RÉACTIVITÉ PARTIE 2

INTRODUCTION

- définition
- tableau des réactions

MÉCANISMES RÉACTIONNELS

- homolytique
- hétérolytique
- intermédiaires réactionnels

SÉLECTIVITÉ ET SPÉCIFICITÉ

- régio / stéréo / chimie
- nucléophile électrophile +++

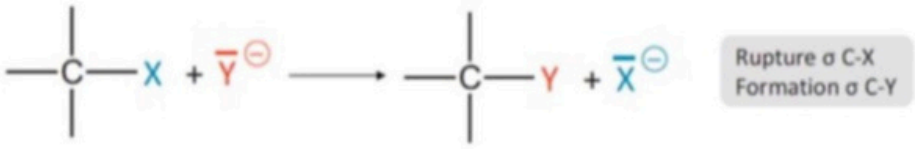
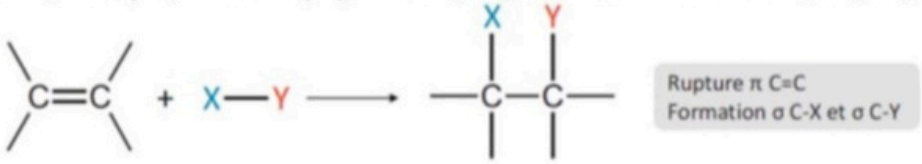
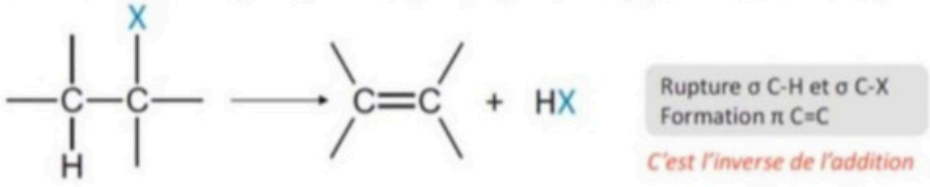
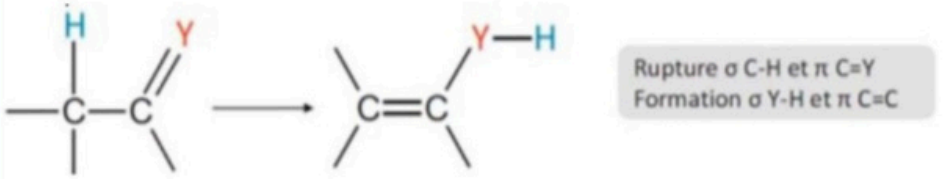
on est de retour pour une nouvelle fiche sur la réactivité, attention là on est moins sur du par coeur, plus sur de la visualisation et de la compréhension vous aurez besoin de cette partie pour comprendre et réussir les 2 suivantes alors on reste concentrés la réactivité c'est rentable à l'examen 5 qcm sur 18 et pour les autres cours on est à 2-3, c'était mon cas l'année dernière en tout cas bon courage pour la suite !

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

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	Un groupement en remplace un autre sans modifier la nature des liaisons  Rupture σ C-X Formation σ C-Y
Addition	Une système π (liaison double) est rompue pour former 2 liaisons σ (simples)  Rupture π C=C Formation σ C-X et σ C-Y
Élimination	2 liaisons σ sont rompues pour former un système π (inverse de l'addition)  Rupture σ C-H et σ C-X Formation π C=C *C'est l'inverse de l'addition*
Transposition	Les atomes changent de place mais on garde la même formule brute  Rupture σ C-H et π C=Y Formation σ Y-H et π C=C
Acido-basique	Échange de protons ou de doublets électroniques 
Oxydo-réduction	Échange d'électrons

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

2) Mécanismes réactionnels

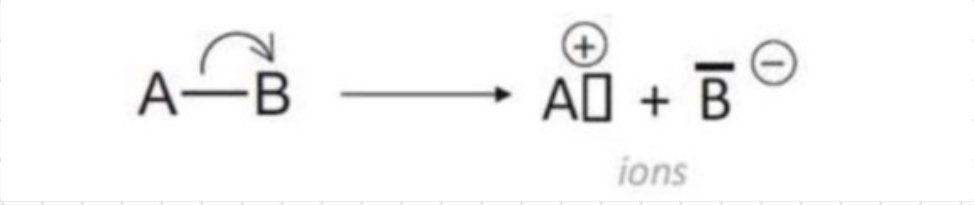
On appelle mécanisme de réaction la description complète des mouvements d'électron qui se produisent lors du passage du réactif au produit. Un mécanisme décrit, dans le détail, comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique.
Il existe deux mécanismes réactionnels : homolytique et hétérolytique.
Ces mécanismes correspondent au déplacement des électrons lors de la réaction qui dépend de l'électronégativité.

si on comprend pas on relie et on essaie de visualiser le plus possible, sinon on pose les questions sur le forum.

· 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 créer un anion et un cation. C'est le mécanisme le plus courant.



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

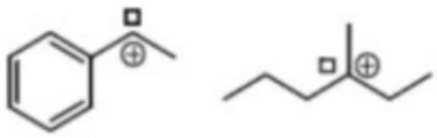
Ils décrivent en détail comment se déroule chaque étape d'une transformation chimique, incluant :

- 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)

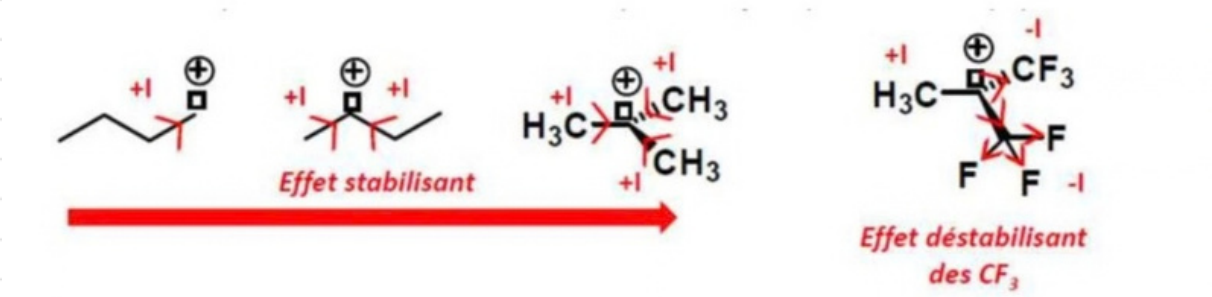


· Les radicaux : Non chargés, ils ont récupéré leur électron lors d'une rupture homolytique.



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

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.

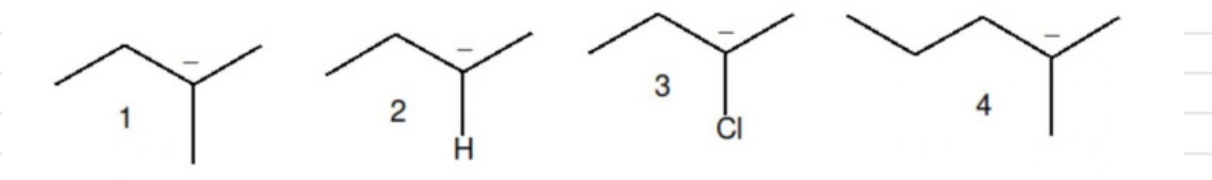


Dans le cas des carbocations, plus celui-ci sera substitué par des groupements alkyl plus il sera stable.

C+ tertiaire > C+ secondaire > C+ primaire (accumulation 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)



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

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

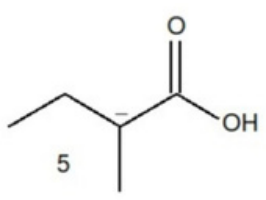
>> On regarde les effets inductifs et mésomère. Ici il n'y a pas d'effets mésomères, on va donc classer les intermédiaires selon la stabilisation par les effets inductifs.

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 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'ord re, on a donc : 4 < 1 < 2 < 3.

Maintenant on rajoute une 5ème molécule :

>> 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.



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

La partie en plus est terminé, c'est une partie qui tombe et qui est à la fois importante et intéressante, si vous avez des questions posez les moi !!!

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 :

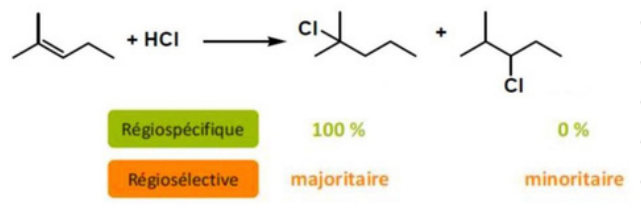
· Une réaction stéréospécifique ne produit qu'un seul stéréo-isomère (Exemple : le stéréo- isomère cis)

· Une réaction stéréosélective produit préférentiellement un stéréo-isomère

là je vous renvoie au cours de mes 2 co-tut si jamais vous comprenez vraiment rien

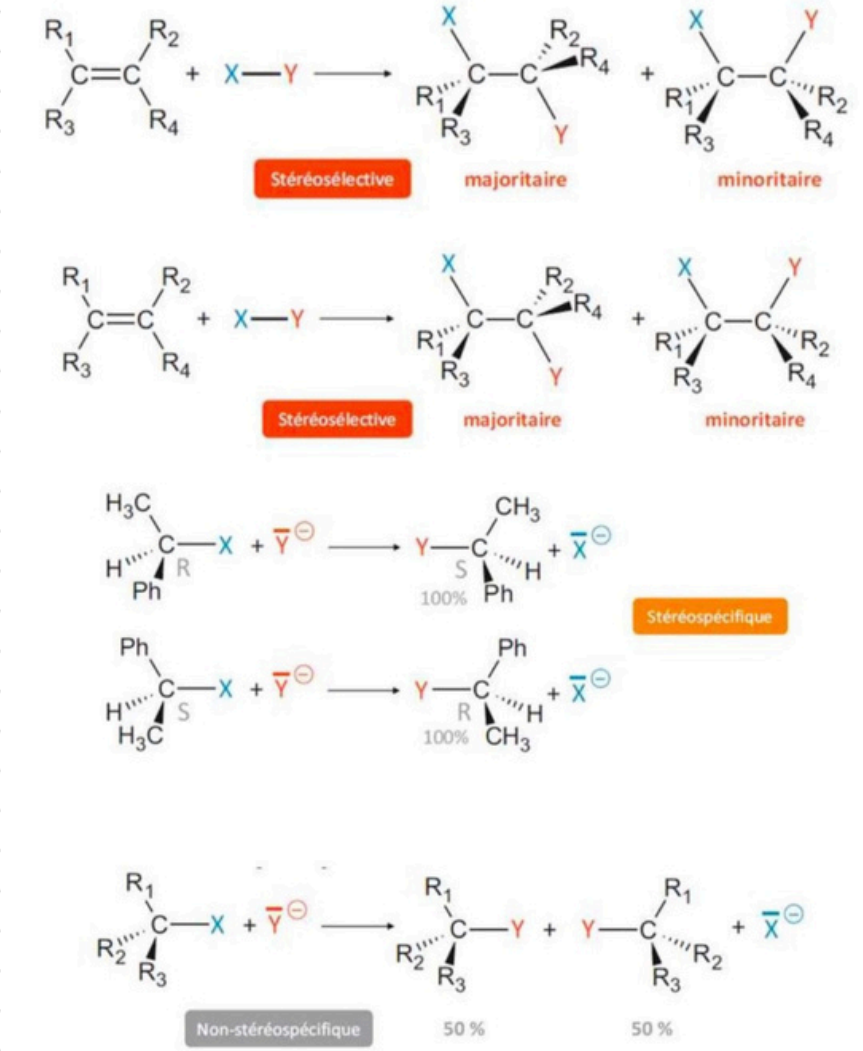
Instant mnémo : spécifique = spécial (1 seul) =/= sélectif = sélection = 2 choix différents au minimum = 2 molécules dans des proportions différentes

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

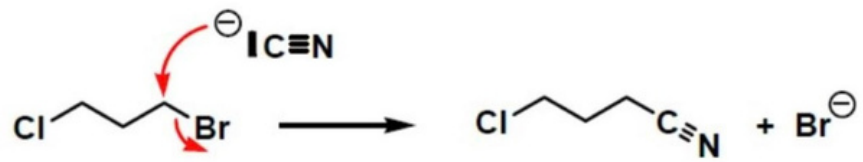


Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

· **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.



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

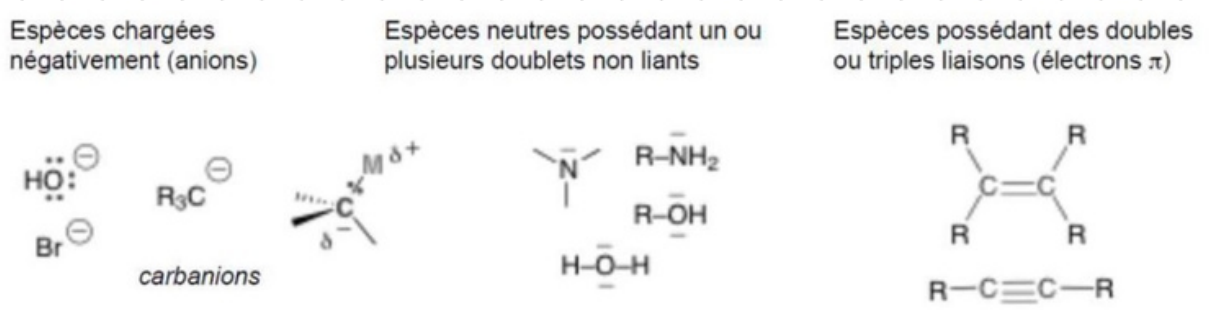
5) Notion de nucléophile et d'électrophile

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

normalement vous allez avoir un cours entièrement dédié à ça, je vais quand même faire ma partie ca vous avancera sur le cours.

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

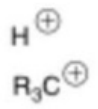
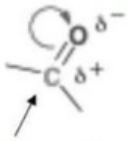
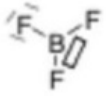


Plus le doublet d'électron est disponible (libre) plus le site est nucléophile : atomes volumineux plus nucléophiles.
La nucléophilie augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique.
Très sensible à l'encombrement. Encombré = moins nucléophile

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

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)
 carbocations	 Centre ou pôle électrophile	 Acides de Lewis

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 :

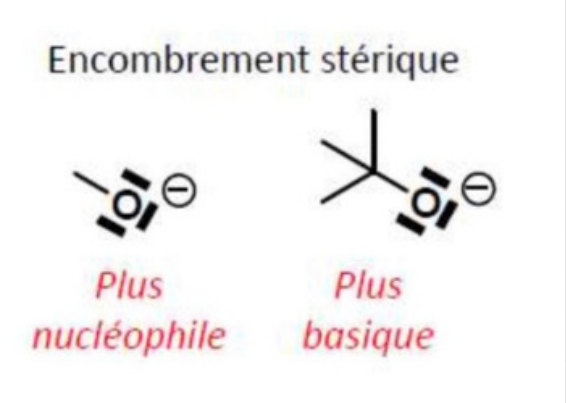
Capter un proton $B^- + H^+ \leftrightarrows BH$

Réagir sur un site déficitaire en électron 

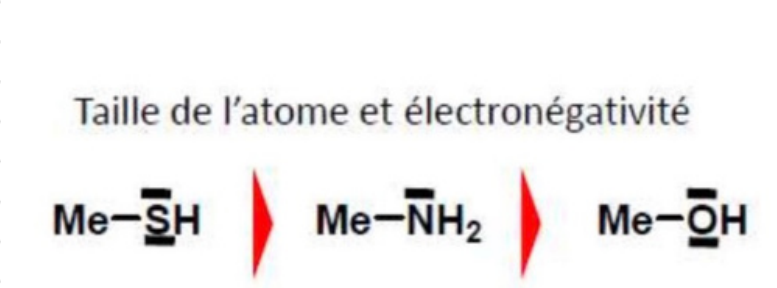
Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

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 :



A charge équivalente, une molécule plus petite réagira plus



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

FIN

ENFIN POUR L'INSTANT

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

DÉDI À theo le viiiii-iiicce en personne
DÉDI à myriam viceuse aussi jamais vu ça
dédi à la thermodynamique
dédi aux maths expertes (arguments, modulo 2pi, congruences bezout, gauss, fermat, les démonstrations)
dédi à tout ceux qui voulait aller en prépa mais qui ont choisit médecine à la place
dédi à hamza hedi abdel mohamed yassine et dylan
dédi à yasmine rania et myriam
dédi à amira mehdi et assia
dédi à alexane et leila
dédi à inès et angelina
dédi à marwa merci pour ces cours qualitatifs

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.