

Les tuteurs d'orga...

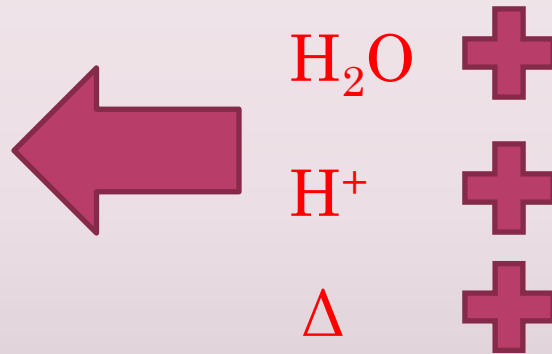


VS

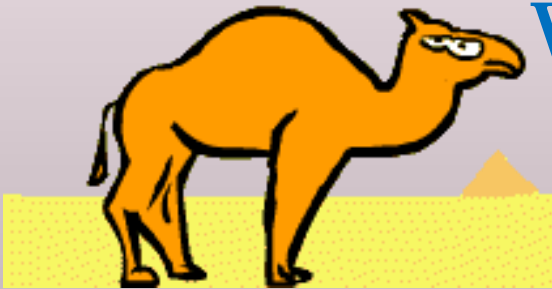
*... Les mystérieuses réactions
organiquement folles!*



Etes-vous prêts
pour la longue marche ...



WTF ?? 😊



... dans le désert ?

Les réactions acide/base



- Généralités et rappels
- Acide et base selon Lewis et selon Brønsted
- Réactions acido-basiques (pK_a)
- A/B et leurs stabilités

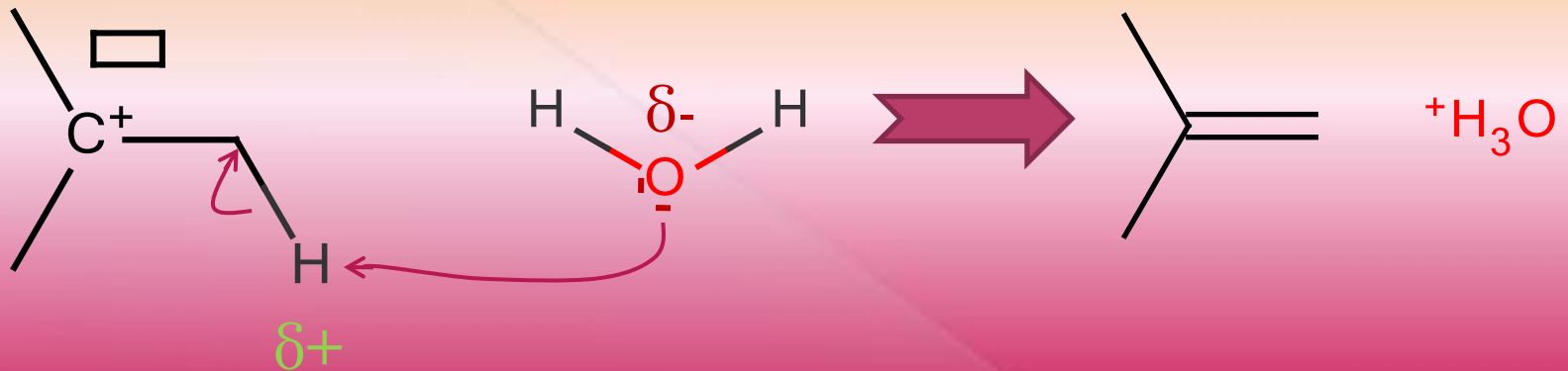
Généralités – Charges formelles

Des charges de signes opposés s'attirent !
Des charges de même signe se repoussent !



Généralités – Charges partielles

Des charges de signes opposés s'attirent !
Des charges de même signe se repoussent !

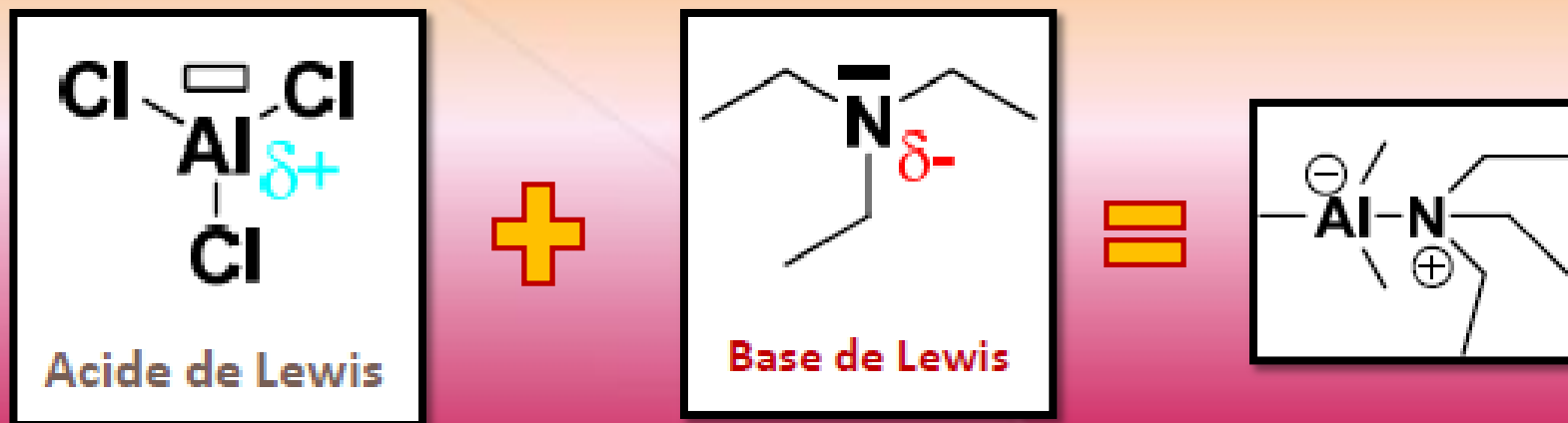


Le carbone est légèrement plus électronégatif que l'hydrogène
↳ ceci explique la charge partielle positive sur l'hydrogène.

L'oxygène est bien plus électronégatif que l'hydrogène
↳ ceci explique le δ^- sur l'oxygène.

Acides et bases de LEWIS

Acide de LEWIS = atome doté d'OA vide.
Base de LEWIS atome doté de dnl



Un acide de Lewis peut réagir avec une base de Lewis
par le biais des liaisons de coordinance.

Au sens de Lewis, on ne définit pas
de couples AH/A^- ou BH^+/B

Acides et bases de BRONSTED

L'acide est l'espèce capable de céder un proton
La base est l'espèce capable de capter un proton.

H⁺ joue le rôle de proton

Au sens de Bronsted, on définit
les couples AH/A⁻ ou BH⁺/B

Réactions acido-basiques

Si **pKa (base) > pKa (acide)** on va principalement vers la formation de produits

$$\text{pKa} (\underline{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}/\underline{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}) = \mathbf{5}$$

Acide carboxylique

$$\text{pKa} (\text{NH}_4^+/\underline{\text{NH}_3}) = \mathbf{9}$$

Amine (rôle de base)

$$\text{pKa} (\underline{\text{NH}_3}/\text{NH}_2^-) = \mathbf{33}$$

Amine (rôle d'acide)

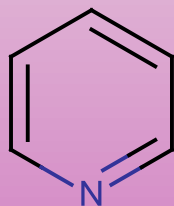
$$\text{pKa} (\text{H}_3\text{O}^+) = \mathbf{0}$$

$$\text{pKa} (\text{OH}^-) = \mathbf{14}$$

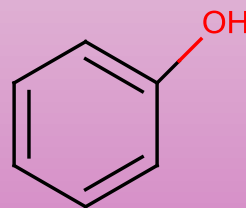
$$\text{pKa} (\text{H}_3\text{O}^+/\underline{\text{H}_2\text{O}}) = \mathbf{0} \text{ Eau (base)}$$

$$\text{pKa} (\underline{\text{H}_2\text{O}}/\text{OH}^-) = \mathbf{14} \text{ Eau (acide)}$$

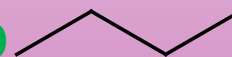
Pyridine = **5**



Phénol = **10**

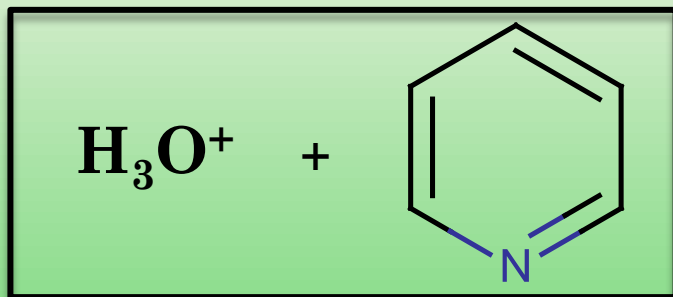


Butane = **50**

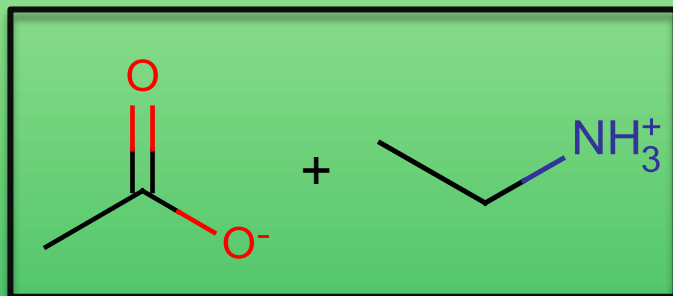


A VOUS DE JOUER... !

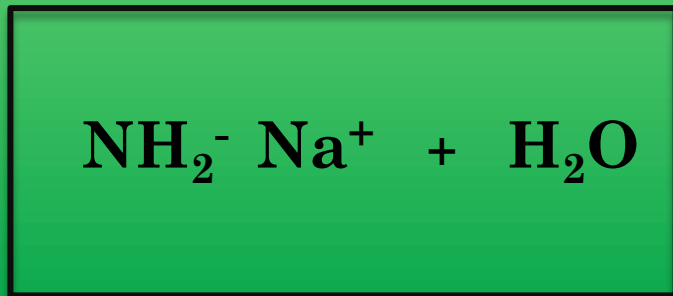
Parmi les réactions suivantes, lesquelles sont fortement déplacées vers la formation des produits ?



H_3O^+ est l'acide ; $\text{pK}_a = 0$
La pyridine est la base ; $\text{pK}_a = 5$
 $\text{pK}_a (\text{base}) > \text{pK}_a (\text{acide})$



NH_3^+ est l'acide ; $\text{pK}_a = 9$
La base est à gauche ; $\text{pK}_a = 5$
 $\text{pK}_a (\text{acide}) > \text{pK}_a (\text{base})$



H_2O est l'acide ; $\text{pK}_a = 14$
 NH_2^- est la base ; $\text{pK}_a = 33$
 $\text{pK}_a (\text{base}) > \text{pK}_a (\text{acide})$

A/B et leurs stabilités

Comment comparer l'acidité (ou la basicité)
de deux molécules entre elles ?

- **BASE STABLE = BASE FAIBLE = ACIDE FORT.**
- **ACIDE STABLE = ACIDE FAIBLE = BASE FORTE.**



ACIDITE

BASICITE

Augmente si :

- Etat d'hybridation faible
- Effets attracteurs

- Etat d'hybridation élevé
- Effets donneurs
- Dnl non délocalisé

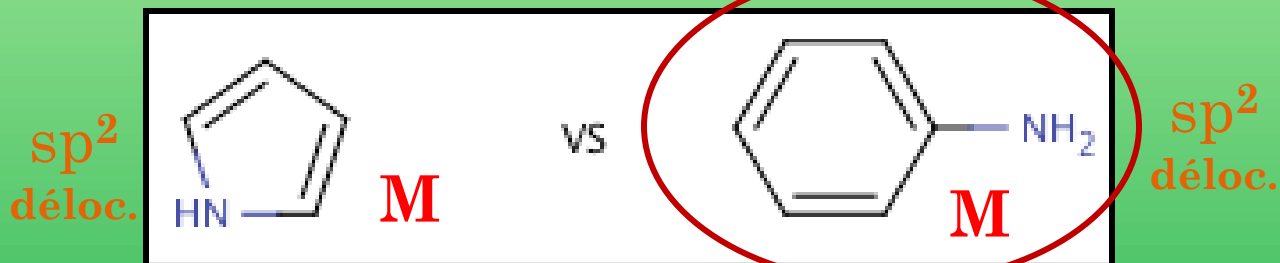
Nota : La délocalisation au sein d'un cycle est beaucoup plus puissante en terme de stabilité qu'une délocalisation classique

A VOUS DE JOUER !

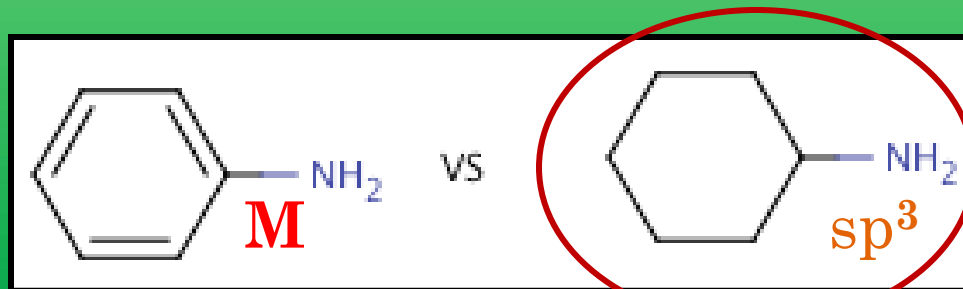
Déterminez quelles molécules sont les plus basiques dans les couples suivants



Car délocalisation cyclique stabilise + la base, donc la rend plus faible



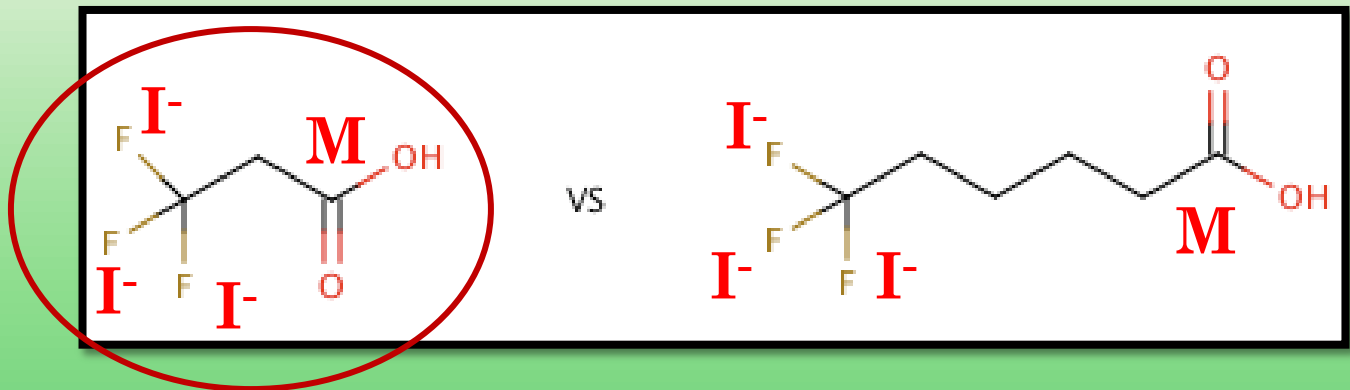
Car dnl non délocalisé à droite sp^2 déloc.



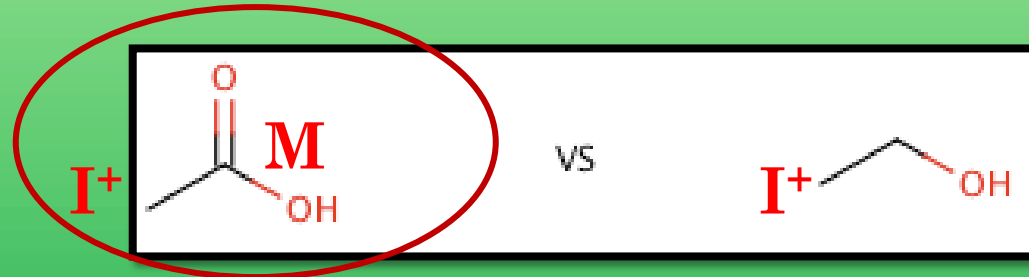
A VOUS DE JOUER !

Déterminez quelles molécules sont les plus acides dans les couples suivants

Car l'intensité des effets inductifs diminuent avec la distance



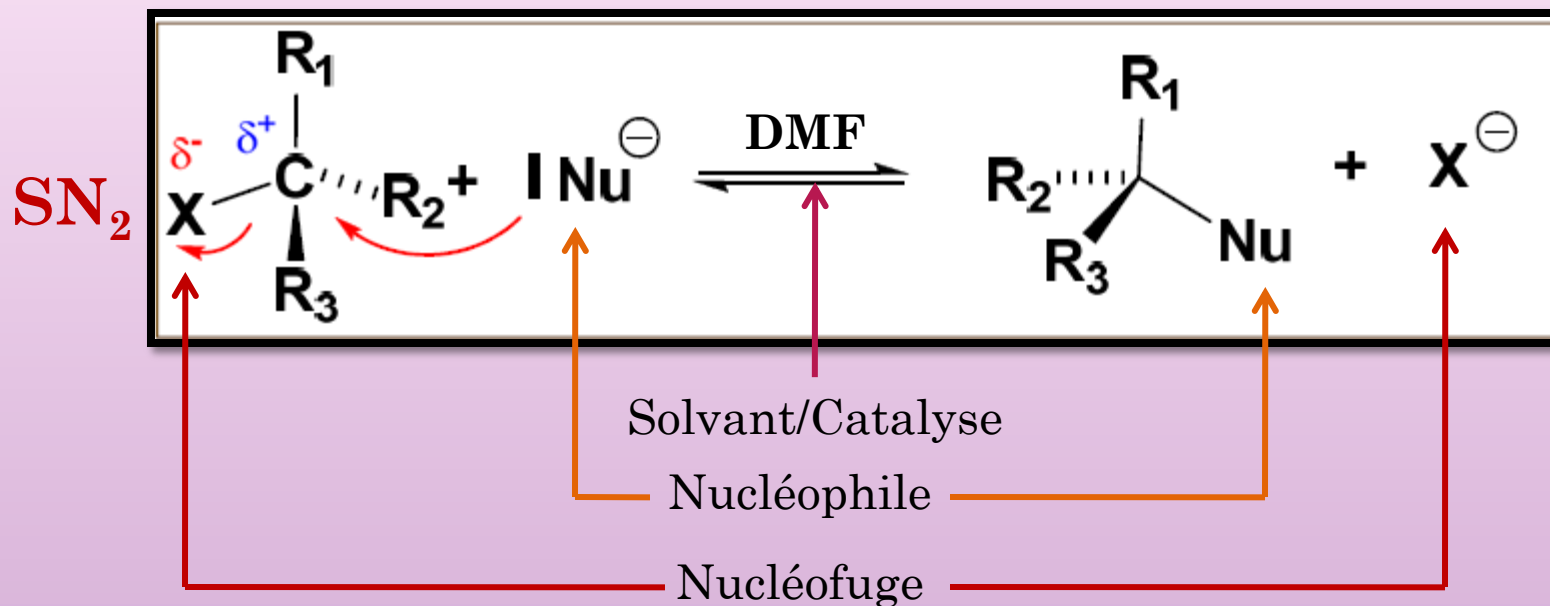
Par la mésomérie la base est stabilisée (dnl déloc), donc l'acide est fort



COMPRENDRE UNE RÉACTION DE SUBSTITUTION

- MÉCANISME GÉNÉRALE
- SOLVANTS
- CATALYSE
- NUCLÉOFUGACITÉ
- SN1
- DÉFINITIONS
- SN2 ET EXERCICES D'ENTRAÎNEMENTS FINAUX.

Mécanisme général



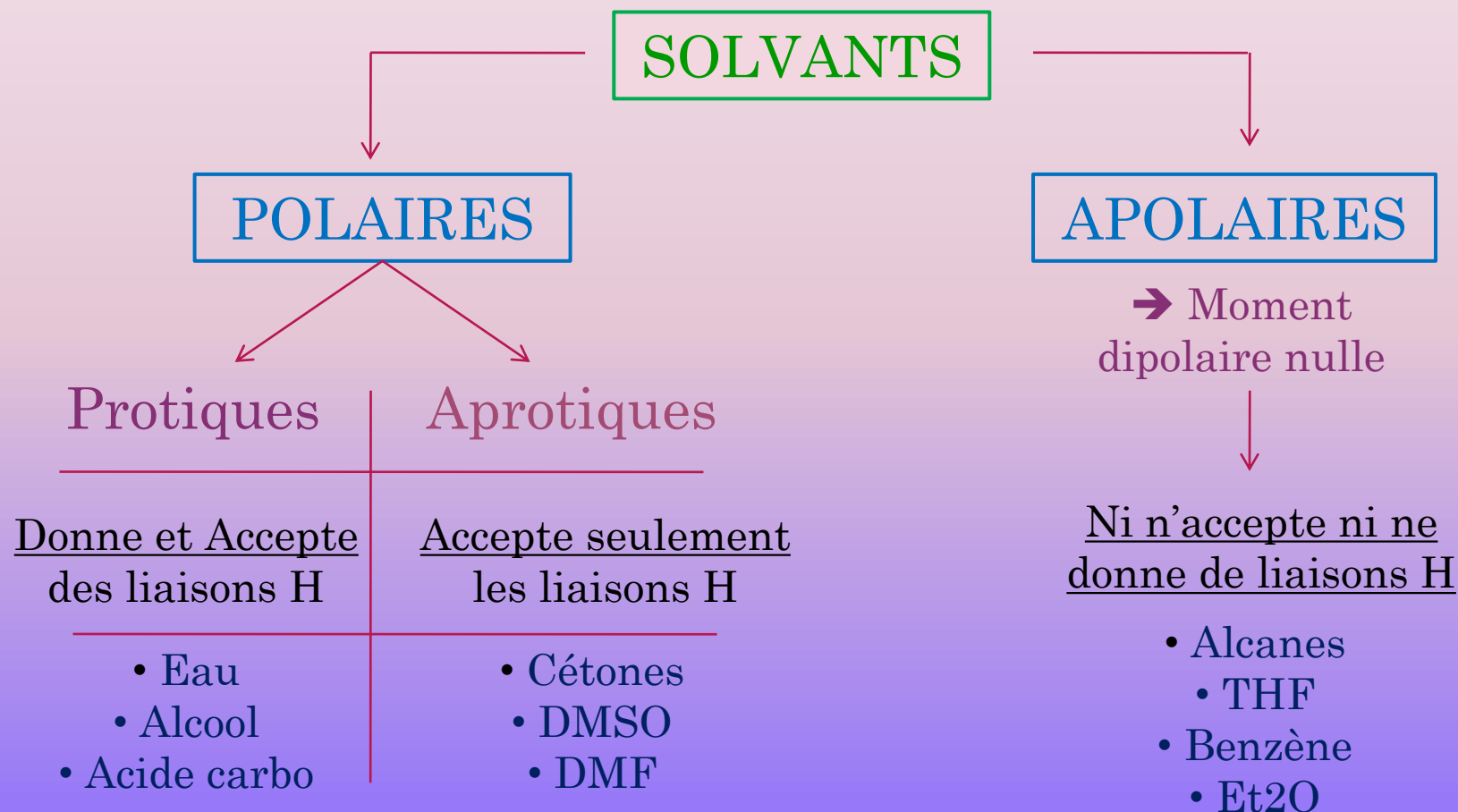
Le jeu des charges est primordiale



Enfin la chimie orga est un simple jeu ☺

Solvants – C'est quoi ?

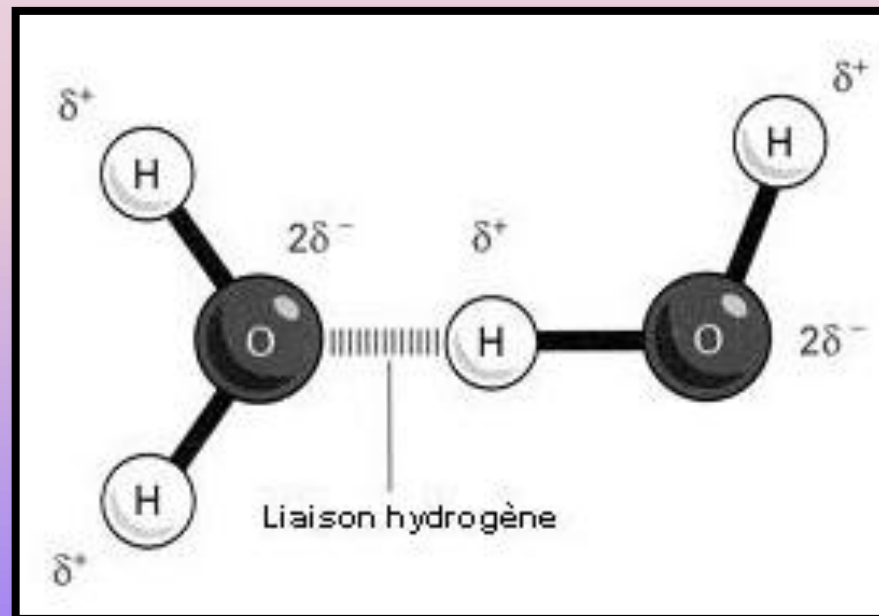
C'est un ensemble de molécules qui solubilisent les composés en réaction. Les solvants sont classés en fonction de leur polarité, qui va dépendre du **moment dipolaire** de la molécule, c'est à dire de sa **géométrie**.



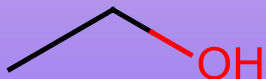
Solvants polaires et liaisons H

Les solvants polaires ont un rapport étroit avec les liaisons dites "liaisons hydrogène", qui sont des liaisons non-covalentes

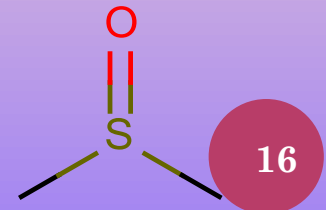
Si l'on place deux molécules d'eau côte à côte, les sites électrophiles et nucléophiles des molécules respectives vont interagir entre eux.



Protique =
présence d'un
site nucléophile
et d'un hydrogène
électrophile



Aprotique =
présence d'un
site nucléophile

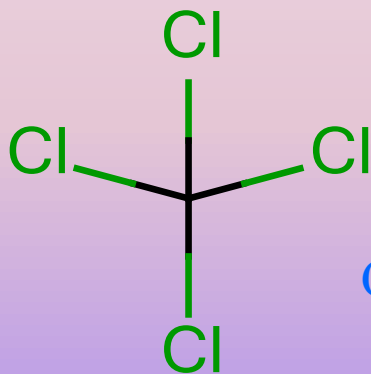


Solvants apolaires

Les solvants apolaires sont des molécules qui ne sont pas, ou très peu, polarisées.

La liaison C-H est très peu polarisée, c'est pour cette raison que les alcanes sont des solvants apolaires.

Pourquoi le Tétrachlorure de Carbone est apolaire ?



Sa géométrie est telle que les moments dipolaires résultants de chaque liaison s'annulent.

Cet exemple illustre le fait que la présence d'atomes initiant des liaisons polaires (comme le chlore) ne rend pas toujours une molécule polaire !

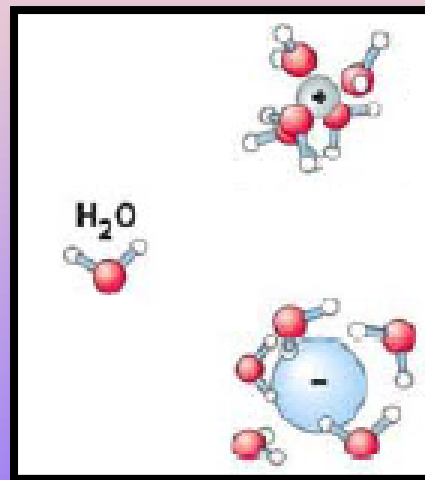
Quel est l'utilité des solvants dans les réactions?

La présence de solvants va en fait plus ou moins stabiliser les molécules en présence

Un solvant **polaire protique** favorise les mécanismes **en deux étapes (SN1, E1)** en **permettant** de solvater les espèces chargées.

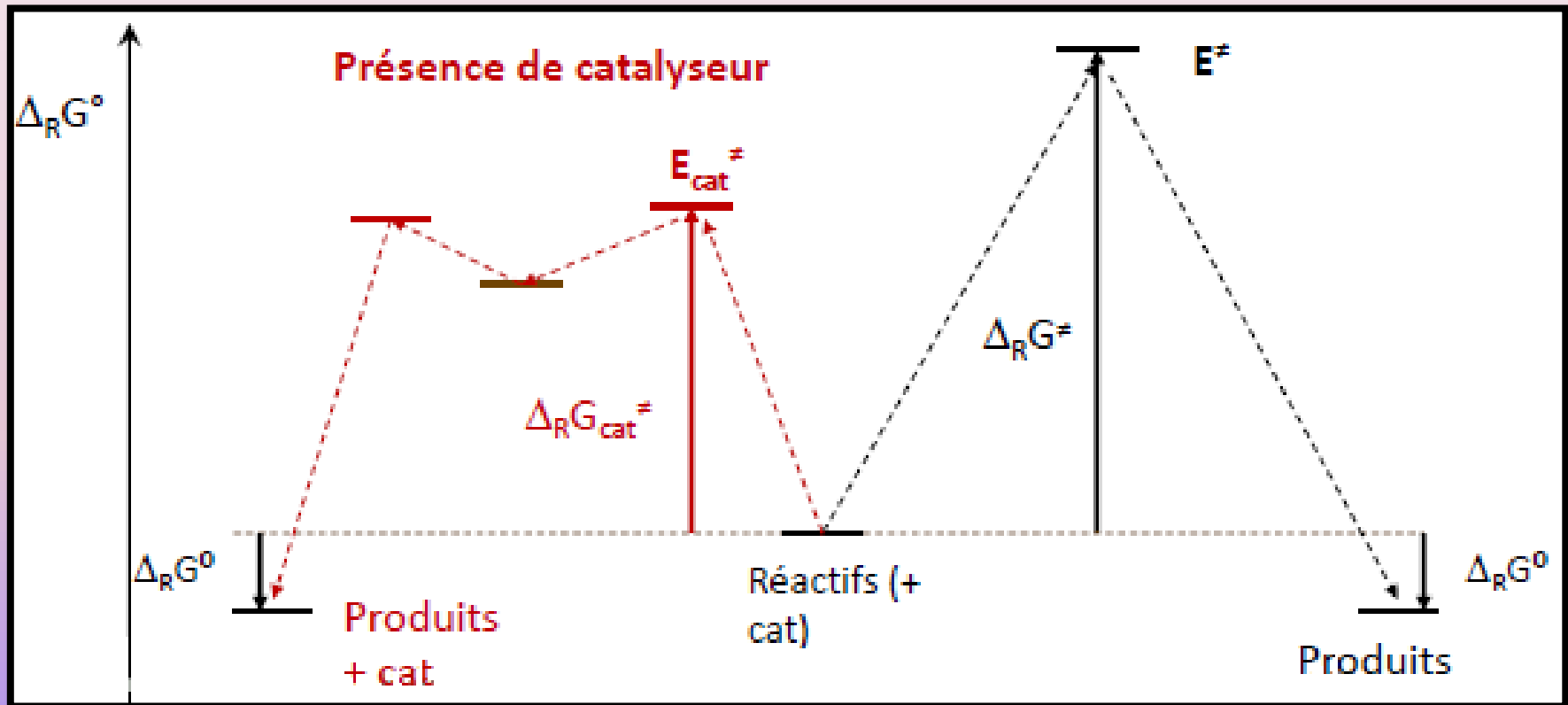
Un solvant **polaire aprotique** favorise les mécanismes **en une étape (SN2, E2)** car, à l'inverse, ils **empêchent** la solvatisation des espèces chargées.

***Solvatation** : le fait d'entourer une espèce à charge formelle par des sites à charges partielles de signe opposé. On assiste donc à une stabilisation de l'espèce à charge formelle.



Catalyse – C'est quoi ?

Un catalyseur accélère la réaction sans en modifier la thermodynamique



- $\Delta_R G^\circ$ est identique avec ou sans catalyseur
- Seule la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante est augmentée

La nucléofugacité – C'est quoi ?

C'est la capacité d'un site à quitter spontanément sa molécule d'origine.

Comment la quantifier ?

❖ La NF augmente avec le rayon atomique et l'électronégativité

→ Les halogènes sont d'excellents groupes partants !

Nucléofugacité	
I ⁻	bon
HSO ₄ ⁻	
Br ⁻	
H ₂ PO ₄ ⁻	moyen
Cl ⁻	
H ₂ O	
F ⁻	
CH ₃ CO ₂ ⁻	mauvais
NC ⁻	
CH ₃ O ⁻	
HO ⁻	
H ₂ N ⁻	
H ⁻	

❖ R—H₂O⁺ et R—PO₄²⁻ sont aussi de très bons groupes partants

Définitions super importantes !!!

Régiosélectivité

Une réaction est dite régiosélective lorsqu'elle interagit préférentiellement avec un atome ou un **site précis** de la molécule.

Chimiosélectivité

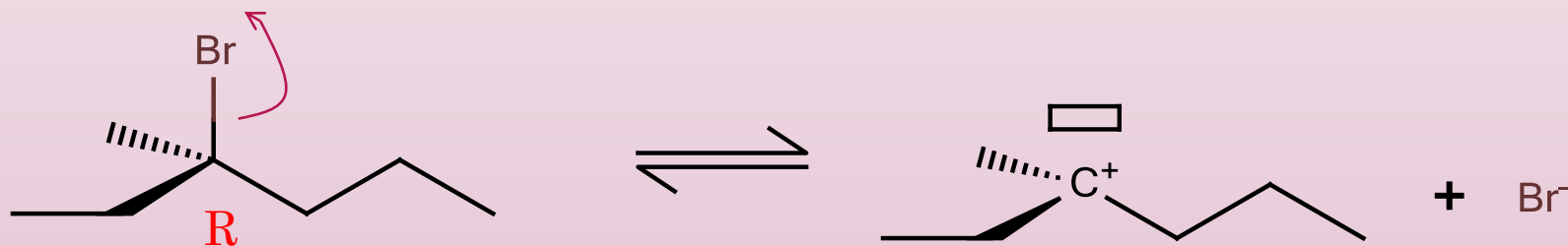
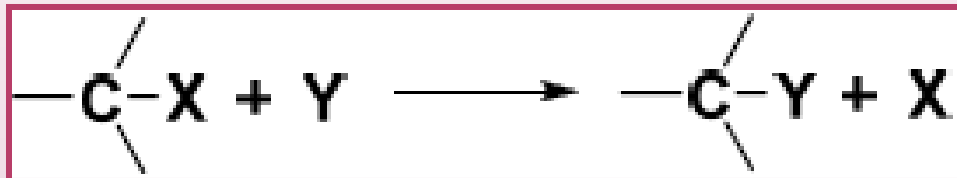
Une réaction est dite chimiosélective lorsqu'elle interagit préférentiellement avec une **fonction** plutôt qu'une autre.

Stéréosélectivité

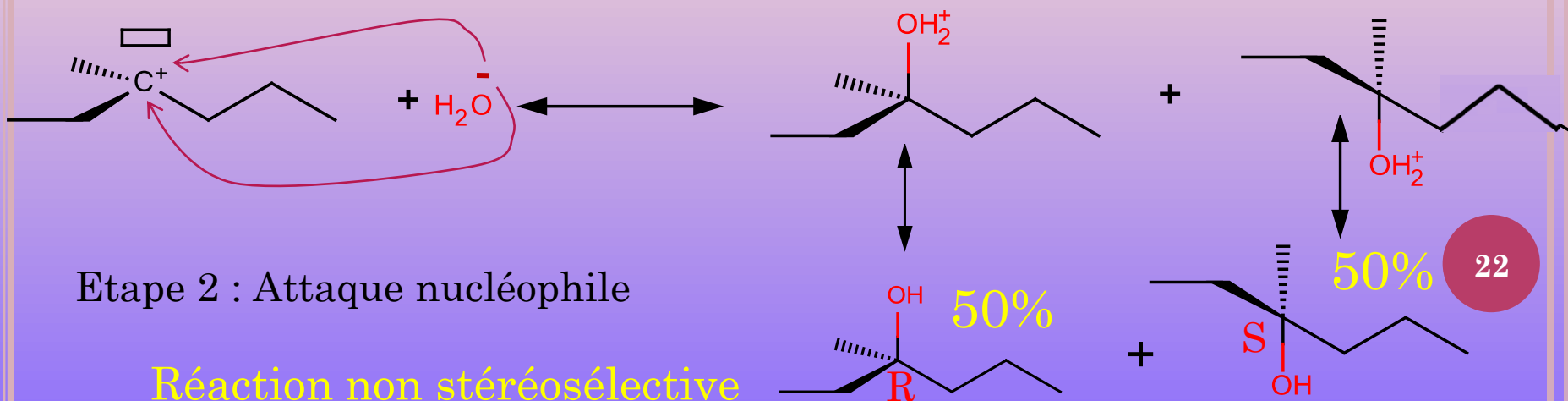
Une réaction est dite stéréosélective lorsqu'elle aboutit à la **formation majoritaire** d'un produit avec une configuration donnée (ex : 60% de Z contre 40% de E)

Substitution Nucléophile 1 – SN1

Réaction de substitution

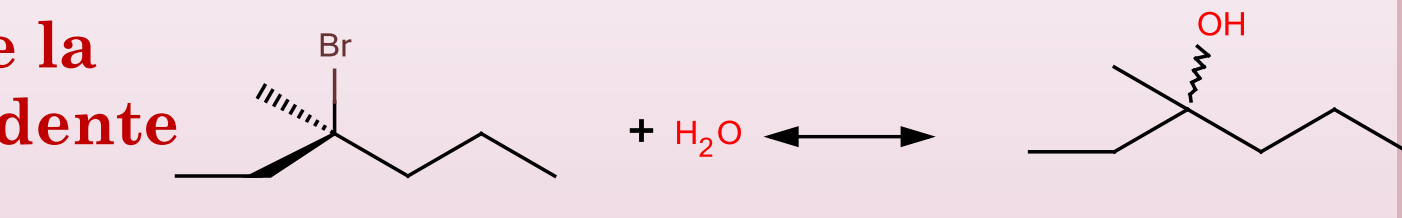


Etape 1 : Formation du carbocation plan
– Etape cinétiquement déterminante



Substitution Nucléophile 1 – SN1

Rappel de la
diapo précédente



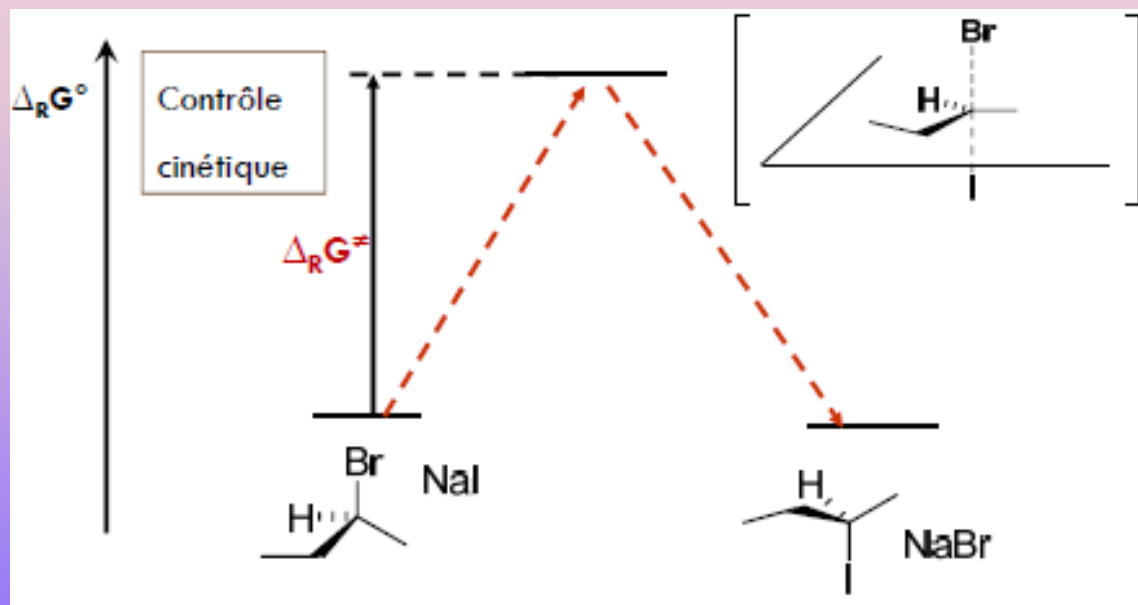
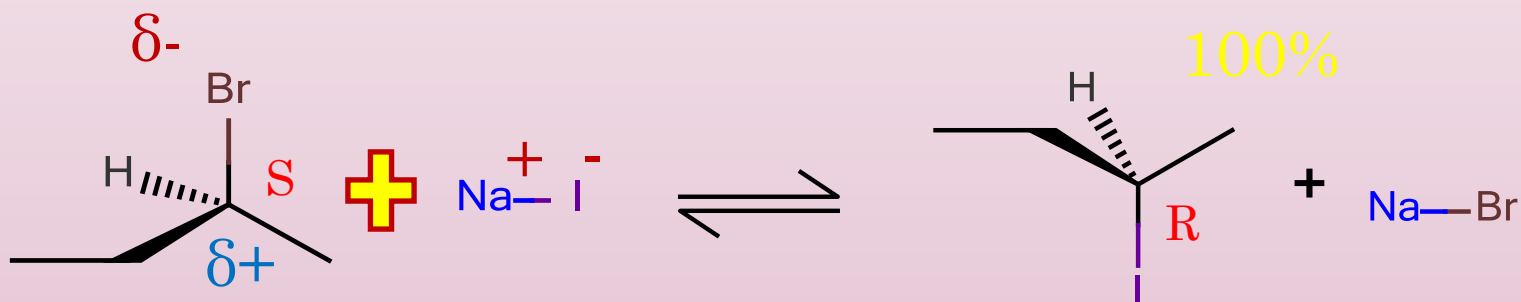
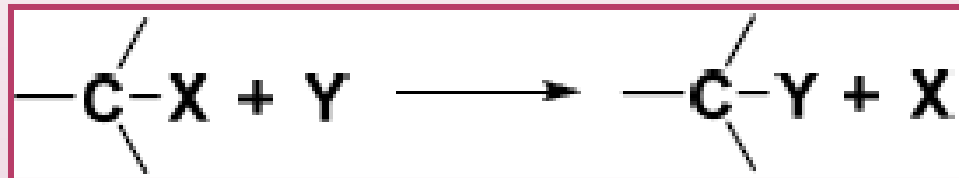
La SN1 est favorisée si :

- Le carbocation est stabilisée : MESOMERIE !!!
- Carbone tertiaire, **RX₃**, car encombrement !!
- Les **nucléofuges** sont **exceptionnels** !
- Le réactif a une **faible nucléophilie**
- Les **solvants** sont **protiques**, car permettent la solvatisation et donc favorisent les mécanismes en 2 étapes car stabilisation du carbocation

La solvatisation fait diminuer la nucléophilie !!!

Substitution Nucléophile 2 – SN2

Réaction de substitution

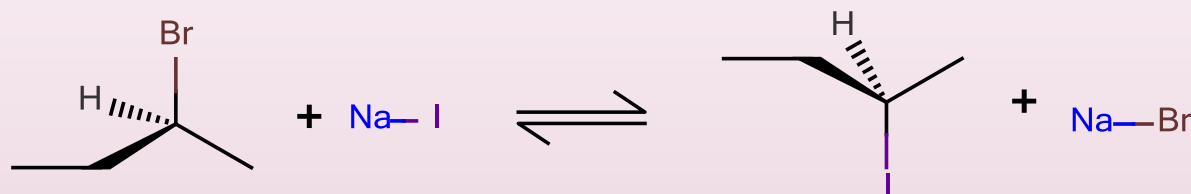


L'état de transition est considéré comme pentavalent, et l'attaque anti

Réaction stéréospécifique

Substitution Nucléophile 2 – SN2

Rappel de la diapo précédente



La SN2 est favorisée si :

- Absence de mésomérie !!!
- Peu d'encombrement !!!! Attaque ANTI !!
→ Carbone nullaire, primaire +++
- Le réactif présente une **forte nucléophilie**
- Les **solvants** sont **aprotiques**, car empêchent la solvatisation et donc favorisent les mécanismes en 1 étape
- Inversion de WALDEN

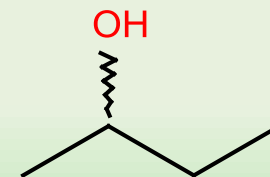
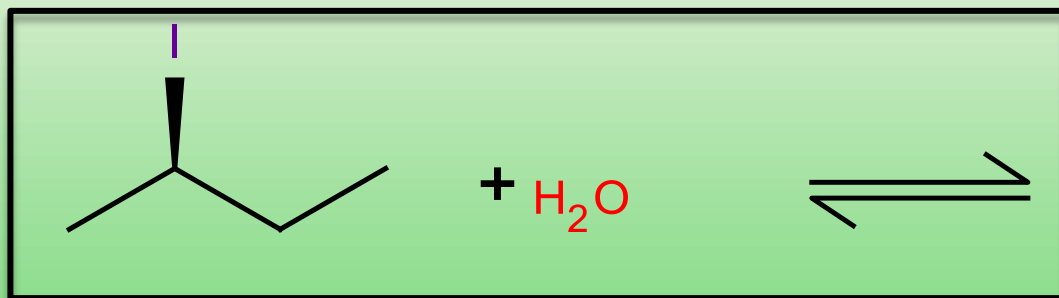
La solvatisation fait diminuer la nucléophilie !!!

CONCLUSION (avant les exos 😊)

	SN1	SN2
Mésomérie	X	
RX0		X
RX1		X
RX2	X	X
RX3	X	
Solvants protiques	X	
Solvants aprotiques		X
Nucléofuges +++	X	
Nucléophiles +++		X

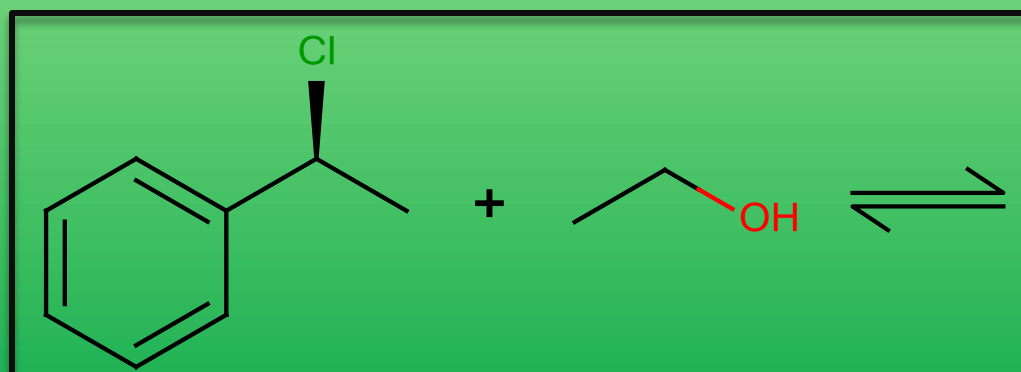
A VOUS DE JOUER... !

SN1 OU SN2 ?



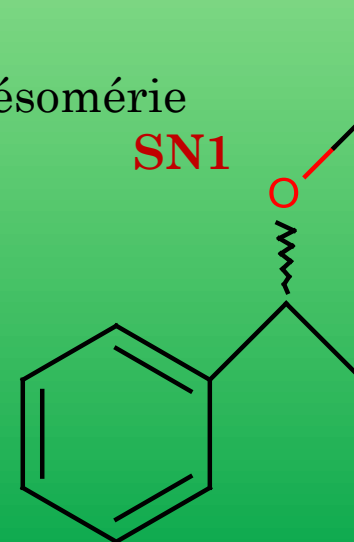
- 1) RX2 → Indetermination
- 2) Nucléofuge +++
- 3) Solvants protiques

SN1



- 1) Mésonérie

SN1



A VOUS DE JOUER... !

QCM de compréhension (difficile, je mise sur un taux d'échec de 29/30 😊)

QCM 1 : Donnez les vraies

- A) Si c'est encombré (RX3), une SN2 ne peut être envisagée car l'attaque en anti sera trop difficile.
- B) Un solvant protique permet de solvater à la fois les anions et les cations
- C) Un solvant aprotique ne peut solvater que les cations
- D) Une SN1 est favorisée si les nucléofuges sont excellents !
- E) Toutes les réponses sont fausses

A) VRAI

B) VRAI : Avec un site nucléophile et électrophile, le solvant protique peut réagir avec les anions et les cations de proximité

C) VRAI : Avec un seul site nucléophile, le solvant aprotique ne peut solvater que les cations.

D) VRAI