

Chapitre I

Bases de la réactivité en chimie organique

Prérequis : Formules de Lewis, VSEPR, Mésonérie, Interactions intermoléculaires, Mécanisme réactionnel et profil d'énergie potentielle en cinétique microscopique, Acidobasicité en solution aqueuse.

Table des matières

Introduction : un peu d'histoire.....	2
I. Réactions en chimie organique.....	3
I.1. Solvants.....	3
I.1.a. Rôles du solvant.....	3
I.1.b. Types de solvant.....	4
I.2. Réactants.....	5
I.2.a. Oxydants et réducteurs.....	6
I.2.b. Acides et bases au sens de Brønsted – Lowry.....	6
I.2.c. Nucléophiles et électrophiles.....	9
I.2.d. Radicaux.....	11
I.3. Familles de réactions.....	12
I.4. Mécanisme réactionnel.....	14
I.4.a. Écriture de mécanisme – Formalisme des flèches courbes.....	14
I.4.b. Mécanisme d'une réaction élémentaire.....	15
I.4.c. Profil réactionnel.....	17
I.5. Sélectivité.....	20
I.5.a. Chimiosélectivité.....	20
I.5.b. Régiosélectivité.....	20
I.5.c. Stéréosélectivité.....	21
I.5.d. Stéréospécificité.....	21
II. Effets électroniques.....	23
II.1. Définition d'un effet électronique.....	23
II.2. Effet inductif.....	24
II.3. Effet mésomère.....	26
II.4. Compétition entre effet inductif et effet mésomère.....	28
III. Conséquences des effets électroniques.....	29
III.1. Stabilisation et déstabilisation d'une charge.....	29
III.2. Stabilité relative des intermédiaires réactionnels ioniques.....	29
III.2.a. Carbocation.....	29
III.2.b. Carbanion.....	31
III.3. Propriétés acido-basiques.....	32
III.4. Propriétés électrophiles et nucléophiles.....	35
III.4.a. Électrophilie comparée.....	35
III.4.b. Nucléophilie comparée.....	36
III.4.c. Position des sites réactifs.....	37
Conclusion.....	37
Vidéos.....	38
ANNEXE : Polarisabilité d'un atome.....	39

Préambule

Bienvenue dans ce premier chapitre de réactivité en chimie organique. C'est sans aucun doute le plus important de tous, car les notions développées dans ce chapitre seront réutilisées dans toute la suite du programme. Il est donc important de bien vous approprier ces notions avant de passer à la suite, et de revenir consulter certaines sections de ce chapitre lorsque cela est nécessaire.

Les outils développés ici devront vous permettre de ne pas vous enfoncer dans les sables mouvants du par cœur, mais au contraire de vous donner les éléments de base permettant de raisonner plus aisément sur la plupart des réactions de la chimie organique. Si après avoir étudié ce chapitre et les exercices qui vont avec, vous avez l'impression de devoir tout apprendre par cœur, c'est que j'aurai échoué dans l'entreprise de vous transmettre les notions fondamentales de la chimie organique !

Avant de vous plonger dans le cours, il est important de bien vous approprier le code couleur présentée dans la légende ci-dessous.

Légende

Les encadrés en couleur permettront de faciliter la lecture du document et d'identifier clairement les notions qui sont à retenir, les exemples qui servent à illustrer ces notions, les exercices d'application et enfin les notions complémentaires.

- les encadrés oranges présentent des schémas importants que vous devez savoir reproduire, définitions que vous devez savoir énoncer. Vous devez être capables de restituer rapidement toute information donnée dans ces encadrés.
- les encadrés violets présentent des exercices d'application.
- les encadrés bleus présentent des exemples pour illustrer le cours.
- les encadrés verts donnent des détails et informations théoriques.

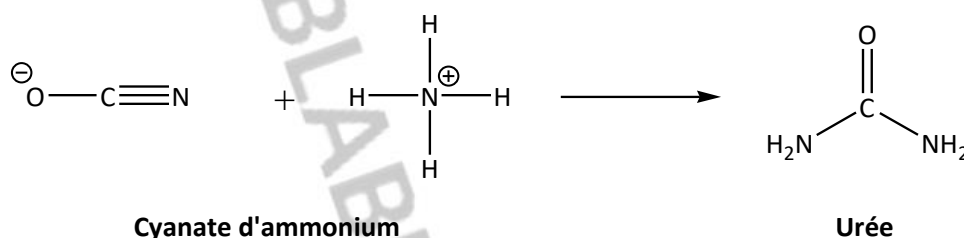
Vidéos

Il est à noter que les parties II et III du cours sont également présentées en vidéo (voir QR codes et liens hypertextes en fin du document). Si vous préférez les explications orales, vous pouvez directement visionner ces vidéos pour ces deux parties et utiliser le document comme un complément.

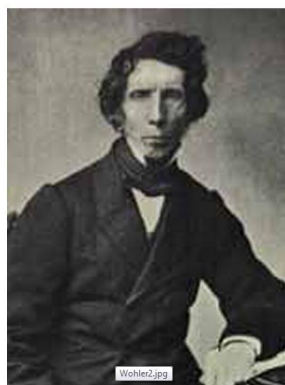
Introduction : un peu d'histoire

Avant le début du XIX^{ème} siècle, il semblait impossible de synthétiser en laboratoire des substances organiques à partir de substances minérales. Précisons qu'à l'époque, on considérait comme organique toute substance issue du monde vivant et possédant au moins un atome de carbone, les autres étant considérées comme minérales. Les chimistes pensaient que l'intervention d'une « force vitale » propre aux organismes vivants était nécessaire former des molécules organiques. Jusqu'alors la chimie était avant tout une science de l'analyse et non de synthèse.

En 1828, le chimiste Friedrich Wöhler parvient à réaliser au laboratoire la synthèse de l'urée, une molécule présente dans l'urine, considérée comme une molécule organique car issue d'organismes vivants, à partir d'une solution de cyanate d'ammonium qui est un réactif minéral. Il montre ainsi qu'il n'est pas nécessaire d'invoquer la « force vitale » pour élaborer un composé organique.



Un peu plus tard, Marcellin Berthelot met définitivement fin au vitalisme (théorie de la force vitale) en synthétisant un grand nombre de composés organiques tels que le méthanol, l'éthanol, l'éthylène, l'acétylène ...



Friedrich Wöhler

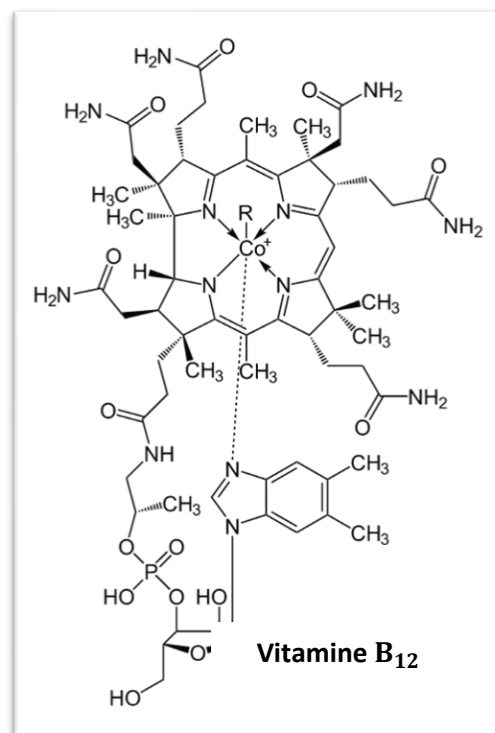


Marcellin Berthelot

C'est ainsi qu'au XIX^{ème} siècle, la chimie se développe véritablement comme une science créatrice. L'ère de la synthèse organique est ouverte !

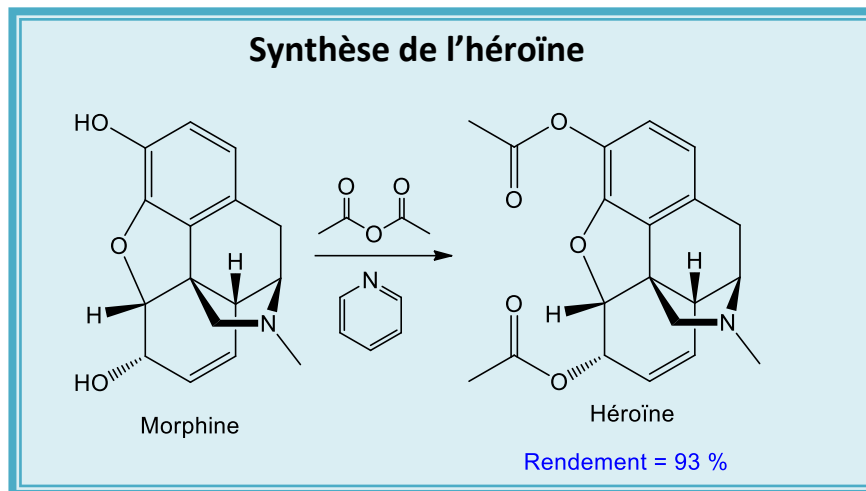
Des progrès gigantesques ont ensuite été réalisés avec la synthèse de molécules de plus en plus complexes, comme la fameuse vitamine B₁₂ (elle existe sous neuf formes selon la structure du groupement R). La synthèse de cette molécule est un véritable challenge car elle nécessite de former tous les carbones asymétriques avec la bonne configuration. Un vrai chef d'œuvre de la synthèse organique !

Afin de vous préparer à l'apprentissage de la synthèse organique, ce chapitre propose une introduction à la réactivité des molécules en chimie organique, élément indispensable à la compréhension des réactions susceptibles de se produire et de leur déroulement au niveau microscopique. La réflexion découlant de cette étude permet au chimiste de déterminer des caractéristiques expérimentales nécessaires à la synthèse des produits.



I. Réactions en chimie organique

Une transformation chimique permet la formation d'un ou plusieurs **produits** par réaction entre molécules appelées **réactants**. Une transformation chimique comme la synthèse de l'héroïne à partir de la morphine peut être modélisée par une équation de réaction.



L'équation de la réaction traduit le **bilan macroscopique** de la transformation chimique, mais ne donne aucune information sur le **déroulement microscopique** de celle-ci, qui sera décrit *via* une **succession d'actes élémentaires** appelée **mécanisme réactionnel**.

Le cours qui suit permettra de mieux saisir le rôle de chaque composé intervenant dans une équation de réaction telle que celle présentée plus haut.

I.1. Solvants

Un solvant est un liquide qui a la propriété de **dissoudre et de diluer d'autres substances, appelées solutés**, sans les modifier chimiquement (la plupart du temps) et sans se modifier lui-même (sauf cas particuliers).

I.1.a. Rôles du solvant

Dans une **synthèse organique**, le **choix du solvant joue un rôle important dans le déroulement de la réaction, du traitement et de la purification**. Il faut donc être capable de choisir un solvant adéquat.

En premier lieu, un « **bon solvant** » doit **solubiliser les réactants afin de les mettre en contact**, condition indispensable pour mener à bien la transformation chimique. Généralement, **le solvant est utilisé en large excès par rapport aux réactants**.

La **solubilité** d'un composé dans un solvant dépend de nombreux facteurs. Pour que la solubilisation d'un soluté dans un solvant soit énergétiquement favorable, il faut rompre des interactions intermoléculaires (Van der Waals et liaisons hydrogène éventuelles) entre des molécules de solvant afin que ces dernières forment des interactions intermoléculaires avec le soluté. L'ensemble du processus doit être énergétiquement favorable pour qu'il y ait solubilisation du soluté.

De manière générale, **un composé est soluble dans un solvant si l'interaction soluté – solvant est au moins aussi forte que l'interaction solvant – solvant**.

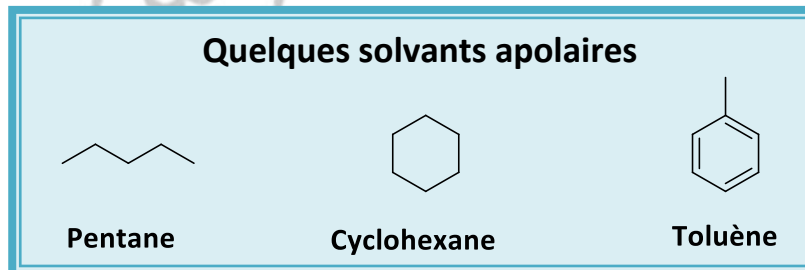
En outre, le solvant doit également :

- permettre la séparation du(des) produit(s) et des impuretés à l'issue de la réaction ;
- ne pas avoir une température d'ébullition trop élevée s'il doit être éliminé par vaporisation ;
- favoriser le mécanisme réactionnel dans certains cas (cela sera étudié dans des chapitres ultérieurs).

I.1.b. Types de solvant

On distingue donc trois grands types de solvant : **polaires protiques**, **polaires aprotiques** et **apolaires**.

Un **solvant apolaire** possède un moment dipolaire permanent nul : $\vec{\mu} = \vec{0}$.



Un **solvant polaire** possède un moment dipolaire permanent non nul : $\vec{\mu} \neq \vec{0}$; on le caractérise également par son pouvoir dispersant (capacité à séparer des ions de charges opposées), lié à la valeur de sa permittivité relative ϵ_r .

Selon la possibilité d'établir des liaisons hydrogène en tant que corps pur, un solvant polaire peut être protique ou aprotique.

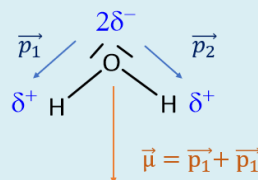
Un **solvant protique** présente un atome d'hydrogène pouvant être engagé dans une **liaison hydrogène** (donc porté par un atome très électronégatif : N, O, F) avec des espèces dissoutes possédant un doublet non liant.

Un solvant apolaire, généralement constitué de carbone et d'hydrogène, est nécessairement aprotique car il ne possède pas d'atome pouvant établir de liaisons hydrogène.

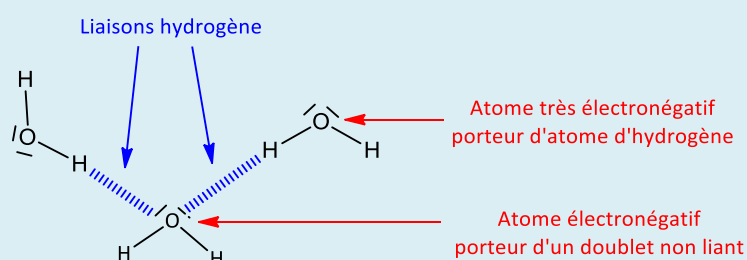
L'eau, les alcools, les acides carboxyliques et les amines sont protiques.

L'eau est un solvant polaire protique

En raison de sa géométrie coudée et de ses liaisons O-H polarisées, l'eau possède un **moment dipolaire permanent**.



Par ailleurs, ces liaisons OH, confèrent à l'eau un caractère **protique**.



Un solvant protique est forcément polaire mais la réciproque est fautive.

Notons que l'eau ne solubilise pas la plupart des composés organiques, c'est pourquoi c'est un solvant très peu utilisé en chimie organique.

Quelques solvants courants sont indiqués ci-après.

Solvants apolaires	Solvants polaires aprotiques	Solvants polaires protiques
- Tétrachlorométhane CCl ₄ - Hydrocarbures (cyclohexane, éther de pétrole, toluène...)	- Éthoxyéthane CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃ - Tétrahydrofurane (THF) - Dichlorométhane CH ₂ Cl ₂ - Propanone CH ₃ COCH ₃ - Diméthylsulfoxyde CH ₃ SOCH ₃ (DMSO) - Diméthylformamide (CH ₃) ₂ NCHO (DMF) - Acétonitrile CH ₃ CN - Triéthylamine Et ₃ N - Pyridine C ₅ H ₅ N	- Eau H ₂ O - Alcools ROH - Acides carboxyliques RCOOH

I.2. Réactants

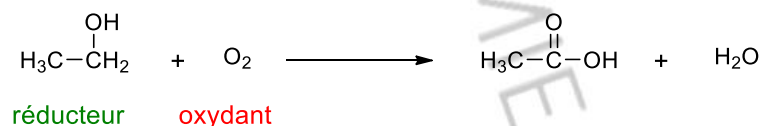
La réaction entre deux réactants s'accompagne toujours d'un transfert d'électron et / ou de proton, on a donc toujours un **réactant donneur** (acide, réducteur, nucléophile) et un **réactant accepteur** (base, oxydant, électrophile). Pour comprendre la nature de la réaction entre deux réactants, identifier le type de **couple donneur / accepteur** (acido-basique, oxydant-réducteur, nucléophile-électrophile) vous facilitera grandement la tâche.

Pour faire simple :

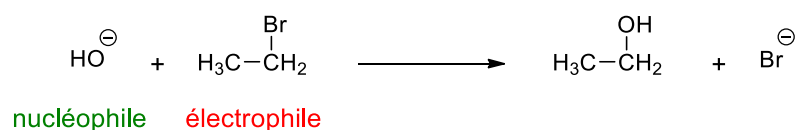
- une réaction entre un acide et une base se traduit par un **transfert de proton** ;

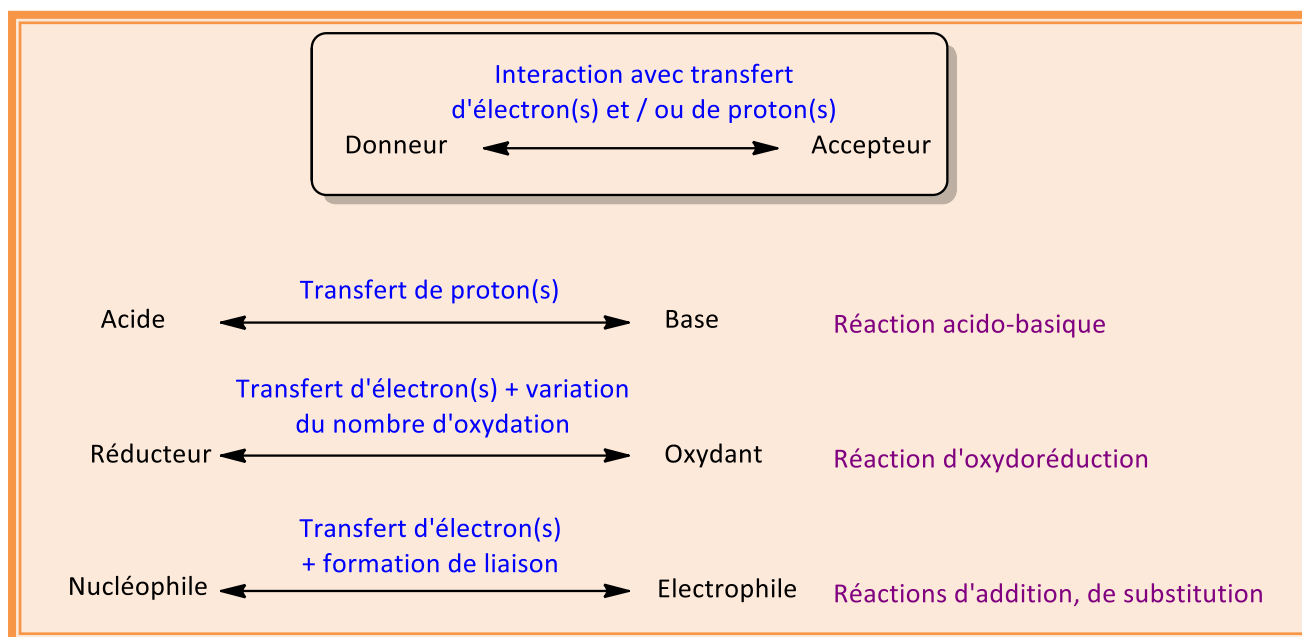


- une réaction entre un réducteur et un oxydant se traduit par un **transfert d'électrons avec variation du nombre d'oxydation** des entités impliquées (la notion de nombre d'oxydation sera développée en détail dans un chapitre dédié) ;



- une réaction entre un nucléophile et un électrophile se traduit par un **transfert d'électrons avec formation d'au moins une liaison covalente**.





Au sein d'une réaction complexe, ces différents types de réorganisation peuvent intervenir successivement, mais ne brûlons pas les étapes. Cela sera illustré au fur et à mesure des différents chapitres.

I.2.a. Oxydants et réducteurs

Rappelons la définition d'un réducteur et d'un oxydant.

- Un réducteur est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.
- Un oxydant est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs électrons(s).

Une **réaction d'oxydoréduction** est une **réaction de transfert d'électron(s)**, les électrons étant transférés du réducteur (donneur d'électrons) vers l'oxydant (accepteur d'électrons). Elle s'accompagne donc de la variation du **nombre d'oxydations** de plusieurs éléments chimiques. Ces réactions seront détaillées dans un chapitre dédié.



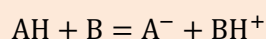
I.2.b. Acides et bases au sens de Brönsted - Lowry

On rappelle ici les définitions proposées simultanément par les chimistes Brönsted et Lowry en 1921.

- Un acide est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs protons.
- Une base est une espèce susceptible de capter un ou plusieurs protons.

Réaction acidobasique

Une **réaction acido-basique au sens de Brönsted - Lowry** est une réaction de **transfert de proton(s)**, le(s) proton(s) étant transféré(s) de l'acide AH (donneur de proton(s)) vers la base B (accepteur de proton(s)) :



La force d'un acide (ou d'une base) est mesurée par la constante thermodynamique d'acidité notée K_A (ou K_B). Il en découle que **les notions d'acidité et de basicité sont de nature thermodynamique**.

Ci-après sont présentés les ordres de grandeur des pK_A des principaux couples acide / base rencontrés en chimie organique.

Acide / Base	AH / A ⁻	pK _A à 25 °C
Alcane / Carbanion	RH / R ⁻	40 – 50
Amine / Amidure	RNH ₂ / RNH ⁻	35
Dihydrogène / Hydrure	H ₂ / H ⁻	35
Alcyne vrai / Alcynure	R – C ≡ C – H / R – C ≡ C ⁻	25
Cétone / Enolate	RCOCH ₃ / RCOCH ₂ ⁻	18 – 20
Alcool / Alcoolate	ROH / RO ⁻	16 – 18
Eau / Hydroxyde	H ₂ O / HO ⁻	14
Phénol / Phénolate	PhOH / PhO ⁻	10
Ammonium / Amine	RNH ₃ ⁺ / RNH ₂	10
Acide carboxylique / carboxylate	RCOOH / RCOO ⁻	4 – 5
Acide fluorhydrique / Fluorure	HF / F ⁻	3,2
Acide chlorhydrique / Chlorure	HCl / Cl ⁻	- 7
Acide bromhydrique / Bromure	HBr / Br ⁻	- 9
Acide iodhydrique / Iodure	HI / I ⁻	- 10
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄ /HSO ₄ ⁻	- 3,0
	HSO ₄ ⁻ /SO ₄ ²⁻	1,9

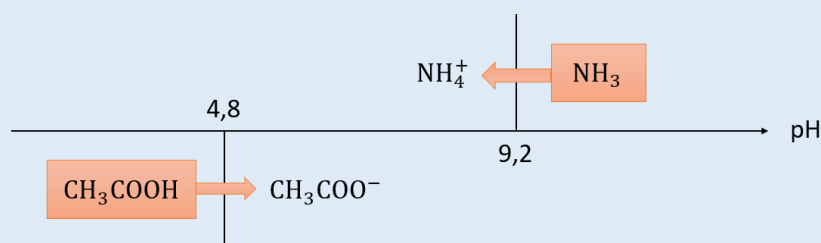
Les réactions acido-basiques apparaîtront dans de très nombreux mécanismes. Il est donc indispensable, connaissant les pK_A, de savoir déterminer rapidement si une réaction acidobasique est spontanée (favorable) ou non. Pour faire cela, je vous propose d'utiliser un simple diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH.

Comment savoir si une réaction acidobasique est spontanée ?

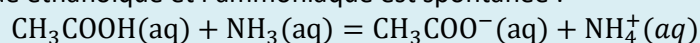
Considérons deux couples acido-basiques :

- Acide éthanoïque CH₃COOH / ion éthanoate CH₃COO⁻ de pK_A = 4,8
- Ion ammonium NH₄⁺ / ammoniaque NH₃ de pK_A = 9,2

Sur le diagramme de prédominance, deux espèces qui ont des domaines de prédominance disjoints réagissent spontanément.



Ainsi la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniaque est spontanée :



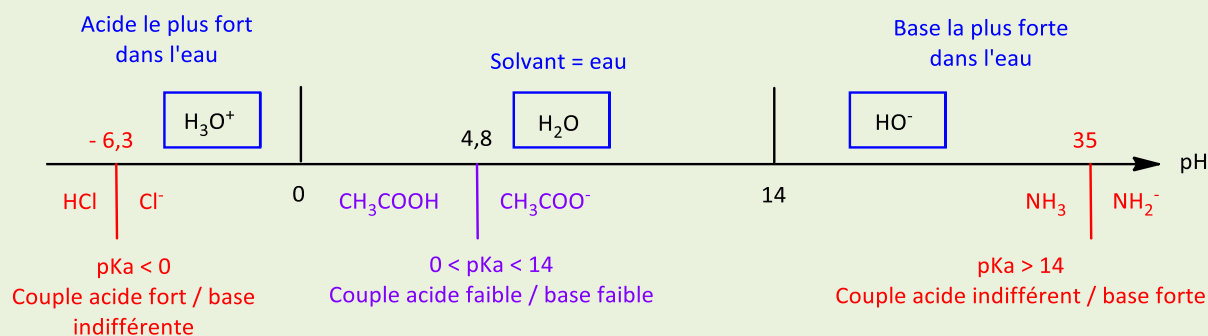
On peut montrer aisément que la constante d'équilibre vaut : $K^\circ = 10^{9,2-4,8} = 10^{4,4}$

À l'inverse, l'ion éthanoate et l'ion ammonium ayant des domaines de prédominance communs, la réaction entre eux (réaction inverse de la précédente) n'est pas favorable. La constante d'équilibre vaut : $K^\circ = 10^{-4,4}$

Importance du choix du solvant lors de l'utilisation d'acides et de bases

Dans l'eau, toute base plus forte que l'ion hydroxyde réagit avec l'eau pour former l'ion hydroxyde. On parle de nivellement par l'eau (car ce sont les couples acidobasiques du solvant eau qui imposent cette limite de force des acides et des bases).

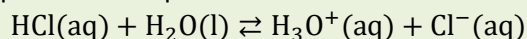
On peut visualiser cela à l'aide d'un diagramme de prédominance.



Par exemple, l'ion amidure NH_2^- ($pK_A \sim 35$) et l'eau possèdent des domaines de prédominance disjoints donc ils réagissent selon la réaction acido-basique $NH_2^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + HO^-(aq)$ ($K^0 \sim 10^{35-14} = 10^{21}$). On a donc formé l'ion hydroxyde HO^- . On aurait aussi bien pu mettre directement de l'hydroxyde de sodium !

En conclusion, en milieux aqueux, on perd tout l'intérêt d'utiliser une base plus forte que l'ion hydroxyde. De plus rappelons qu'en chimie organique, l'eau est le plus souvent un mauvais solvant car il ne solubilise pas la majorité des composés organiques.

De même, l'acide chlorhydrique et l'eau possèdent des domaines de prédominance disjoints, ils réagissent pour former des ions oxonium selon l'équation chimique :



Il va de même pour tout autre acide fort.

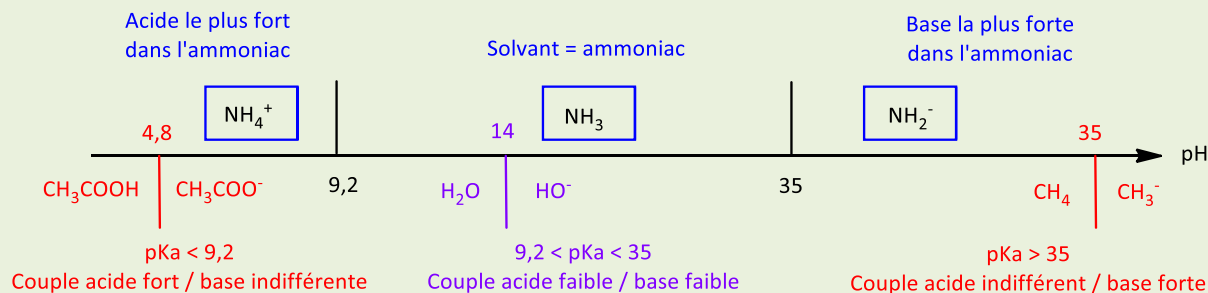
Ainsi, nous retiendrons que dans l'eau :

- tout acide fort ($pK_a < 0$) se comporte comme H_3O^+ .
- toute base forte ($pK_a > 14$) se comporte comme HO^-

Comment faire alors pour utiliser des bases plus fortes que HO^- et des acides plus forts que H_3O^+ ?

Le domaine des « pK_A utilisables » dans un solvant est limité par le pK_A de l'acide le plus fort et le pK_A de la base la plus forte dans ce solvant. Pour s'en affranchir, changeons de solvant !

Considérons par exemple le solvant ammoniac (rarement utilisé et nécessitant des conditions particulières).



Des bases très fortes dans l'eau (comme l'ion amidure NH_2^-) trouvent tout leur intérêt dans l'ammoniac, mais aussi dans d'autres solvants organiques tels que les éthers-oxyde, le DMSO, etc ...

De même, pour utiliser des acides très forts, nous pourrions choisir un solvant organique approprié.

Ainsi, on comprend que les notions de force d'acide ou de base sont relatives au solvant.

I.2.c. Nucléophiles et électrophiles

Les notions de nucléophilie et d'électrophilie sont très importantes en chimie organique, notamment car ce sont elles qui vont nous permettre d'appréhender la création de liaisons, et plus particulièrement les liaisons carbone-carbone nécessaire à la synthèse de molécules organiques.

Nucléophile et électrophile

Un **nucléophile** (« qui aime les noyaux ») est une espèce **riche en électrons** et réactive vis-à-vis des sites pauvres en électrons aussi appelés sites électrophiles.

Un **électrophile** (« qui aime les électrons ») est une espèce **pauvre en électrons** et réactive vis-à-vis des sites riches en électrons aussi appelés sites nucléophiles.

Les **sites électrophiles** (pauvres en électrons) et les **sites nucléophiles** (riches en électrons) peuvent être mis en évidence en repérant les charges partielles portées par les différents atomes. L'existence de ces charges partielles peut provenir :

- de la polarisation d'une liaison ;
- de la polarisabilité
- d'une liaison ;
- du déplacement formel des électrons par délocalisation (effet mésomère).

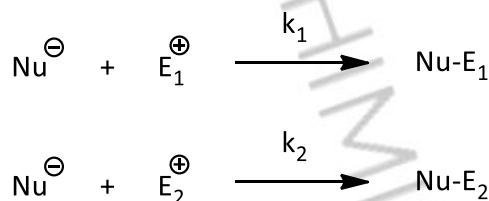
Site nucléophile et site électrophile

Du point de vue de la réactivité, un atome porteur :

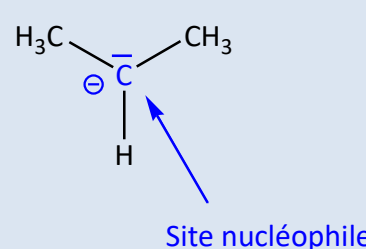
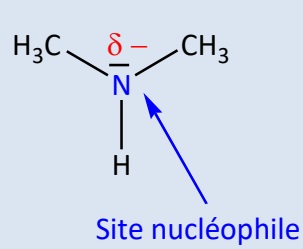
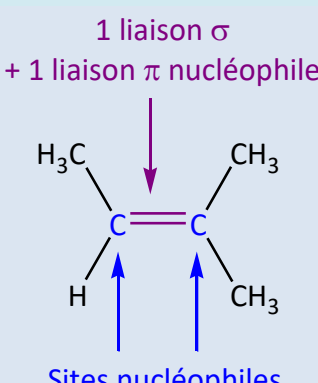
- d'une **charge partielle positive** est un potentiel **site électrophile**.
- d'une **charge partielle négative** est un potentiel **site nucléophile**.

La force d'un nucléophile (ou d'un électrophile) est mesurée par une constante de vitesse de réaction avec un électrophile (respectivement un nucléophile). Il en découle que **les notions de nucléophilie et d'électrophilie sont de nature cinétique**.

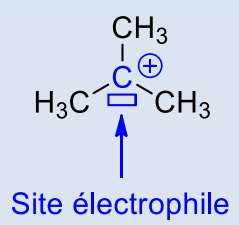
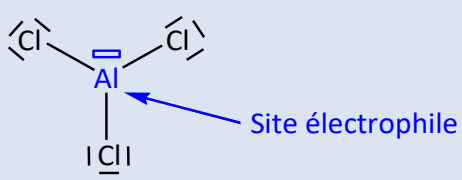
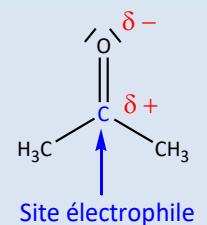
Ainsi, comparer la force de deux électrophiles notés E₁ et E₂ revient à déterminer quel électrophile réagit le plus rapidement avec un même nucléophile.



Trois types de nucléophiles

Anions	Molécules neutres avec atome porteur d'une charge partielle négative et d'un doublet non liant	Molécules neutres polarisables et riches en électrons (présence de liaison π)
		
<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Ions hydroxyde et alcoolate RO^- - Ions amidure RNH^-, ions azoture N_3^- - Ions thiolate RS^- - Ions halogénures F^-, Cl^-, Br^-, I^- - Carbanions R_3C^-, cyanures CN^- 	<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Alcools ROH - Amines RNH_2 - Thiols RSH - Phosphines PR_3 	<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Alcènes - Alcyne - Dérivés aromatiques

Trois types d'électrophiles

Cations	Molécules neutres possédant au moins une lacune électronique (acides de Lewis)	Molécules neutres polarisables et avides d'électrons
		
<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Carbocations R_3C^+ - Ion nitronium NO_2^+ - Ion oxonium H_3O^+ (ou H^+) 	<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Borane BH_3 - Trichlorure d'aluminium AlCl_3 - Chlorure de zinc ZnCl_2 - Chlorure de magnésium MgCl_2 	<p><u>Autres exemples :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Dihalogènes Cl_2, Br_2, I_2 - Halogénoalcanes RCl, RBr, RI - Composés à liaison $\text{C}=\text{O}$ (cétones, aldéhydes, chlorures d'acyle, esters, anhydrides d'acide ...)

Influence de quelques facteurs sur la nucléophilie

Les nucléophiles présentés plus haut seront rencontrés dans des réactions très diverses au cours des chapitres suivants. Dans certains cas, il est important de savoir comparer rapidement la force relative de deux nucléophiles.

Facteurs influençant la nucléophilie

Nous retiendrons qu'un site nucléophile est d'autant plus réactif qu'il est :

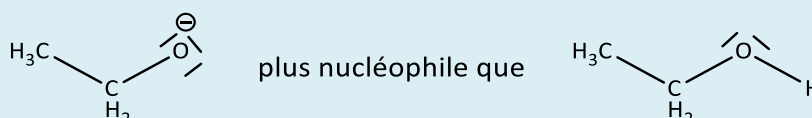
- **enrichi électroniquement**, c'est-à-dire que sa densité électronique est importante ;
- **bon donneur électronique**, c'est-à-dire que sa polarisabilité effective est grande ;
- **accessible**, c'est-à-dire que son encombrement stérique et sa solvation sont faibles.

Illustrons cela sur des exemples.

Nucléophilie comparée

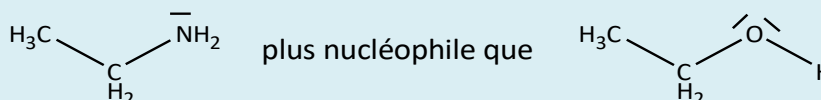
Influence de la charge

La présence d'une charge négative augmente le pouvoir nucléophile donc



Influence de la polarisabilité

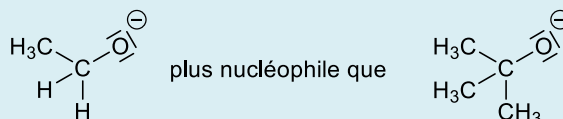
L'azote étant plus volumineux que l'oxygène, il est plus polarisable. Une plus grande polarisabilité conférant une plus forte nucléophilie, on en conclut que



Dans la classification périodique, la polarisabilité augmente de droite à gauche et de haut en bas. Il en va donc de même pour le pouvoir nucléophile.

Influence de la gêne stérique

L'ion *tertiobutanolate* étant très encombré, c'est un mauvais nucléophile. Ainsi, l'ion *éthanolate* est meilleur nucléophile que l'ion *tertiobutanolate*.



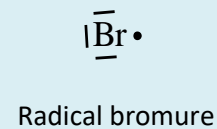
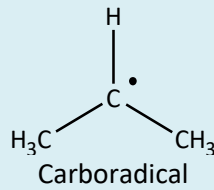
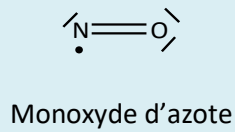
Les alcoolates étant par ailleurs des bonnes bases, l'ion *tertiobutanolate* est un bon exemple de base forte encombrée et non nucléophile. Nous verrons dans le chapitre suivant que cela présente un grand intérêt.

I.2.d. Radicaux

Un radical est une espèce possédant un ou plusieurs électrons non appariés (ou célibataires).

Les radicaux sont des espèces généralement très instables (exemple d'exception : monoxyde d'azote), qui ne sont rencontrées que dans certaines réactions étudiées dans les chapitres ultérieurs.

Quelques radicaux



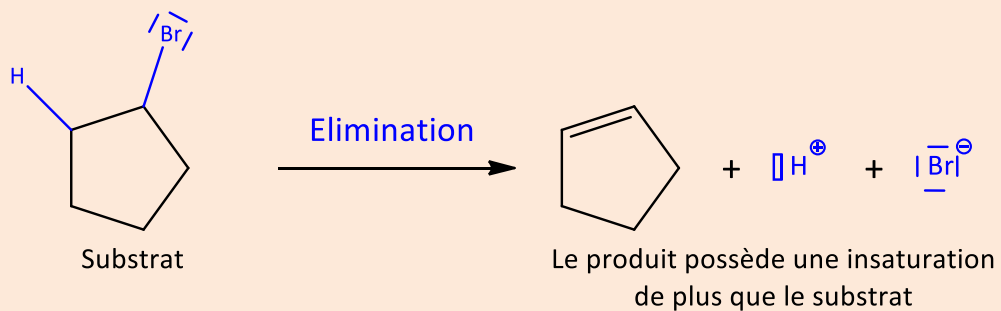
Dans le cadre du programme, le cas des radicaux ne sera pas davantage développé.

I.3. Familles de réactions

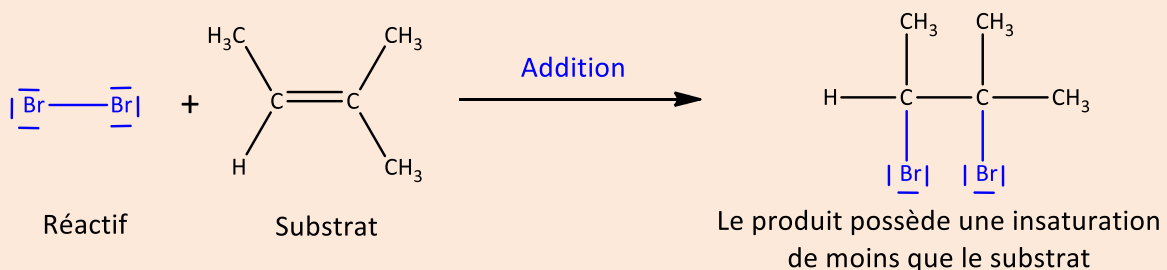
Trois grandes familles de réactions très fréquemment rencontrées en chimie organique sont les réactions d'addition, de substitution et d'élimination.

Trois grandes familles de réaction

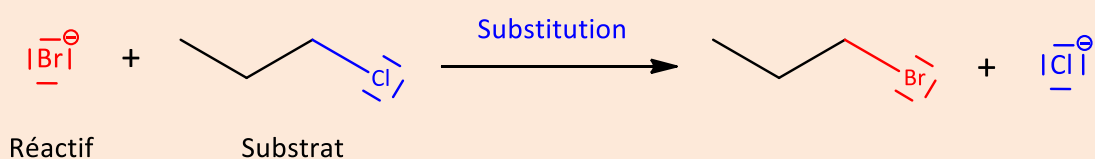
Réaction d'élimination = Départ d'un ou plusieurs groupements du substrat



Réaction d'addition = Addition d'un réactif sur une liaison multiple du substrat



Réaction de substitution = Remplacement d'un atome ou groupe d'atomes par un réactif

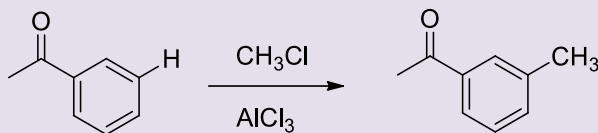


Dans chacune de ces familles de réaction, on distingue de nombreux sous-types de réaction (par exemple pour les additions, il existe des additions nucléophiles, électrophiles, radicalaires, cycloadditions ...). Cette distinction sera vue plus tard.

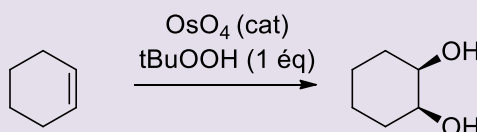
Exercice d'application

Pour chacune de ces réactions, indiquer s'il s'agit d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution.

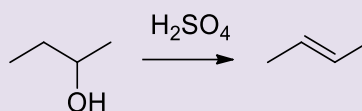
Réaction 1



Réaction 2



Réaction 3



Correction

Pour chacune de ces réactions, analyser les modifications qui s'opèrent sur le substrat suffit.

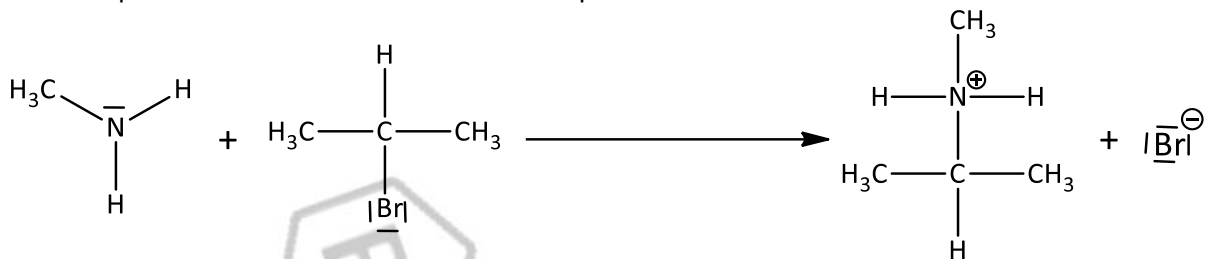
La réaction 1 s'accompagne du remplacement de H par un groupement méthyle CH_3 , c'est une **substitution**.

La réaction 2 s'accompagne de l'ajout de deux groupements hydroxy OH et de la perte d'une insaturation (double liaison) sur le substrat, c'est une **addition**.

La réaction 3 s'accompagne du départ de deux groupements (H et OH) et de l'apparition d'une insaturation (double liaison), c'est une **élimination**.

I.4. Mécanisme réactionnel

Considérons l'équation de réaction de substitution ci-après.



Une telle équation permet d'expliciter le **bilan macroscopique** de la transformation chimique. Néanmoins, elle n'indique en aucun cas le **déroulement microscopique** (combien d'étapes ? lesquelles ?...), qui ne peut être décrit qu'à l'aide d'un **mécanisme réactionnel** (souvent élaboré au moyen d'une étude cinétique).

I.4.a. Écriture de mécanisme – Formalisme des flèches courbes

Pour traduire les **déplacements électroniques** mis en jeu au cours des différentes étapes élémentaires intervenant dans un mécanisme réactionnel, nous utilisons un formalisme faisant intervenir des **flèches courbes**.

Formalisme des flèches courbes

Dans l'écriture d'un mécanisme, toute flèche courbe traduit un déplacement électronique et matérialise ainsi la formation, la rupture ou le déplacement d'une liaison.



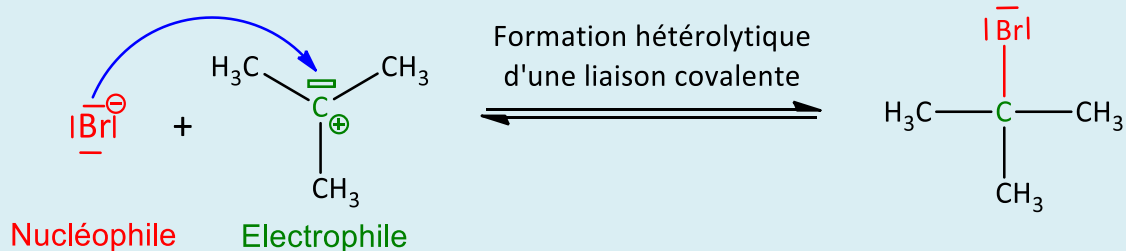
Flèche "à deux têtes" pour déplacer un doublet électronique

Attention : une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons

Dans le cas d'un mécanisme ionique, la **rupture** ou la **formation d'une liaison covalente est de nature hétérolytique**, c'est-à-dire que l'appariement ou le désappariement d'électrons est réalisé de manière dissymétrique.

Formation d'une liaison

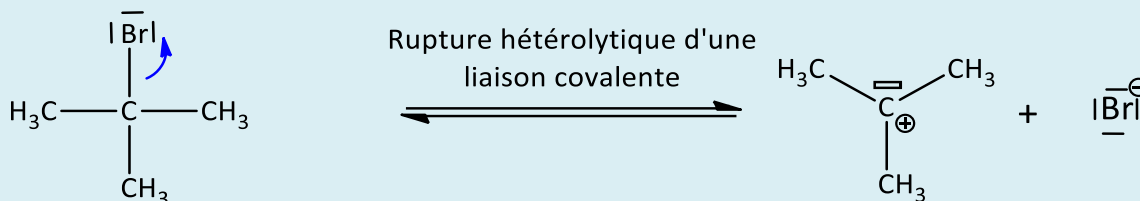
Dans cette réaction d'addition, la flèche courbe traduit la formation d'une liaison carbone-brome.



L'exemple suivant correspond simplement au sens opposé de la même réaction.

Rupture d'une liaison

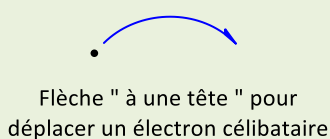
Dans cette réaction, la flèche courbe traduit la rupture d'une liaison carbone-brome.



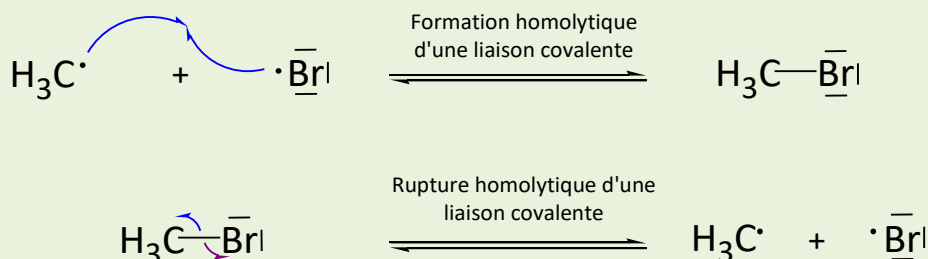
Ces deux exemples ne sont bien sûr pas exhaustifs.

Cas d'un mécanisme radicalaire

Dans l'écriture d'un mécanisme radicalaire, on utilise des demi-flèches car les électrons sont « déplacés » un à un.



La rupture ou la formation d'une liaison covalente est de nature homolytique, c'est-à-dire que l'appariement ou le désappariement d'électrons est réalisé de manière symétrique. Il faut noter que dans l'écriture d'un mécanisme radicalaire, les flèches se rencontrent à mi-chemin pour former une liaison.



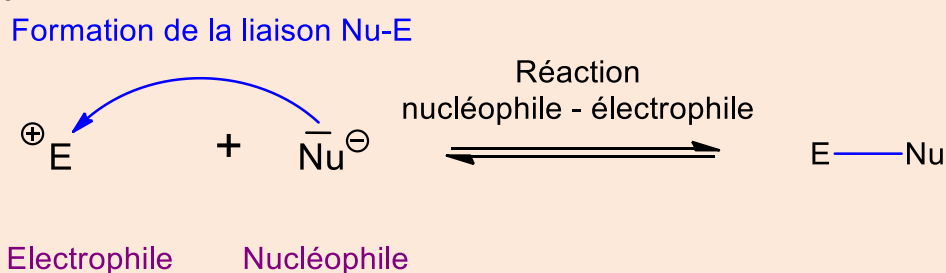
Dans le cadre du programme, les mécanismes radicalaires ne seront pas étudiés.

I.4.b. Mécanisme d'une réaction élémentaire

Une réaction élémentaire est une réaction pour laquelle le bilan macroscopique traduit une réalité microscopique, cette réaction se produit en une seule étape par « collision efficace » entre les réactifs.

Cas d'une réaction électrophile – nucléophile

Une flèche courbe part toujours d'un doublet du site nucléophile et pointe vers le site électrophile (donation d'électrons du nucléophile vers l'électrophile), matérialisant ainsi la formation d'une liaison covalente entre ces deux sites réactifs.

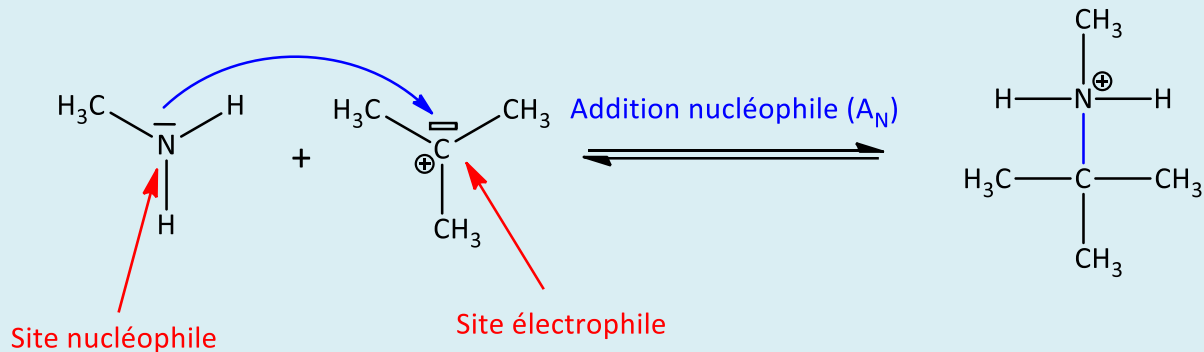


Selon le mécanisme considéré, d'autres flèches courbes seront nécessaires pour décrire complètement les transferts d'électron.

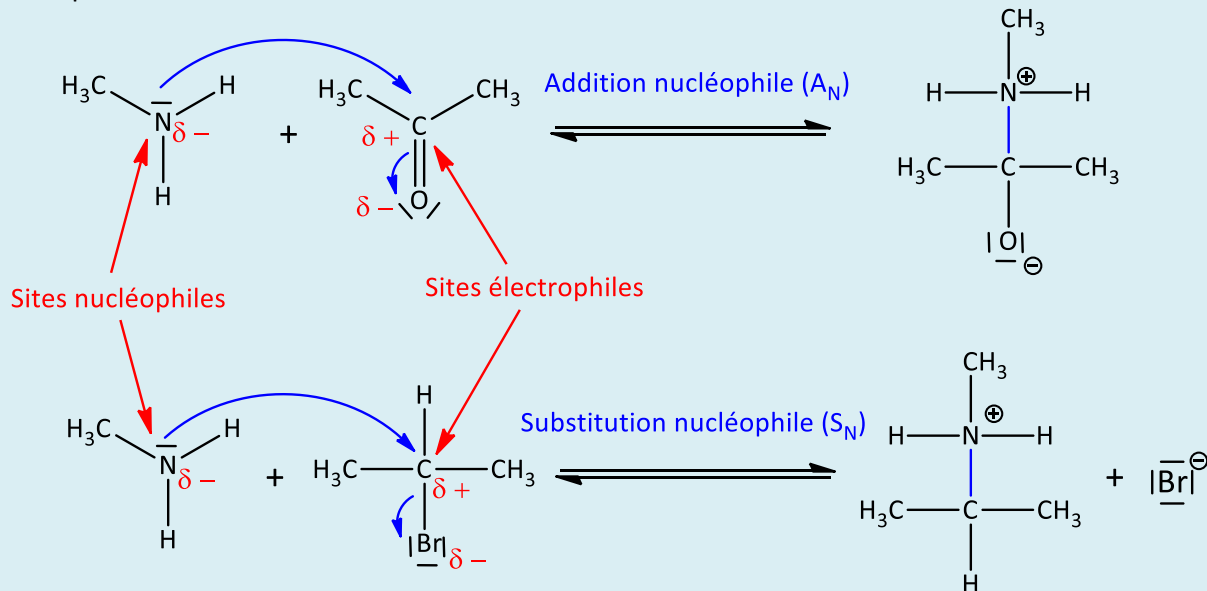
Quelques réactions nucléophile – électrophile

Dans chaque cas, le site nucléophile donneur d'électrons voit sa charge formelle augmentée d'une unité.

- Le carbone électrophile possède 6 électrons de valence et une lacune électronique, il peut donc accepter le doublet électronique du nucléophile sans rupture de liaison covalente. On représente un **mécanisme à une flèche courbe**.

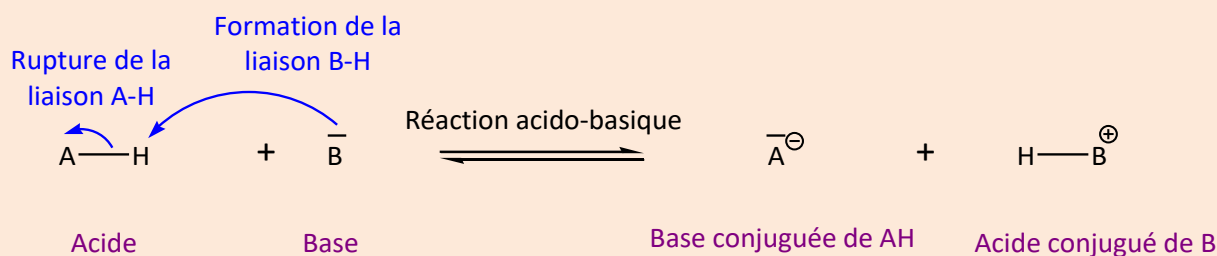


- Le carbone électrophile possède 8 électrons de valence (octet d'électrons). Un mécanisme à une flèche courbe est impossible car le carbone se retrouverait après cette étape avec 10 électrons de valence, ce qui est une infraction très grave à la règle de l'octet !! Il y a donc nécessairement rupture d'une liaison covalente lors de l'attaque d'un nucléophile, de sorte à ce que la règle de l'octet soit toujours respectée. On représente un **mécanisme à deux flèches courbes**.



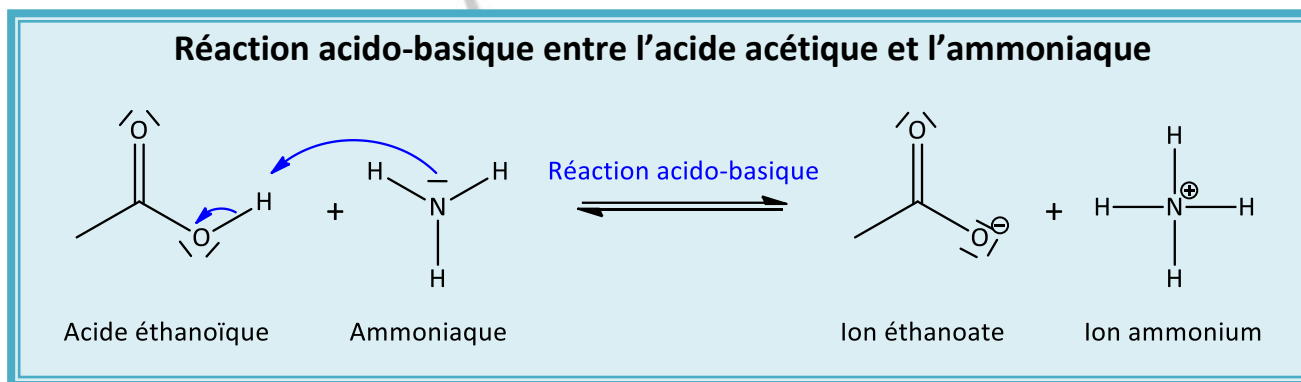
Cas d'une réaction acide – base

Il s'agit d'une réaction de transfert de proton de l'entité acide AH vers l'entité basique B, on aura donc toujours simultanément formation d'une liaison covalente entre la base et le proton et rupture de la liaison covalente A – H, ce qui correspond à un mécanisme à deux flèches courbes.



On retrouvera ce même mécanisme pour toute réaction acidobasique.

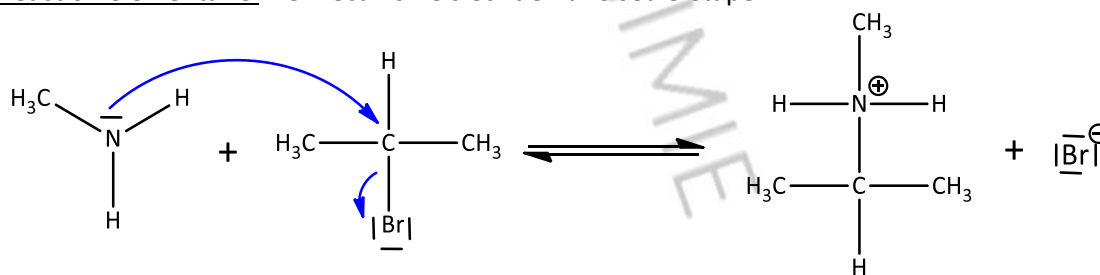
Illustrons cela sur l'exemple de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac.



I.4.c. Profil réactionnel

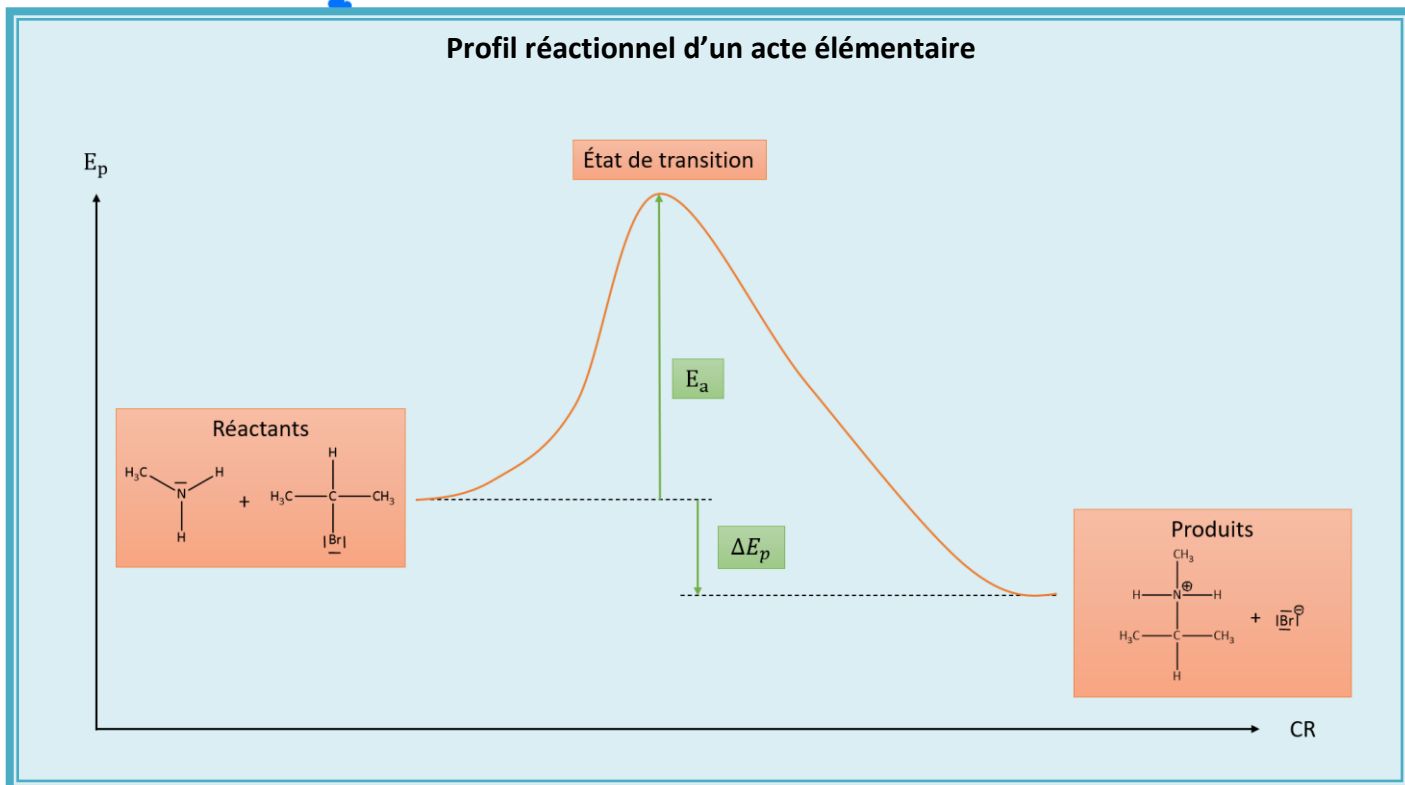
Un profil réactionnel représente l'état énergétique d'un système au cours d'une transformation chimique. Graphiquement, on représente l'énergie potentielle microscopique en fonction de la « coordonnée réactionnelle » (voir cours de cinétique microscopique pour plus de détails).

Cas d'une réaction élémentaire : Le mécanisme s'écrit en une seule étape.



Les réactions élémentaires, résultant d'une collision efficace entre réactants, sont les réactions les plus simples à décrire puisqu'elles ne font intervenir qu'une étape de mécanisme à laquelle est associée une « bosse » sur le profil réactionnel.

Profil réactionnel d'un acte élémentaire



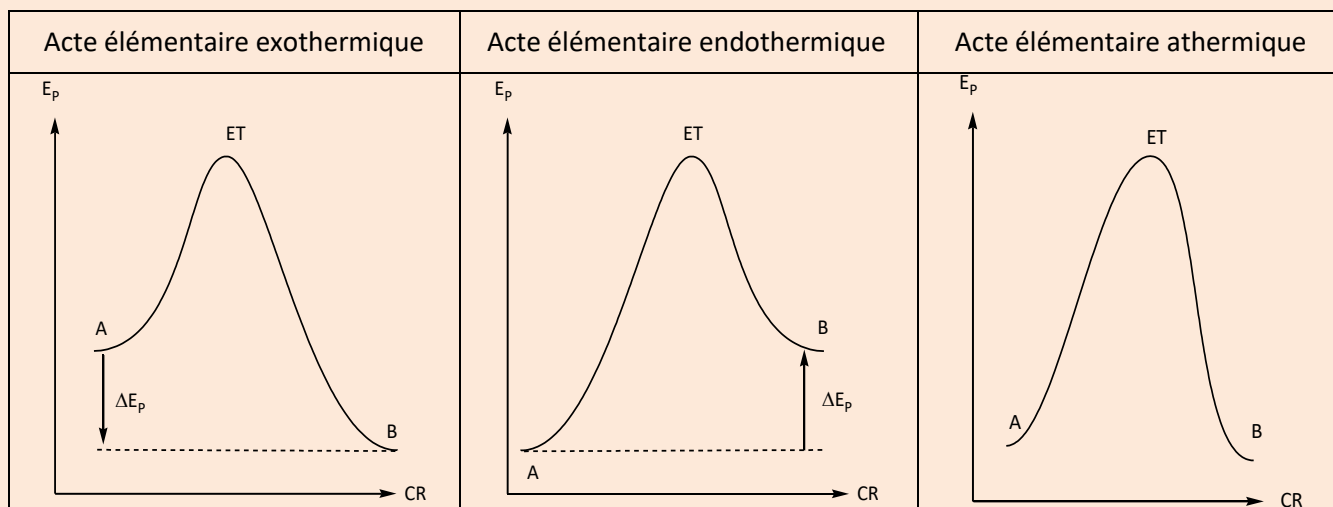
Pour un acte élémentaire :

- l'énergie d'activation est la différence d'énergie entre les réactants et l'état de transition, elle est toujours positive : $E_a > 0$
- la variation ΔE_p d'énergie potentielle microscopique est la différence d'énergie entre les réactants et les produits ; elle peut être positive ou négative.

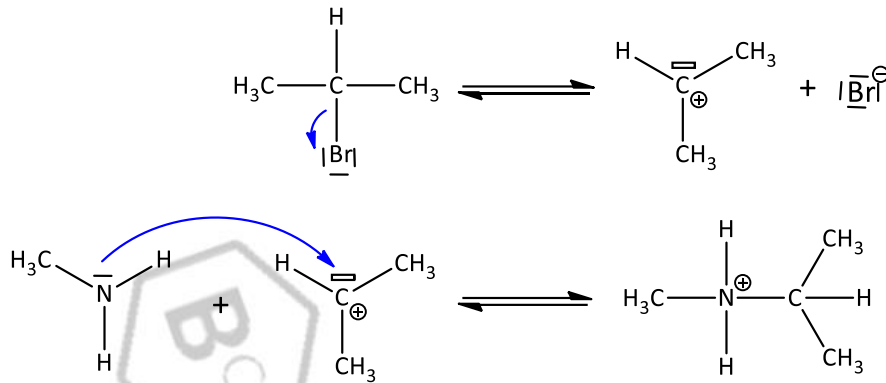
Thermicité d'une réaction

Retenons que :

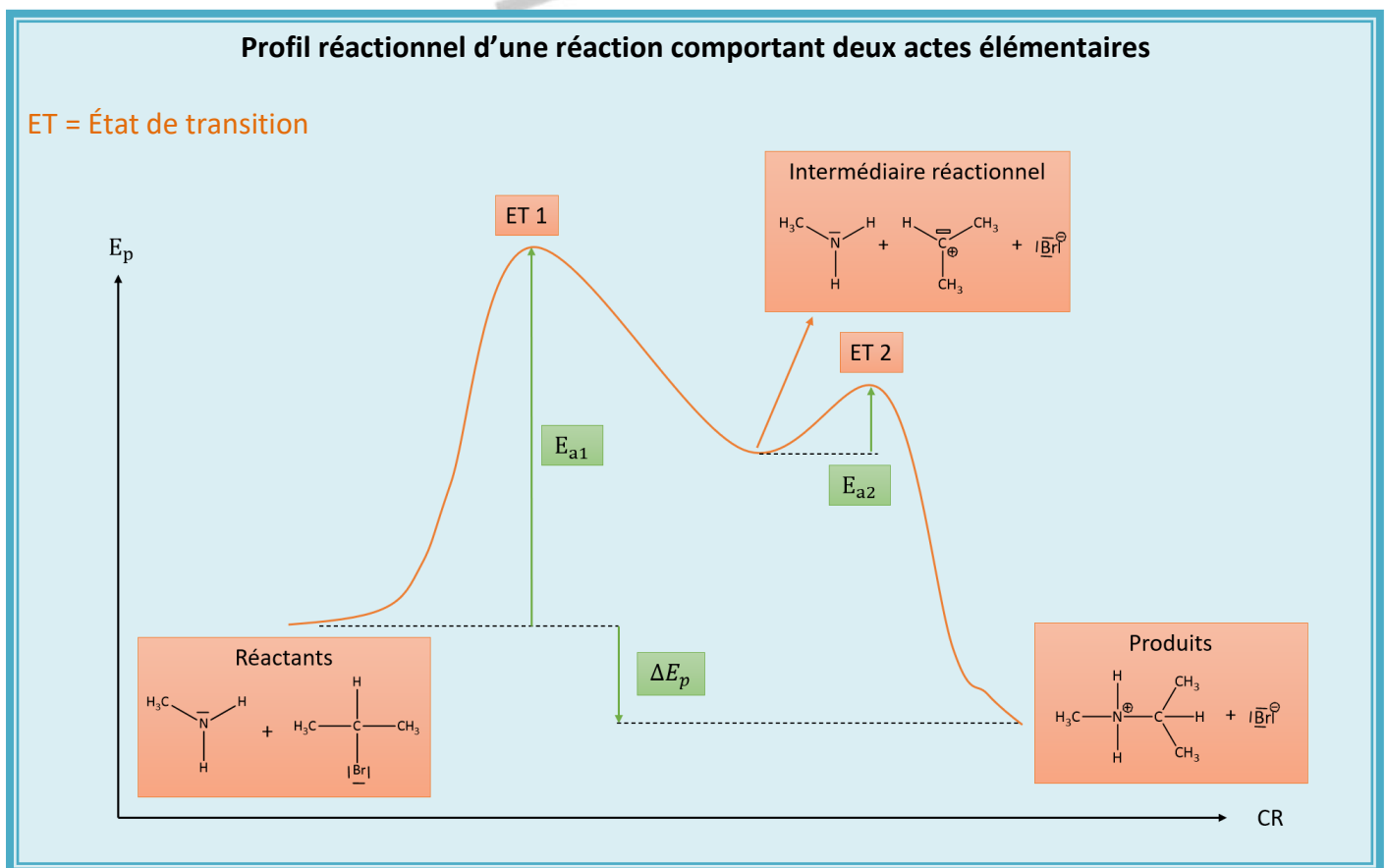
- si $\Delta E_p < 0$: la réaction chimique libère de l'énergie thermique vers le milieu extérieur, elle est **exothermique** ;
- si $\Delta E_p > 0$: la réaction chimique prélève de l'énergie thermique au milieu extérieur, elle est **endothermique** ;
- si $\Delta E_p = 0$: il n'y a pas de transfert d'énergie thermique entre le système et le milieu extérieur, la réaction est **athermique**.



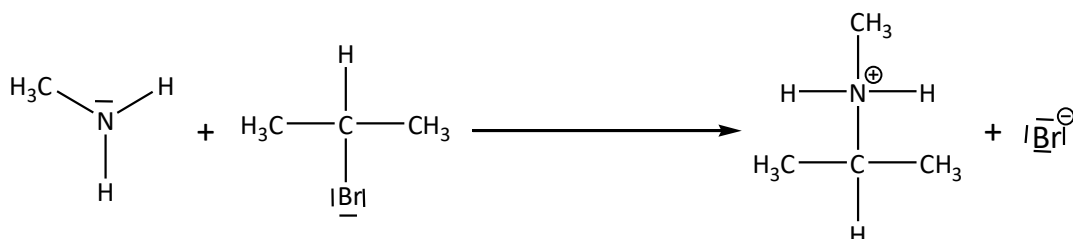
Cas d'une réaction en plusieurs étapes : Le mécanisme s'écrit en plusieurs actes élémentaires, ici deux.



Un profil réactionnel présente autant de « bosses » (maximum d'énergie potentielle) et donc d'états de transition qu'il y a d'actes élémentaires dans le mécanisme réactionnel, ici deux.



Les deux mécanismes étudiés dans ce paragraphe donnent des descriptions microscopiques différentes pour un même bilan macroscopique (ci-dessous). En réalité, ces deux mécanismes appelés **mécanismes limites** peuvent avoir lieu, nous verrons dans le chapitre suivant comment déterminer le mécanisme le plus probable.



I.5. Sélectivité

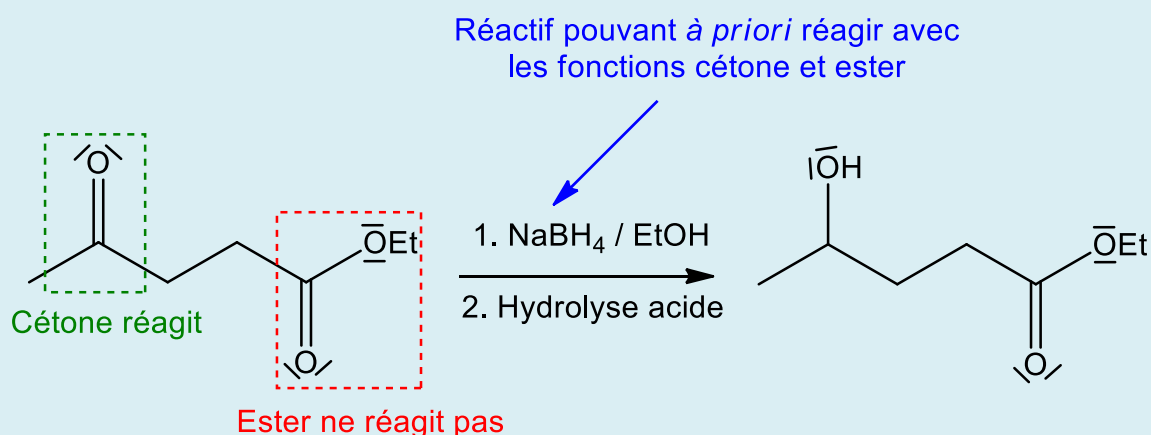
La **sélectivité** est une mesure de l'aptitude d'un milieu réactionnel à **privilégier un chemin réactionnel** parmi plusieurs possibles.

I.5.a. Chimiosélectivité

Une réaction est dite **chimiosélective** si le réactif susceptible de réagir sur plusieurs fonctions du substrat, réagit à des vitesses différentes sur ces fonctions.

On peut alors faire réagir sélectivement l'une de ces fonctions.

Exemple de réaction chimiosélective



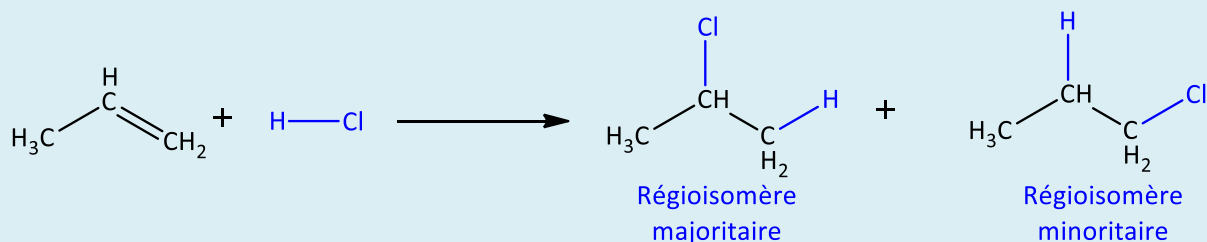
Dans ce cas, seul le groupement cétone réagit donc la réaction est **chimiosélective**.

I.5.b. Régiosélectivité

Une réaction est dite **régiosélective** si, pouvant *à priori* conduire à plusieurs isomères de position (aussi appelés régioisomères) les uns des autres, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à l'un d'entre eux.

Voici un exemple de réaction régiosélective.

Exemple de réaction régiosélective



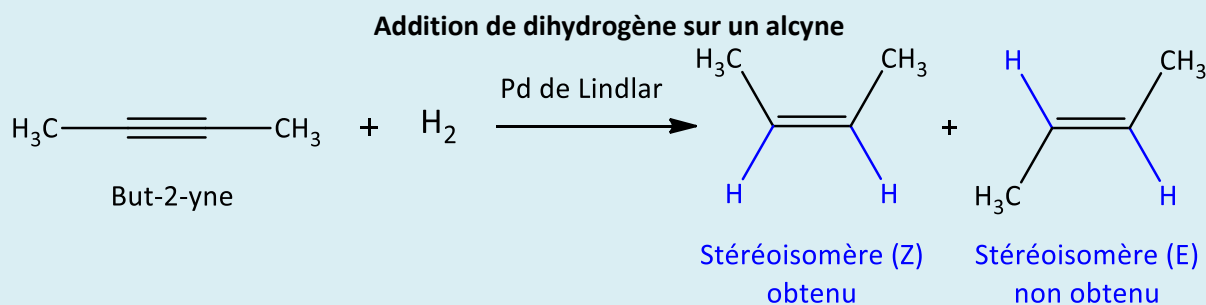
Un isomère de position est formé majoritairement, cette réaction est donc **régiosélective**.

I.5.c. Stéréosélectivité

Une réaction est dite **stéréosélective** si, pouvant à priori conduire à plusieurs composés stéréoisomères les uns des autres, elle conduit préférentiellement ou exclusivement à l'un d'eux.

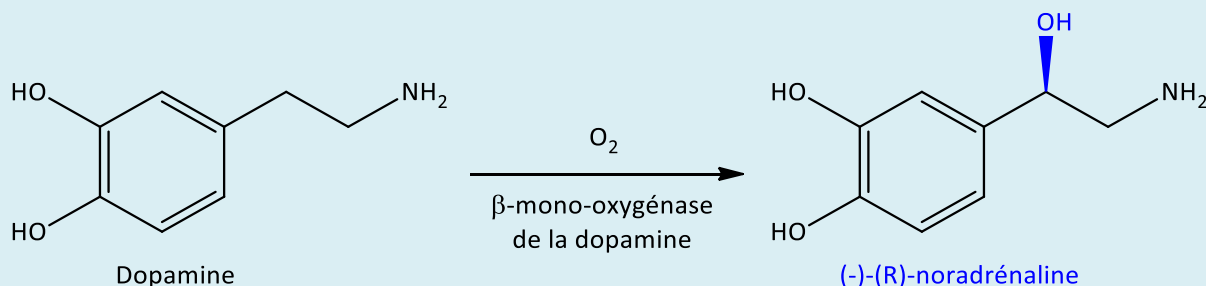
Suivant la relation d'énantiomérisie ou de diastéréoisomérisie liant les produits, la réaction peut être qualifiée d'**énantiosélective** ou de **diastéréosélective**.

Exemples de réactions stéréosélectives



On attend à priori deux stéréoisomères de configuration possibles (Z et E). Un seul d'entre eux est formé (celui de configuration Z) donc la réaction est **stéréosélective**.

Oxydation enzymatique de la dopamine



On attend à priori deux stéréoisomères de configuration possibles (R et S). Un seul d'entre eux est formé (celui de configuration Z) donc la réaction est **stéréosélective**.

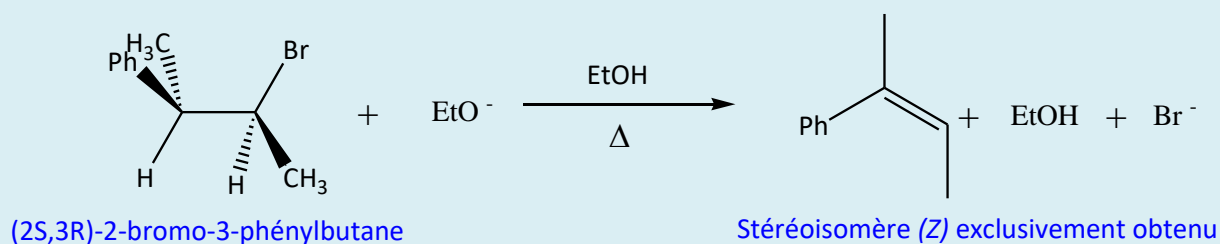
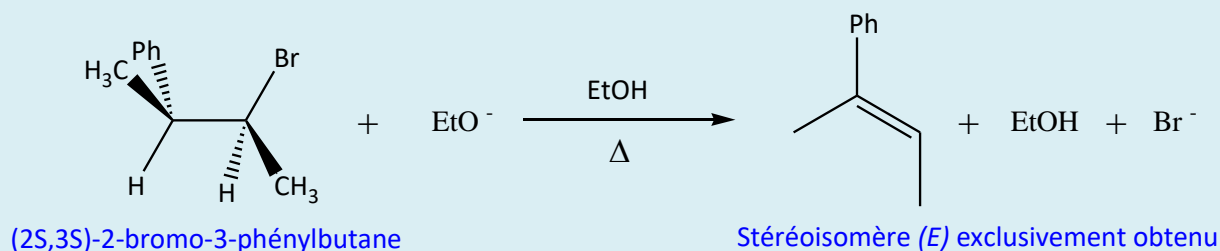
I.5.d. Stéréospécificité

Une réaction est dite stéréospécifique si :

- elle est stéréosélective
- la configuration des produits dépend de la configuration des réactants

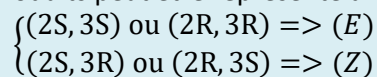
Il en résulte qu'une réaction stéréospécifique est forcément stéréosélective, mais la réciproque n'est pas toujours vérifiée.

Exemple de réaction stéréospécifique



- Cette réaction conduit à la formation exclusive d'un stéréoisomère, elle est donc **stéréosélective**.
- Par ailleurs, on peut remarquer que les réactifs (2S, 3S) et (2R, 3R) mènent tous deux au diastéréoisomère (E) et que les réactifs (2S, 3R) et (2R, 3S) mènent tous deux au diastéréoisomère (Z).

Le lien stéréochimique entre réactifs et produits peut être représenté ainsi :



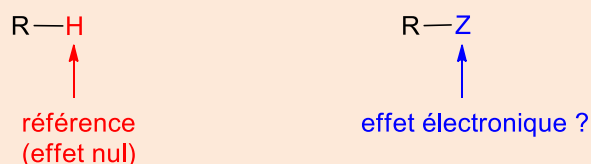
On en conclut que la configuration d'un produit est liée à la configuration du réactant dont il est issu, donc cette réaction est **stéréospécifique**.

EAUCHIMIE

II. Effets électroniques

II.1. Définition d'un effet électronique

Soient deux molécules schématisées R – H (qui servira de référence) et R – Z, on dira que **le groupe Z exerce un effet électronique** si la densité électronique sur le reste R de la molécule est modifiée par rapport à ce qu'elle est dans la molécule R-H, qui sert de référence.



On distingue deux situations :

- Si la densité électronique sur le reste de la molécule est diminuée par rapport à celle de la molécule de référence, le groupe Z est **électroattracteur**.
- Si la densité électronique sur le reste de la molécule est augmentée par rapport à celle de la molécule de référence, le groupe Z est **électrodonneur**.

Deux types d'effets électroniques sont à considérer :

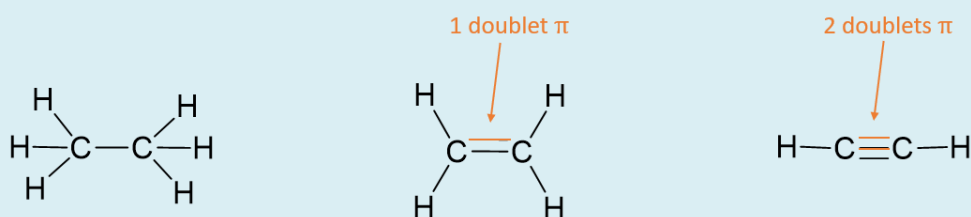
- **L'effet inductif** (effet I) qui met en jeu les **électrons σ** (se prononce « sigma »), c'est-à-dire tous les électrons des liaisons simples ainsi que les électrons d'une seule paire liante dans les liaisons multiples ;
- **L'effet mésomère** (effet M) qui met en jeu les **électrons π** (se prononce « pi »), c'est-à-dire les autres électrons que la paire σ dans les liaisons multiples.

Comment identifier les électrons σ et les électrons π ?

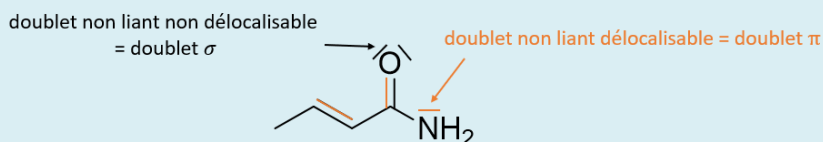
Dans une liaison simple, tous les électrons sont des électrons σ .

Dans une liaison double, il y a une paire d'électrons σ et une paire d'électrons π .

Dans une liaison triple, il y a une paire d'électrons σ et deux paires d'électrons π .



Pour les doublets non liants, seuls les doublets délocalisables par mésomérie sont constitués d'électrons π , les autres sont constitués d'électrons σ .



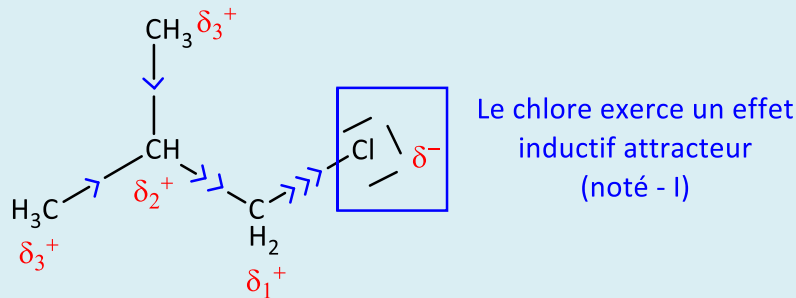
La distinction fondamentale entre électrons σ et électrons π provient de l'analyse de la structure électronique sous l'angle de la chimie quantique, cela ne sera pas développé dans ce chapitre.

II.2. Effet inductif

L'effet inductif traduit la déformation du nuage électronique associé à une liaison σ (liaison simple) **dissymétrique**. Les électrons ont une probabilité de présence plus grande au voisinage des atomes (ou groupes d'atomes) les plus électronégatifs, il en résulte un appauvrissement électronique pour les atomes ou groupes d'atomes moins électronégatifs.

Effet inductif attracteur du chlore

L'atome de chlore très électronégatif attire à lui les électrons et appauvrit électroniquement l'ensemble de la chaîne hydrocarbonée, on dit qu'il exerce un **effet inductif attracteur** (noté -I).



L'effet inductif se transmet de proche en proche aux liaisons voisines à travers les liaisons σ , il s'atténue rapidement le long de ces liaisons, c'est pourquoi $\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+$.

La notion d'électronégativité, initialement introduite pour les atomes, peut être étendue à des groupes d'atomes. Ainsi, chaque atome ou groupe d'atomes (noté Z) peut être comparé à l'atome d'hydrogène pris comme référence.

Effet inductif donneur / attracteur

Un groupement Z moins électronégatif que l'hydrogène se comporte comme un **donneur d'électrons** (par rapport à l'hydrogène), il exerce un **effet inductif donneur +I**.

Un groupement Z plus électronégatif que l'hydrogène se comporte comme un **accepteur d'électrons** (par rapport à l'hydrogène), il exerce un **effet inductif attracteur -I**.

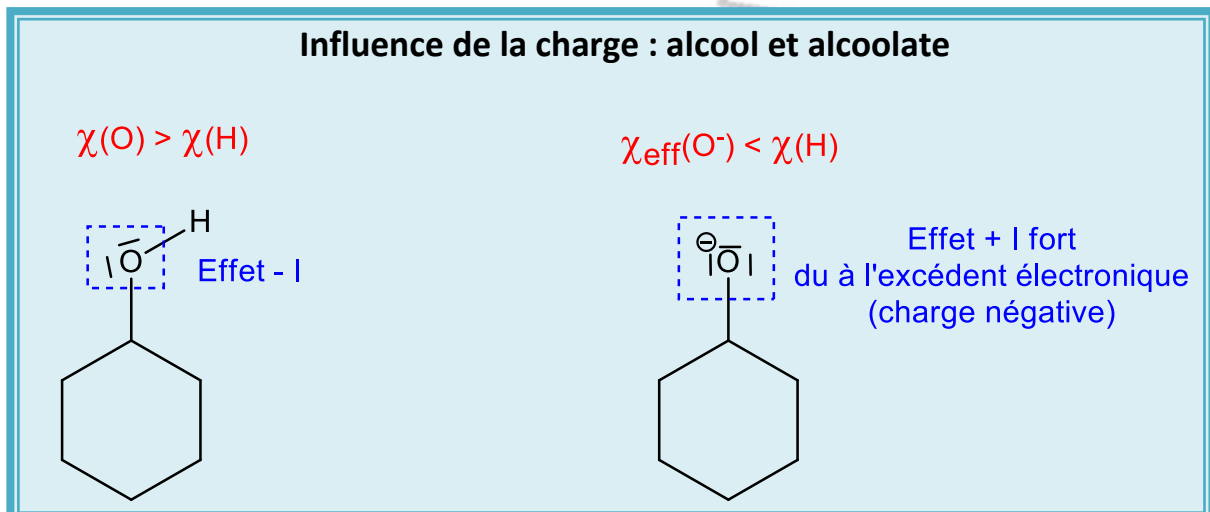
Les effets inductifs des principaux atomes ou groupes d'atomes sont indiqués ci-après.

Groupements à effet + I ($\chi < \chi_H$)		Groupements à effet - I ($\chi > \chi_H$)	
Métaux		Nitro	
Alcoolates		Amino	
Alkyles		Ammonium	
		Hydroxy	
		Alkyloxy	
		Halogéno	
			X = F, Cl, Br, I
		Cyano	
		Carbonyles	
		Alcényles	
		Alcynyles	
		Phényles	

Cas particulier (le seul effet inductif qu'il faut connaître par coeur!) : Effet + I bien que $\chi_C > \chi_H$ à cause d'un effet orbitalaire (non étudié) appelé hyperconjugaison

Influence de la charge

- Un atome qui porte une charge négative possède une forte densité électronique et possède donc une électronégativité effective plus faible que celle de l'atome neutre correspondant, **en conséquence la présence d'une charge négative confère un caractère inductif donneur + I.**
- Un atome qui porte une charge positive possède une faible densité électronique et possède donc une électronégativité effective plus forte que celle de l'atome neutre correspondant, **en conséquence la présence d'une charge positive confère un caractère inductif attracteur - I.**



Si tous les groupements (sauf H) exercent un effet inductif, il existe un autre effet électronique très important : l'effet mésomère.

II.3. Effet mésomère

La théorie de la mésomérie montre que dans certaines molécules, **des liaisons covalentes de type π sont délocalisées**. Il est alors possible d'écrire pour ces molécules un ensemble de formules de Lewis appelées **formules mésomères**. Cette délocalisation des électrons π résulte de l'existence de recouvrements latéraux entre orbitales atomiques de type p centrées sur les atomes du système conjugués (les atomes participant à la conjugaison doivent être coplanaires).

Effet mésomère donneur et attracteur

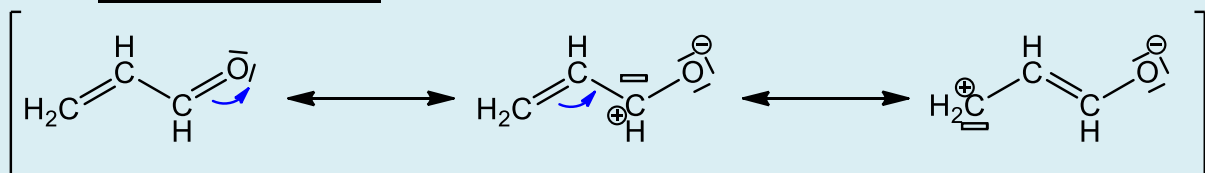
Le groupe Z exerce un **effet mésomère donneur +M** s'il se comporte comme un **donneur d'électrons**.

Le groupe Z exerce un **effet mésomère attracteur -M** s'il se comporte comme un **accepteur d'électrons**.

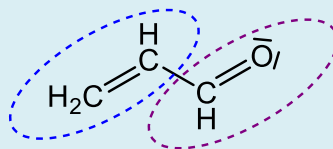
Analysons deux exemples pour illustrer cette notion.

Groupements mésomères donneurs + M et mésomères attracteurs - M

Exemple du propenal

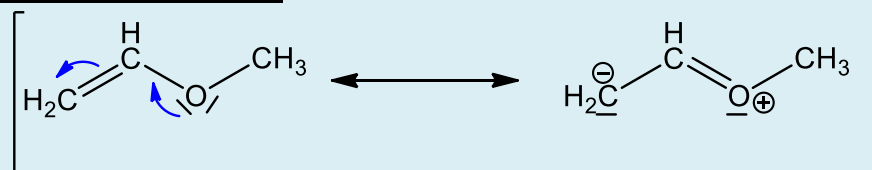


Enrichit électroniquement le reste de la molécule => Effet + M

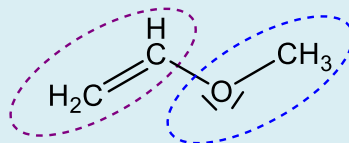


Appauvrit électroniquement le reste de la molécule => Effet - M

Exemple du méthoxyéthène



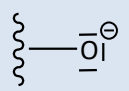
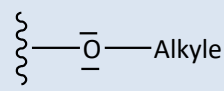
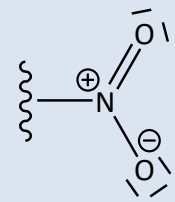
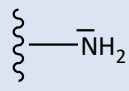
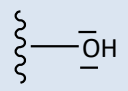
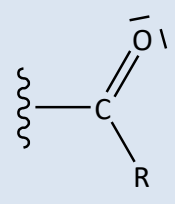
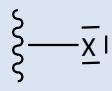
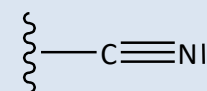
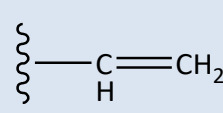
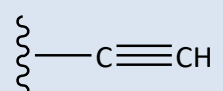
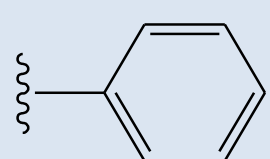
Appauvrit électroniquement le reste de la molécule => Effet - M



Enrichit électroniquement le reste de la molécule => Effet + M

Remarquons que le groupement éthényle $-CH=CH_2$ peut se comporter comme un groupement mésomère attracteur - M (comme dans le méthoxyéthène) ou comme un groupement mésomère donneur + M (comme dans le propenal). C'est également le cas pour les groupements alkynyle ($-C \equiv C - R$) et phényle ($-Ph$).

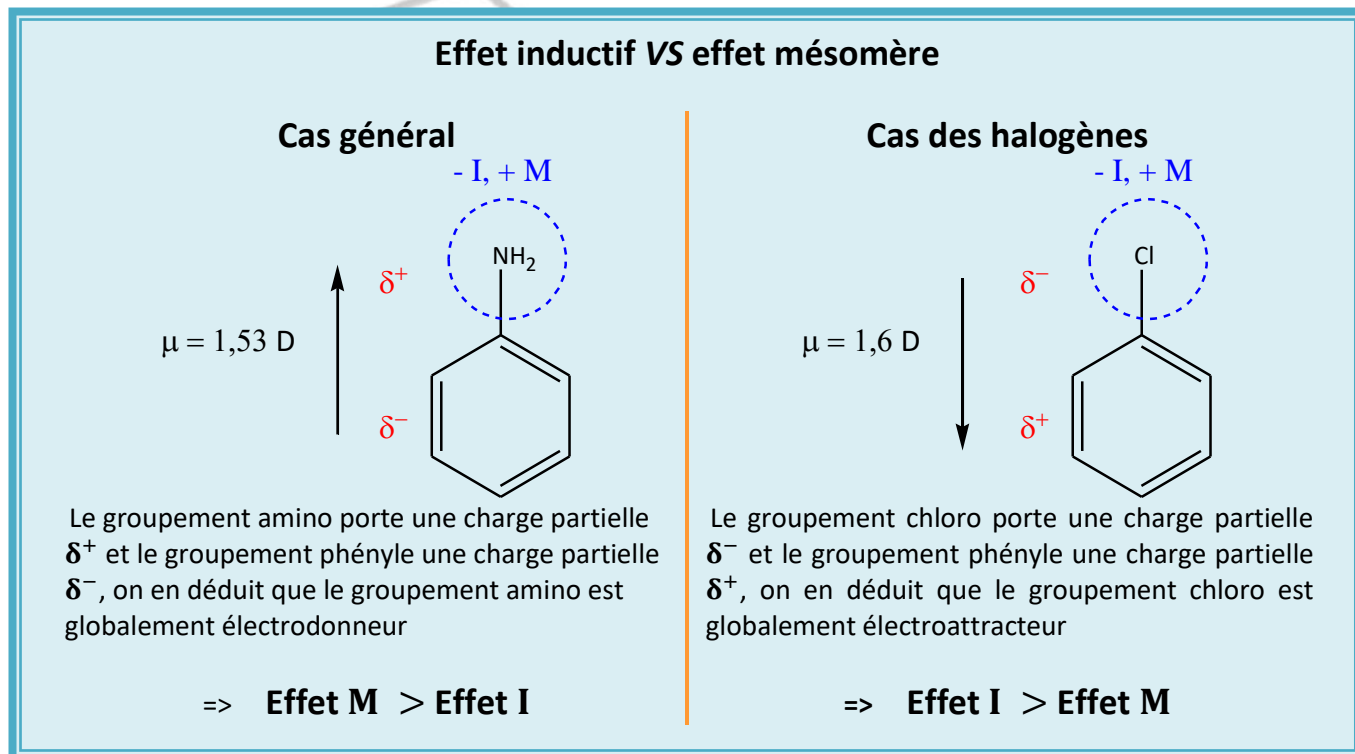
Ci-après sont donnés les effets mésomères des principaux atomes ou groupes d'atomes.

Groupements à effet + M		Groupements à effet – M	
<p>Le premier atome est porteur d'un doublet non liant</p>		<p>Le premier atome est engagé dans une liaison multiple avec un atome plus électronégatif</p>	
Alcoolates 	Alkyloxy 	Nitro 	
Amino 	Hydroxy 	Carbonylés 	
Halogéno  X = F, Cl, Br, I		Cyano 	
<p>Effet +M ou – M selon les cas</p> <p>Le premier atome est engagé dans une liaison multiple avec un atome de même électronégativité</p>			
Ethényle 			
Ethynyle 			
Phényle 			

II.4. Compétition entre effet inductif et effet mésomère

De manière générale, excepté l'atome d'hydrogène, tout groupement exerce un effet inductif et / ou un effet mésomère. Dans le cas où un même groupement exerce un effet électrodonneur et un effet électroattracteur, il est nécessaire de déterminer quel effet prédomine.

Le moment dipolaire permanent d'une molécule traduit la séparation des barycentres des charges négatives et positives. Sa mesure permet donc de déterminer la position des charges partielles et apporte ainsi une réponse.



Généralisons ce qui a été vu dans cet exemple à l'ensemble des groupements rencontrés en chimie organique.

Effet inductif VS Effet mésomère

À notre niveau, nous retiendrons qu'à l'exception des halogènes, l'effet mésomère est prépondérant devant l'effet inductif.

III. Conséquences des effets électroniques

III.1. Stabilisation et déstabilisation d'une charge

De manière générale, les espèces chargées (carbocations, carbanions...) sont plus sensibles aux effets électroniques que les espèces neutres.

Effets électroniques et stabilisation d'une charge

Une espèce ionique est d'autant plus stable que sa charge est délocalisée sur un grand nombre d'atomes. En conséquence :

- tout effet électrodonneur stabilise une charge positive, déstabilise une charge négative ;
- tout effet électroattracteur déstabilise une charge positive, stabilise une charge négative.

Les paragraphes III.2. et III.3. illustreront cela sur des exemples.

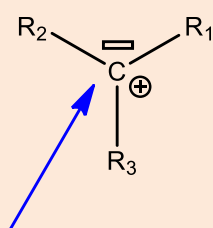
III.2. Stabilité relative des intermédiaires réactionnels ioniques

Les intermédiaires réactionnels les plus rencontrés en chimie organique sont les intermédiaires carbonés obtenus par rupture hétérolytique (carbocations, carbanions) ou homolytique (carboradicaux) de liaisons covalentes.

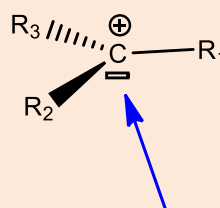
III.2.a. Carbocation

Les carbocations sont des intermédiaires réactionnels fréquemment rencontrés en chimie organique.

Structure et géométrie d'un carbocation



Porteur d'une charge positive et d'une lacune électronique
=> Electrophile fort
=> Espèce instable (règle de l'octet non respecté)



Géométrie type AX₃ trigonale plane

Un carbocation est instable du fait du déficit électronique sur le carbone qui porte la charge positive. Les effets électroniques des groupements voisins ont une influence sur la stabilité de ces intermédiaires réactionnels.

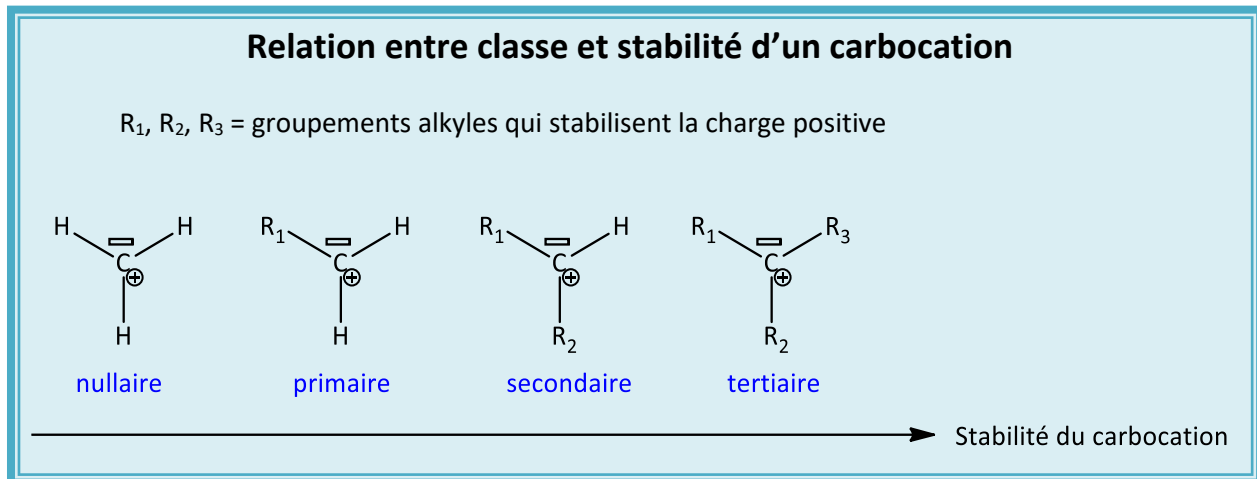
Effets électroniques et stabilisation d'un carbocation

Tout effet électronique qui réduit le déficit électronique stabilise une charge positive, ainsi :

- tout effet électrodonneur stabilise un carbocation ;
- tout effet électroattracteur déstabilise un carbocation.

Les groupements alkyles étant des groupements électrodonneurs, ils stabilisent les carbocations.

En l'absence d'effet mésomère, un carbocation est donc d'autant plus stabilisé qu'il est substitué par des groupements alkyles.

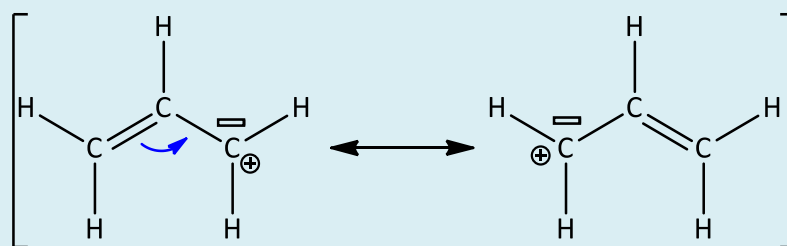


Nous rencontrerons également de nombreux cas où les carbocations sont également stabilisés par conjugaison avec un groupement mésomère donneur. **La stabilisation d'une charge par effet mésomère est plus importante qu'une stabilisation par effet inductif.**

Carbocation allylique et carbocation benzylique

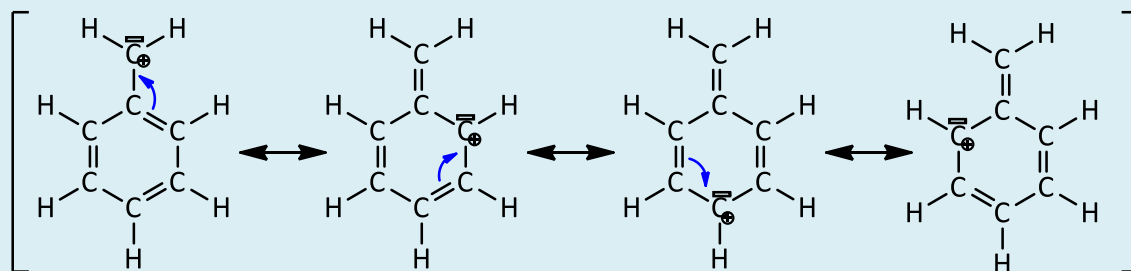
Carbocation allylique

La charge est formellement répartie sur deux atomes de carbone, d'où une forte stabilisation de celle-ci par effet mésomère. Un carbocation allylique est plus stable qu'un carbocation tertiaire



Carbocation benzylique

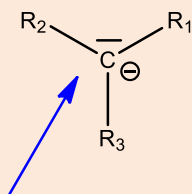
La charge est formellement répartie sur quatre atomes de carbone, d'où une forte stabilisation de celle-ci par effet mésomère. Un carbocation benzylique est plus stable qu'un carbocation allylique



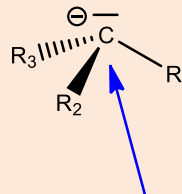
III.2.b. Carbanion

Les carbanions sont d'une importance majeure en chimie organique. Comme nous le verrons dans un chapitre ultérieur, ils sont très utiles pour la création de chaîne carbonée.

Structure et géométrie d'un carbanion



Porteur d'une charge négative et d'un doublet non liant
 => Nucléophile fort
 => Espèce relativement instable



Géométrie type AX₃E₁ pyramide à base trigonale

Un carbanion est instable du fait de l'excédent électronique sur le carbone qui porte la charge négative. Les effets électroniques des groupements voisins ont une influence sur la stabilité de ces intermédiaires réactionnels.

Effets électroniques et stabilisation d'un carbanion

Tout effet électronique qui réduit l'excédent électronique stabilise une charge négative, ainsi :

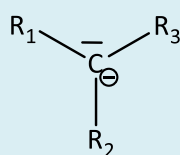
- tout groupe électrodonneur déstabilise un carbanion ;
- tout groupe électroattracteur stabilise un carbanion.

Les groupements alkyles étant des groupements électrodonneurs, ils déstabilisent les carbanions.

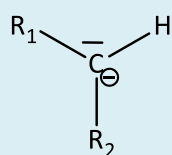
En l'absence d'effet mésomère, **un carbanion est donc d'autant plus déstabilisé qu'il est substitué par des groupements alkyles.**

Relation entre classe et stabilité d'un carbanion

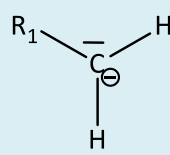
R₁, R₂, R₃ = groupements alkyles + I déstabilisent la charge négative



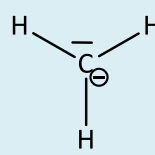
tertiaire



secondaire



primaire



nullaire

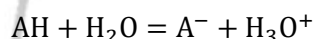
→ Stabilité du carbanion

L'étude des carbanions allyliques et benzyliques est identique à celle des carbocations : plus la charge est délocalisée, plus elle est stabilisée.

III.3. Propriétés acido-basiques

La force d'un acide ou d'une base est mesurée à l'aide d'une constante thermodynamique d'équilibre (d'acidité ou de basicité), **l'étude des effets stabilisants et déstabilisants nous permet alors d'établir un ordre relatif d'acidité ou de basicité.**

Concrètement, dans le cas d'un acide, la constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de dissociation de l'acide dans le solvant (prenons l'eau). Plus la base conjuguée A^- est stabilisée par rapport à son acide conjugué AH , plus l'acide se transforme facilement en sa base conjuguée et donc l'acide est fort (et K_A élevée).



Acidité et basicité comparée : méthode

Que l'on s'intéresse à l'acidité ou à la basicité comparée de composés organiques, nous raisonnerons toujours sur la stabilité de la base conjuguée du couple considéré.

Echelle d'acidité

pK_A



Déstabilisation de la base augmente le pK_A du couple



Stabilisation de la base diminue le pK_A du couple

- Acidité comparée : Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stabilisée
- Basicité comparée : Une base est d'autant plus forte qu'elle est déstabilisée

Il est bon de signaler que l'on pourrait également choisir de raisonner sur les facteurs de stabilisation et de déstabilisation des acides des couples acido-basiques (on suivrait la même démarche), mais cela est souvent moins facile.

Exercice d'application : Acidité comparée de quelques acides carboxyliques

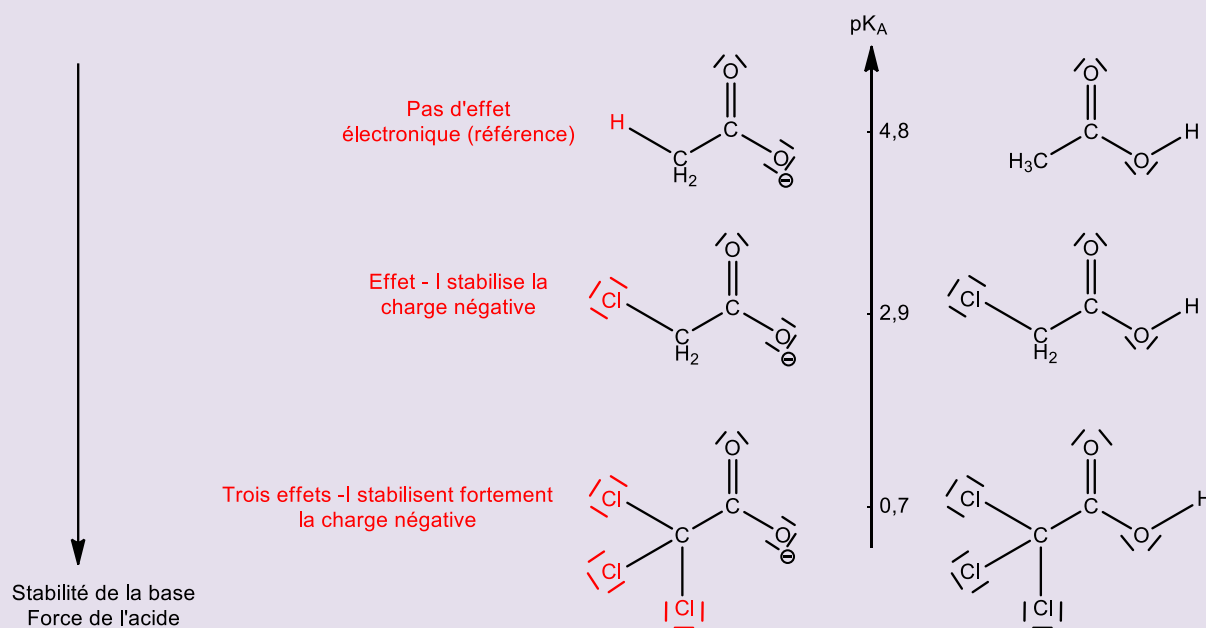
1) Classer par ordre d'acidité décroissante l'acide éthanoïque, l'acide chloroéthanoïque et l'acide trichloroéthanoïque.

2) Les valeurs des pK_a de ces trois couples sont 0,7 ; 2,9 et 4,8. Attribuer ces pK_a aux couples correspondants.

Correction

Un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stabilisée.

On représente donc les bases conjuguées et on analyse les effets électroniques.



Le pK_a est d'autant plus bas que l'acide est fort, donc que la charge négative dans la base conjuguée est stabilisée.

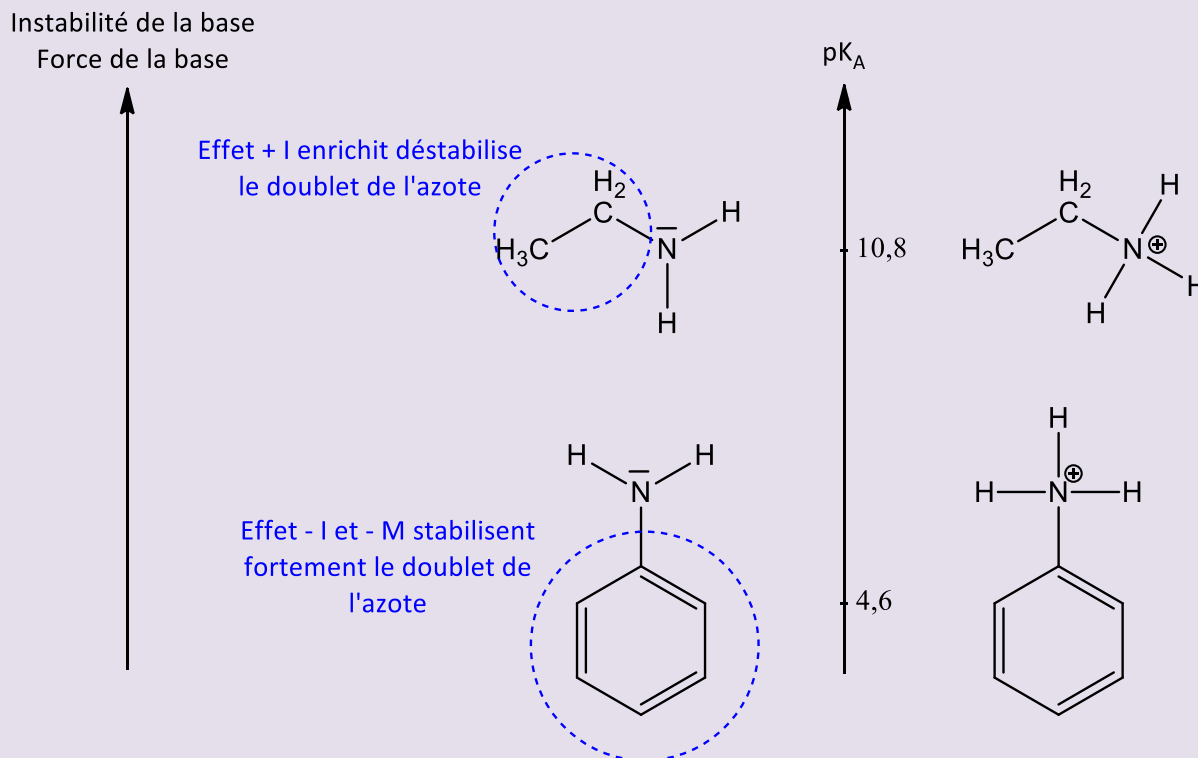
Remarque : Je vous recommande très vivement de garder en mémoire l'ordre de grandeur du pK_a du couple acide carboxylique / carboxylate : 4-5. Comme nous venons de le voir, cette valeur dépend également de la stabilisation de la charge négative par les effets électroniques.

Exercice d'application : Basicité comparée de deux bases azotées

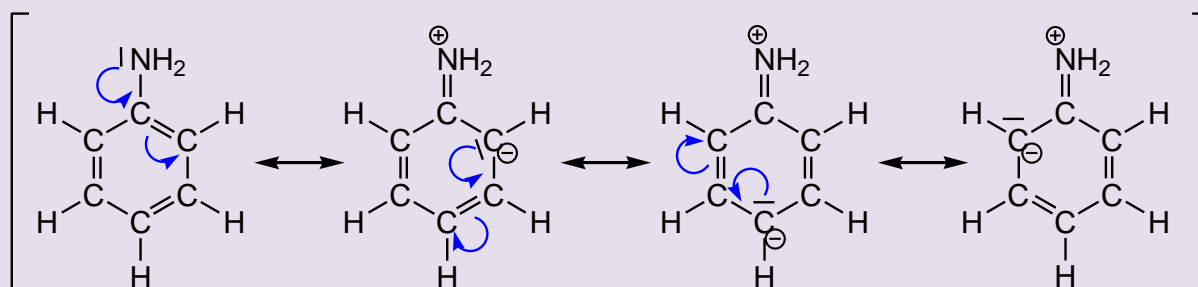
Classer par ordre de basicité décroissante l'éthanamine et l'aniline.

Correction

Le pK_A est d'autant plus élevé que la base est forte, donc qu'elle est déstabilisée.



L'effet mésomère donneur + M du groupement amino (-NH₂) est mis en évidence par les formules mésomères de l'aniline qui montrent que ce groupement enrichit électroniquement le reste de la molécule.



Remarque : Je vous recommande très vivement de garder en mémoire l'ordre de grandeur du pK_A du couple ammonium / amine : 9-10. Comme nous venons de le voir, cette valeur dépend également de la stabilisation du doublet de l'azote par les effets électroniques.

III.4. Propriétés électrophiles et nucléophiles

III.4.a. Électrophilie comparée

Un électrophile est d'autant plus fort qu'il est appauvri électroniquement.

On comprend alors aisément comment les effets électroniques influencent l'électrophilie.

Effets électroniques et électrophilie

Nous retiendrons que :

- tout effet électroattracteur appauvrit électroniquement le site électrophile et exalte ainsi son électrophilie ;
- tout effet électrodonneur enrichit électroniquement le site électrophile et inhibe ainsi son électrophilie.

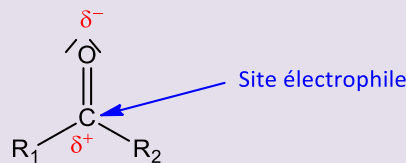
Mettons cela en application en considérant une classe d'électrophiles très rencontrée en chimie organique : les composés possédant une liaison double C=O, appelés composés carbonyles.

Exercice d'application : Électrophilie comparée de quelques composés à liaison C = O

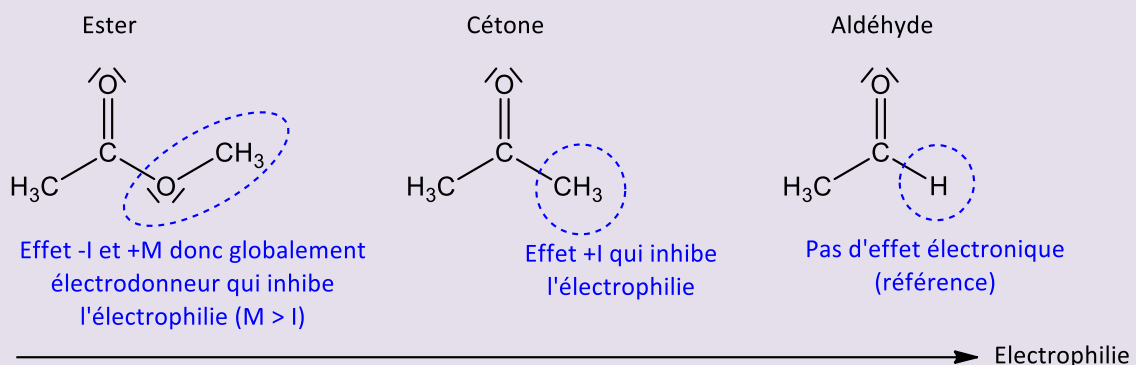
Classer par ordre d'électrophilie les trois familles suivantes : ester, cétone, aldéhyde.

Correction

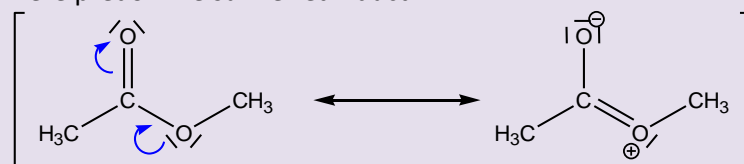
Dans tous les composés carbonyle, le carbone de la liaison double C = O est un site électrophile.



L'électrophilie est d'autant plus forte que le déficit électronique est important, Pour chaque molécule, analysons les effets électroniques du groupement situé à droite. On alors conclure qu'un aldéhyde est plus électrophile qu'une cétone et qu'une cétone est plus électrophile qu'un ester



L'effet mésomère donneur + M du groupement méthoxy ($-OCH_3$) est mis en évidence par les formules mésomères de l'éthanoate de méthyle qui montrent que ce groupement enrichit électroniquement le reste de la molécule car l'effet mésomère prédomine sur l'effet inductif.



III.4.b. Nucléophilie comparée

Un nucléophile est d'autant plus fort qu'il est enrichi électroniquement.

On comprend alors aisément comment les effets électroniques influencent la nucléophilie.

Effets électroniques et nucléophilie

Nous retiendrons que :

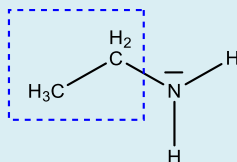
- tout effet électroattracteur appauvrit électroniquement le site nucléophile et inhibe ainsi sa nucléophilie ;
- tout effet électrodonneur enrichit électroniquement le site nucléophile et renforce ainsi sa nucléophilie.

Reprenons les deux amines vues plus haut : l'éthanamine et l'aniline.

Nucléophilie de quelques composés azotés

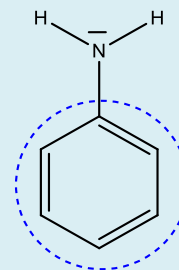
La nucléophilie croît avec la richesse électronique, donc l'éthanamine est plus nucléophile que l'aniline.

Effet + I enrichit
électroniquement
l'atome d'azote



Ethanamine

Effet - I et - M appauvrit
électroniquement l'atome d'azote



Aniline

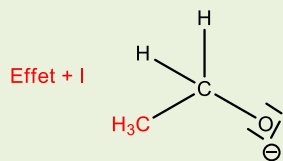
Basicité et nucléophilie

Les effets électroniques ont la même influence sur la basicité et sur la nucléophilie des molécules.

Cependant :

- la basicité est une notion thermodynamique : l'analyse des effets électroniques suffit pour établir un ordre relatif de basicité.
- la nucléophilie est une notion cinétique : en plus des effets électroniques, **il faut prêter attention à la possibilité d'approche des réactants dans l'espace, c'est-à-dire à l'encombrement stérique.**

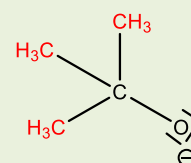
L'ion *tert*-butanolate est plus basique et l'ion éthanolate en raison des effets électrodonneurs des groupements méthyle. Cependant, concernant la nucléophilie, c'est l'inverse ! En effet, l'ion *tert*-butanolate étant très encombré, cela rend son approche d'un électrophile plus difficile, ce qui augmente la barrière d'activation et ralentit la réaction. L'ion éthanolate est donc plus nucléophile que l'ion *tert*-butanolate.



ion éthanolate

Base forte et nucléophile fort

3 Effets + I



ion *tert*-butanolate

Base plus forte que l'ion éthanolate mais très faible nucléophile à cause de $-C(CH_3)_3$ très volumineux

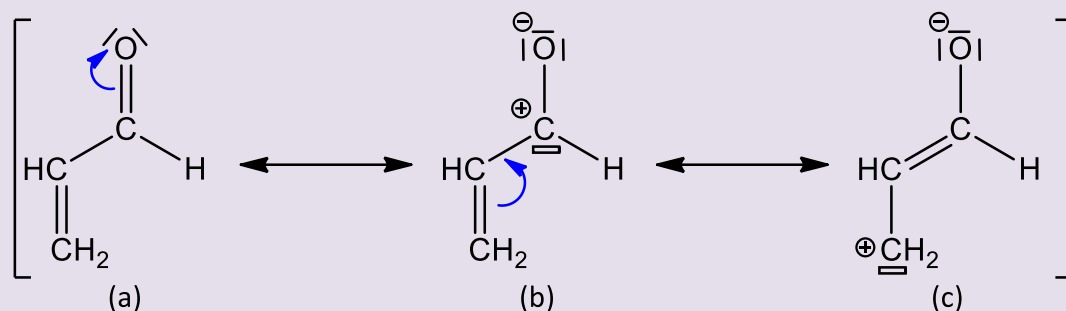
III.4.c. Position des sites réactifs

Certaines molécules présentent plusieurs sites réactifs (électrophiles ou nucléophiles), il faut donc savoir les repérer facilement. Lorsque cela est possible, **il faut écrire les formules mésomères de la molécule afin de mettre en évidence les sites porteurs d'une charge partielle qui sont de potentiels sites réactifs.**

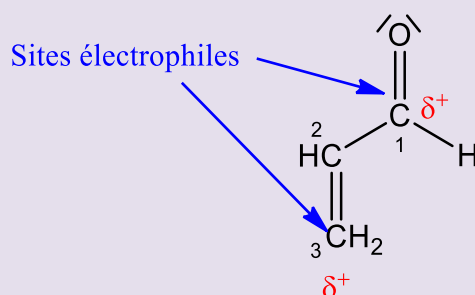
Exercice d'application : sites réactifs du propenal

Identifier les sites potentiellement électrophiles du propenal.

Correction



Les formules mésomères du propenal mettent en évidence la présence de deux sites électrophiles









Conclusion

Cette première approche des réactions et des mécanismes en chimie organique sera approfondie et de nouveaux « outils » seront donnés pour étudier la réactivité des structures organiques dans la suite du programme au moyen de l'étude des grandes fonctions : alcènes, halogénoalcane, alcools, amines, etc.

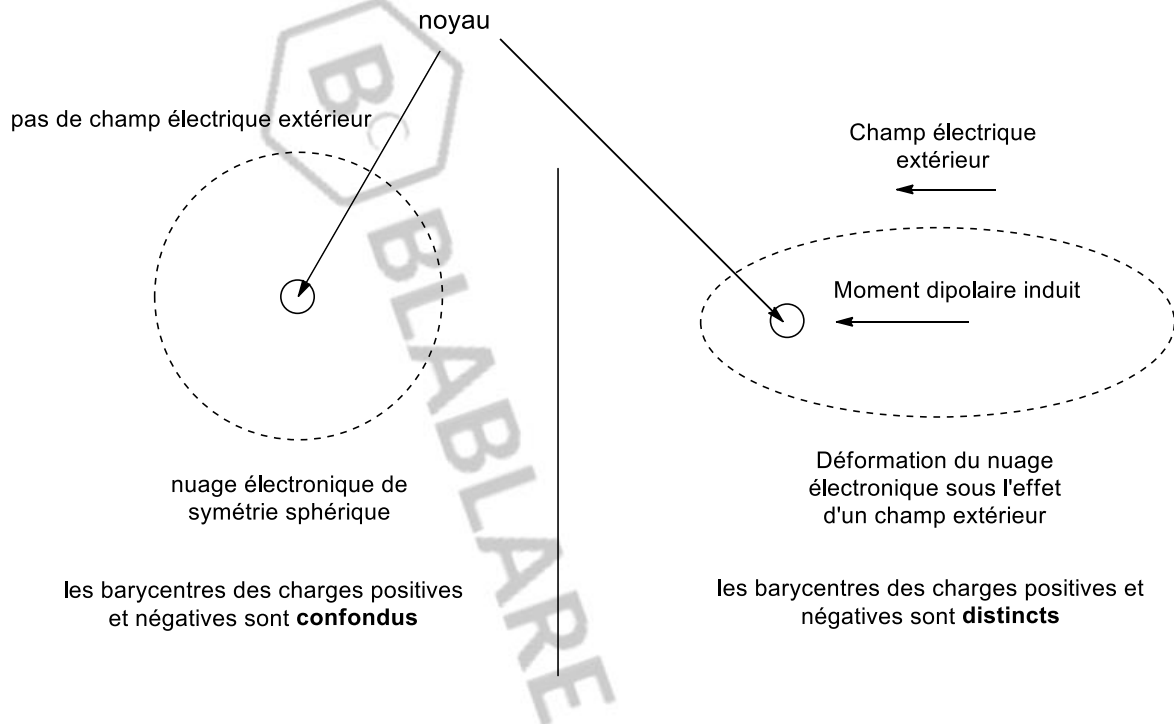
Une partie importante des notions utilisées en chimie organique a été décrite dans ce chapitre. Seule une bonne maîtrise de ces notions permet un bon apprentissage de la chimie organique, qui doit être basé sur la compréhension d'enchaînements logiques et cohérents et aussi peu que possible sur du « par cœur ».

Vidéos

<p>Effet inductif</p> 	<p>Effet mésomère</p> 
<p>Carbocations et carbanions</p> 	<p>Acidité et basicité relative</p> 
<p>Nucléophilie</p> 	<p>Électrophilie</p> 

ANNEXE : Polarisabilité d'un atome

En moyenne, **dans un atome au repos**, les barycentres des charges positives (noyau) et négatives (nuage électronique) sont confondus. Sous l'effet d'un champ électrique externe \vec{E} , le nuage électronique se déforme (le noyau plus lourd restant fixe), les barycentres des charges positives et négatives ne sont alors plus confondus, il y a apparition d'un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}$ où α est la polarisabilité de l'atome ($\alpha \epsilon_0$ est homogène à un volume).

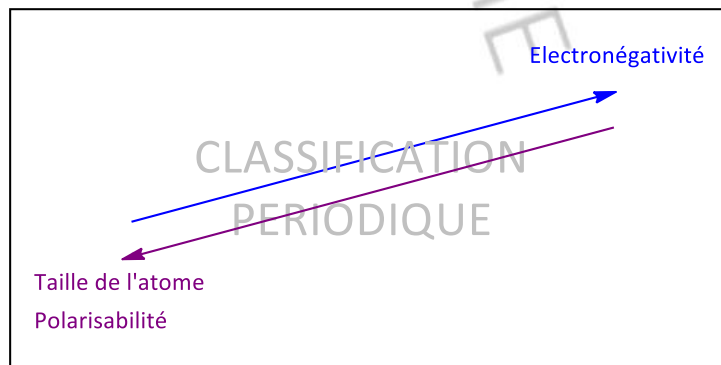


Polarisabilité d'un atome

La polarisabilité α d'un atome ou d'un groupe d'atomes désigne l'aptitude de son nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Le processus physique mis en jeu implique surtout les électrons les plus externes, plus sensibles à l'action d'un champ électrique extérieur, et ce d'autant plus efficacement qu'ils sont loin du noyau (car ces électrons sont moins retenus par le noyau). Par conséquent, **la polarisabilité est une fonction croissante de la taille de l'atome.**

Évolution dans la classification périodique



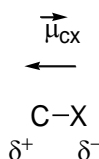
La polarisabilité est une notion qui peut être étendue aux liaisons et groupements, ce va nous être d'une grande utilité en chimie organique car la polarisabilité d'un atome ou d'un groupement influence directement le pouvoir nucléophile ou électrophile.

Application en chimie organique réactivité des halogénoalcanes

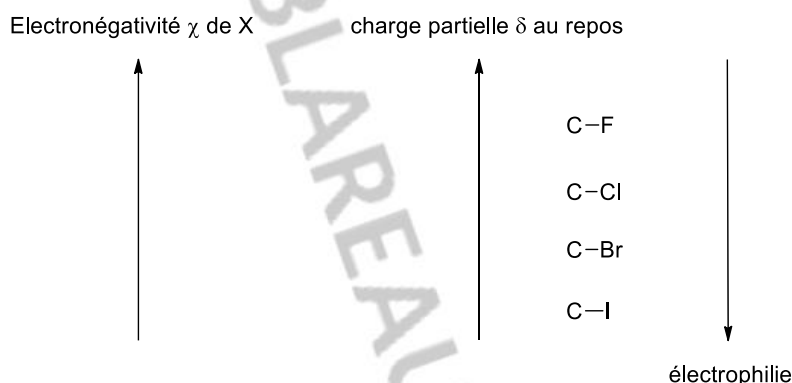
Comparons l'influence de l'atome d'halogène sur l'électrophilie des halogénoalcanes.



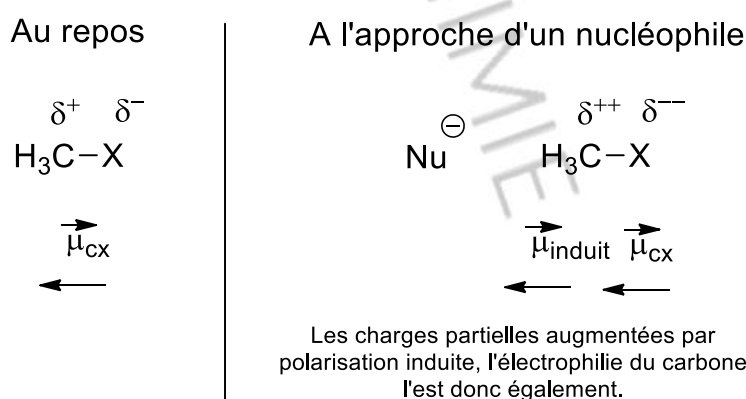
En raison de la différence d'électronégativité ($\chi_X > \chi_C$), la répartition des électrons entre les deux atomes C et X est dissymétrique, ils sont en moyenne plus proches de l'atome le plus électronégatif. Il en résulte la présence de charges partielles et d'un moment dipolaire permanent. La charge partielle positive sur le carbone fonctionnel met en évidence son électrophilie.



La polarisation permet-elle d'expliquer l'évolution de l'électrophilie observée expérimentalement ?



Visiblement non ! Au repos, la charge partielle est plus forte dans un fluoroalcanes et c'est le moins réactif de la famille des halogénoalcanes. En fait, lorsqu'un nucléophile s'approche d'un halogénoalcanes avant de réagir, il repousse les électrons et **induit une polarisation supplémentaire**. C'est dans cette situation, juste avant la formation de la liaison, qu'il faut analyser les charges partielles.



Plus l'atome d'halogène est volumineux, plus la liaison C-X est polarisable, plus la séparation des charges sera importante au moment de l'approche du nucléophile.

Ainsi, l'effet de polarisabilité est l'effet prépondérant, c'est lui qui permet de retrouver le bon ordre d'électrophilie dans les halogénoalcanes.

