

Réactivité en chimie organique

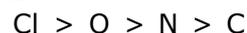
I – Effets inductifs :

Pour une liaison, l'atome le plus électronégatif, sans nécessairement accepter le doublet, l'attire vers lui au détriment de l'atome le moins électronégatif.

La densité électronique est plus forte autour de l'atome le plus électronégatif.

Tout se passe comme si le nuage électronique est déformé par l'atome le plus électronégatif : la liaison est polarisée.

Effet attractif attracteur ou effet inducteur $-I$, noté $\delta -$:



Réciproquement, il existe les effets inducteurs $+I$, notés $\delta +$.

L'effet inductif des électrons σ est fortement engagé dans une liaison. L'atténuation est très rapide quand on s'éloigne de l'atome inducteur.

II – Mésonérie et effets mésomères :

Les effets mésomères intéressent la déformation d'un nuage d'électrons π beaucoup plus facilement délocalisés que les électrons σ .

On a recours à un procédé, la mésonérie, qui permet de décrire la délocalisation des électrons. La molécule est alors représentée par un ensemble de plusieurs formules de Lewis : les formes limites ou formes mésomères. On dit qu'il y a entre elles mésonérie ou résonance.

Effets mésomères accepteurs :

- Groupes carbonyles
- Groupes NO_2
- Triple liaison CN

Effets mésomères donneurs :

- Halogènes
- Groupes OH
- Groupes NH_2

La polarisation initiale se transmet intégralement le long de la chaîne carbonée si on a un système conjugué.

La molécule doit être plane afin que les axes des orbitales se recouvrent latéralement afin que les électrons puissent se déplacer.

Systèmes conjugués ou conjugaison :

- $n\pi$ (alternance liaisons double, simple et double).
- $N\pi$ (alternance d'un atome d'azote, d'une liaison simple, puis double).
- $[]\pi$ (orbitale ou lacune vacante, liaison simple puis double ; c'est le cas des carbocations).

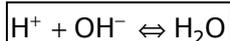
III – Acidité et basicité :1) Théorie de Lewis :

Un acide de Lewis est une espèce à qui il manque au moins deux électrons pour avoir une couche électronique externe saturée.

Une base de Lewis contient au moins une paire d'électrons libres.
Il y a par exemple les alcoolates, les éthers et les sulfures.

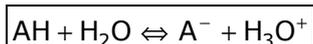
Une base de Lewis fait partager sa paire libre d'électrons avec un acide de Lewis de manière à former une nouvelle liaison covalente.

Exemple :

2) Théorie de Bronsted :

Un acide est un donneur de proton.
Une base est un accepteur de proton.
L'acide et la base d'un même couple sont dits conjugués.

Une réaction acido-basique est une réaction entre deux couples acide/base.



La force d'un acide est son aptitude à fixer un ion H^+ . Plus il est fort, plus il cède facilement H^+ à une base.

La force d'une base est son aptitude à fixer un ion H^+ . Plus elle est forte, plus elle a tendance à fixer H^+ .

Pour comparer des acides entre eux, on les fait réagir sur une base commune, l'eau, qui sert de référence.

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]}$$

Cette constante permet de connaître la force d'un acide, et donc de sa base.
Plus la base est forte, plus l'acide est faible.

Une espèce à la fois acide et base est amphotère.

L'acide le plus fort réagira avec la base la plus forte.

IV – Electrophile et nucléophile :

Un nucléophile est une entité chimique chargée négativement ou neutre, susceptible de réagir par l'intermédiaire d'un doublet libre ou d'une double liaison.

Exemple : les alcools, les hydrures et les carbanions.

Un électrophile est une entité capable d'accepter un doublet électronique. Elle est donc déficiente en électron (existence de lacunes, d'une charge positive entière ou partielle provoquée par la présence d'un atome fortement électronégatif).

Exemple : les carbocations.

La présence d'un doublet d'électrons dans un nucléophile lui permet également de réagir plus ou moins facilement avec un proton. Un nucléophile présente donc toujours un caractère basique.

Mais nucléophilie et basicité ne vont pas toujours dans le même sens : un bon nucléophile n'est pas forcément une base forte.

La nucléophilie est définie en terme de cinétique, non en équilibre thermodynamique comme la basicité.

Un bon nucléophile est celui qui se lie rapidement à un grand nombre de site positif.

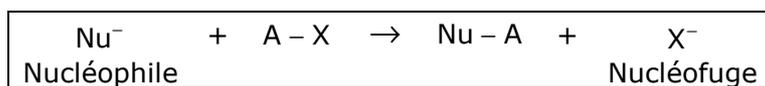
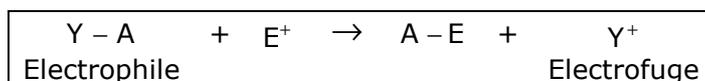
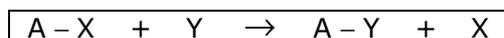
Une bonne base est celle qui se lie aussi au proton H^+ mais on lui donne tout le temps nécessaire pour réaliser l'équilibre.

V – Les grandes classes de réaction :

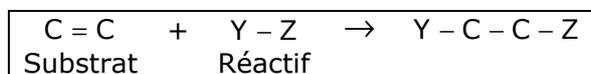
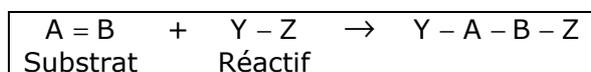
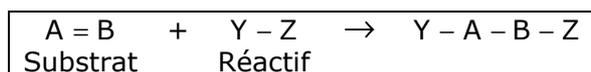
Les réactions chimiques peuvent être presque toutes répertoriés dans l'une des 5 catégories suivantes.

1) Réaction de substitution :

On remplace un atome ou groupe d'atomes du substrat par un atome ou groupe d'atomes du réactif.

a) Substitution nucléophile S_n :b) Substitution électrophile S_e :c) Substitution radicalaire S_r :2) Réaction d'addition :

On fixe deux atomes ou groupes d'atomes sur le substrat. C'est une réaction caractéristique des liaisons doubles, triples et petits cycles.

a) Addition électrophile A_e :b) Addition nucléophile A_n :c) Addition radicalaire A_r (2 étapes) :d) Addition concertée A_c (1 étape) :3) Réaction d'élimination :

Le substrat perd certains de ses atomes : création d'une insaturation (double ou triple liaison) ou d'un cycle.

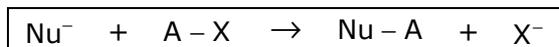
4) Transposition ou réarrangement :

On a migration d'un atome ou groupe d'atomes dans un substrat d'un atome vers un autre. Selon le nombre d'électrons transporté par le groupe migrant, on a transposition nucléophile (2 électrons), radicalaire (1 électron) ou électrophile (0 électron, rare).

5) Oxydation et réduction :**VI – Réactions de substitution et d'élimination :**1) Substitution nucléophile :

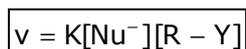
Il existe 2 mécanismes limites très caractéristiques définis à partir des cinétiques observées.

a) Mécanisme bimoléculaire Sn2 :



C'est un mécanisme en une seule étape : l'attaque du nucléophile est plus ou moins simultanée avec le départ du X⁻.

La réaction Sn2 est stéréospécifique : elle s'accompagne d'une inversion de configuration relative.



b) Mécanisme monomoléculaire :



C'est un mécanisme en deux étapes : la première consiste en la formation d'un carbocation, la seconde en la réaction du nucléophile avec le carbocation.

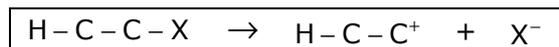
Plus le carbocation formé est stable, plus le mécanisme est probable. Les solvants protiques (avec hydrogène) favorisent la première étape en stabilisant le X⁻ libéré.

La réaction Sn1 n'est pas stéréospécifique : elle fournit à partir d'une substance active un mélange racémique, donc inactif. Le carbocation qui se forme est plan et peut être attaqué indifféremment sur une face ou l'autre.

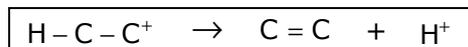
2) Elimination :

a) Mécanisme E1 :

Formation du cation :



Départ du proton :



b) Mécanisme E2 :

On a une trans-élimination : les 2 liaisons qui se rompent sont coplanaires et anti-parallèles.