronique) pouvant former une liaison en acceptant une paire d'électrons provenant d'un nucléophile.

Les électrophiles disposent d'une case vide (lacune électronique), ou susceptible de se libérer au cours d'un mécanisme concerté.

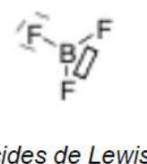
Espèces chargées positivement (cations)



Espèces neutres pouvant libérer une lacune électronique



Espèces neutres possédant une lacune électronique (orbitale vacante)



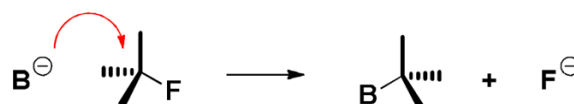
⇒ Caractéristique fondamentale des réactions hétérolytiques :
 Les sites électroniquement **enrichis** d'une molécule réagissent avec les sites électroniquement **appauvris** d'une autre molécule.

Attention important : **ambivalence nucléophilie/basicité**

Une espèce riche en électrons, qu'elle soit chargée ou neutre, va avoir la possibilité de réagir de 2 façons différentes :

Capter un proton $\text{B}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}$

Réagir sur un site déficitaire en électron

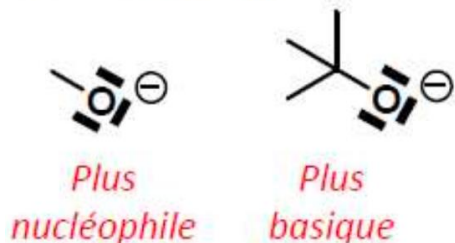


La **nucléophilie** correspond à la *disponibilité* des doublets électroniques. C'est une grandeur qui ne dépend **que** de la **structure électronique** des réactifs et qui est donc **purement cinétique**.

La **basicité** de Brönsted est, elle, une grandeur liée **uniquement** au **pKa** d'un couple et donc à un **équilibre thermodynamique**.

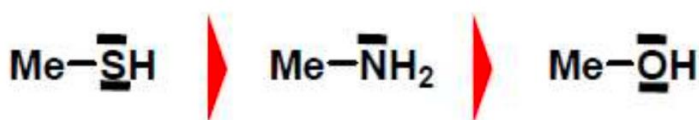
>> L'étude des paramètres stériques et/ou électroniques permet généralement de déterminer le caractère dominant :

Encombrement stérique



A charge équivalente, une molécule plus petite réagira plus

Taille de l'atome et électronégativité



Un nuage électronique plus gros augmentera la disponibilité des doublets. Plus l'atome porteur est électronégatif, moins ses doublets sont nucléophiles.

FINI !!! (il ne manque plus que la + grosse partie...) J'essaie de couper les cours car la réactivité c'est une grosse partie, et tout d'un coup c'est vraiment pas facile. Il faut que les cours de chimie soient bien maîtrisés pour la dernière partie (c'est pour moi, le plus important, avec beaucoup de qcm qui tombent le jour J dessus, donc n'impassez pas ! TOUTE la réactivité, vraiment c'est pour vous que je dis ça). L'année dernière il y avait 8 qcms sur le dernier cours que je vais vous sortir donc soyez prêts, on attaque le + important !!!!

Dédi time !!!! ou plutôt anti-dédis (oui j'ai passé une mauvaise journée)

- ⇒ Pas dédi aux gens méchants, égocentriques, qui se sentent supérieur, qui parlent mal ou bien dans le dos.
- ⇒ Pas dédi à la queue pour le RU quand j'ai faim et qu'il me reste moins de 20min avant que les cours reprennent pour manger.
- ⇒ Pas dédi à mon sac trop lourd avec mon ordi, tablette, autre tout ça pour travailler.
- ⇒ Pas dédi aux jours de pluie quand je dois sortir.
- ⇒ Pas dédi à ceux qui ont le seum d'être dans une filière par « dépit » car ils n'ont pas eu ce qu'ils voulaient, ne nous dérangez pas avec votre mauvaise énergie et laissez nous kiffer.

Juste soyez gentil avec les gens autour de vous <3

Place aux bonus :

Rappel (ou pas) : la nucléophilie augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique car l'électrophilie fait l'inverse, augmente vers le haut et la droite.

Periodic Table of the Elements

Dans un mécanisme hétérolytique, c'est le nucléophile qui apporte une paire d'électrons pour former une liaison avec l'électrophile. On dit donc que le nucléophile attaque l'électrophile.

Mais attention : cela ne veut pas dire que l'électrophile « ne fait rien » → la réaction est une interaction réciproque, mais on représente toujours l'attaque du point de vue du nucléophile, c'est une convention.`

Mises en situation : version QUI-EST-CE ? électrophile ou nucléophile ?

Ici, je vais vous demander de la visualisation et du raisonnement +++ si ça vous aide, redessinez les molécules !!

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- 2) AlCl_3
- 3) $\text{HC}\equiv\text{C}^-$
- 4) $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$
- 5) CH_3CH_3
- 6) CH_3NH_2
- 7) NH_4^+
- 8) CH_3MgBr
- 9) PI_3

- 1) 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 δ^+
Electrophile : car déficit d'électrons au niveau du carbone
- 2) L'aluminium Al possède une case vacante, donc une lacune électronique. ON a de nouveau un déficit d'électrons. Il va accepter un DNL.
Electrophile
- 3) C'est un alcynure. Cette espèce est très chargée en électrons (triple liaison, charge négative)
Nucléophile
- 4) C'est un alcoolate (=alcool auquel on a arraché son proton), l'espèce est très riche en électrons
Nucléophile
- 5) Aucun effet électronique particulier, les électrons sont bien repartis le long de la liaison.
Cette molécule n'est ni nucléophile ni électrophile
- 6) Le doublet non-liant de l'amine NH₂ va faire qu'on aura une forte densité électronique
Nucléophile
- 7) Charge positive par déficit d'électrons
Electrophile
- 8) 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^- , tandis que le Mg sera δ^+ . au regard du carbone on a une espèce.
Nucléophile
- 9) Sur le phosphore P on a normalement un DNL, donc une forte densité électronique
Nucléophile

Compris ?

Bon courage les cocos ☺