# **Chimie Orga Cours 2 : LA RÉACTIVITÉ**

# TUTORAT NIÇOIS

# I- Intro

Les atomes qui composent une molécule sont bien définis spatialement par des liaisons covalentes (impliquant la structure électronique des atomes). Lors d'une réaction chimique, cet agencement change (on casse des liaisons pour en créer d'autres).

# II- Aspects thermodynamiques et cinétiques

Lors d'un réaction chimique, l'arrangement spatial change selon 2 paramètres :

- ♣ La thermodynamique, qui caractérise le changement d'énergie et d'ordre lors de la réaction
- La cinétique, qui caractérise la vitesse de la réaction

### A/ Aspects thermodynamiques

Les réactions chimiques sont souvent **renversables** et sont caractérisées à tout instant par <u>Qr</u> (quotient de réaction) qui indique <u>l'avancement</u> de la réaction. A **l'équilibre, Qr = K**, la constante d'équilibre de la réaction (plus <u>K est grand</u>, plus la <u>réaction</u> est déplacée <u>vers la droite</u>).

D'après l'équation de **Gibbs**  $\Delta_r G^\circ = -R \times T \times In(K)$ 

Avec  $\Delta_r G^{\circ}$  la différence d'enthalpie libre (la **différence d'énergie**) entre les **réactifs et les produits**, R constante des gaz parfaits (=8,3 ; osef), et K la constante **d'équilibre** de la réaction.

Donc quand <u>K augmente</u>, la différence d'énergie entre les réactifs et les produits augmente ( $\Delta_r G^{\circ}$  devient plus négatif) donc l'énergie des produits diminues. La

<u>thermodynamie cherche donc à avoir les molécules les plus stables</u> (= les plus basses en énergie)

D'après  $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ$  l'ordre évolue aussi à chaque réaction, caractérisé lui par l'entropie

### B/ Aspects cinétiques

Les réactions sont régies par des **constantes de vitesse k** 

$$\alpha A + \beta B \stackrel{k_1}{\Longrightarrow} \gamma C + \delta D$$

- 4 On a d'ailleurs  $K = \frac{k1}{k2}$  (lien thermodynamique/cinétique : les 2 caractérisent la même réaction)
- Loi de vitesse:
  - Si la réaction est mono-moléculaire (<u>d'ordre 1</u>), on a v = k[A]
  - Si la réaction est **bimoléculaire** (d'ordre 2), on a v = k[A][B]
- Loi <u>d'Arrhenius</u>:  $k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}}$

Avec <u>A</u> facteur d'<u>encombrement stérique</u> (diminue quand la taille de la molécule et son encombrement stérique augmente), <u>Ea l'énergie d'activation</u>, <u>T la température</u> et R la constante des gaz parfaits

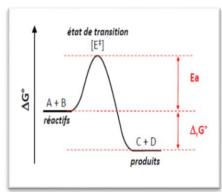
- o Quand la **taille** de la molécule **augmente**, la **cinétique diminue**
- Quand la température augmente, la cinétique augmente
- o Quand l'Ea (énergie d'activation) augmente, la cinétique diminue
- <u>L'Ea, l'encombrement stérique et la température influent</u> directement la vitesse

### C/ Profils réactionnels

La réaction se fait des réactifs vers les produits en passant par un/des

états transitionnels non isolables et des fois par des intermédiaires réactionnels.

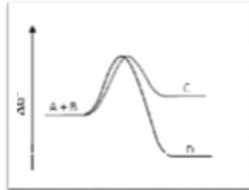
La cinétique est caractérisée par la barrière énergétique qu'il faut franchir pour réaliser la réaction. Il faut fournir de l'énergie au système (chaleur++) pour atteindre l'état de transition. C'est l'Ea. L'Ea impacte donc la cinétique de la réaction.



♣ La thermodynamique est caractérisée par la différence d'énergie entre réactifs et produits uniquement. C'est le  $\Delta_r$ G°. Il est indépendant du chemin réactionnel (voir vos cours de chimie G).  $\Delta_r$ G° impacte donc la thermodynamique de la réaction.

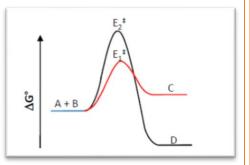
De mêmes réactifs peuvent aboutir à des produits différents, on a alors des compétitions de réaction

- ♣ Ici, les 2 voies réactionnelles ont la même Ea, la cinétique est donc égale dans les 2 voies, aucune voie n'est cinétiquement favorisée
- La molécule C est beaucoup plus énergétique que la D, la voie vers D est thermodynamiquement favorisée



♣ Cette réaction aboutira surtout à la molécule D par contrôle thermodynamique

- ♣ Ici, la voie C a une Ea plus basse que la voie D, elle est cinétiquement favorisée
- La molécule C est plus énergétique que la molécule D, la voie D est donc thermodynamiquement favorisée



- 4 On peut sélectionner la molécule souhaitée en exerçant un contrôle par la température :
  - o En augmentant la température, on exercera un contrôle thermodynamique et on sélectionnera D
  - o En baissant la température, on exerce un contrôle cinétique et on sélectionne la molécule C

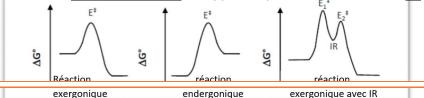
# D/ L'état de transition

C'est un état non isolable et riche en énergie, atteint lorsque l'Ea a été fournie. Une fois atteint, la réaction se fait. /!\ l'état de transition ≠ intermédiaire <u>réactionnel</u>++, qui lui est isolable /!\. L'état de transition n'est pas isolable, on ne sait donc pas à quoi il ressemble. Le **postulat de Hammond** est

La structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie.

### Ainsi:

- ♣ Dans une réaction endergonique sans IR, la structure de l'état de transition se rapproche plus de la structure des produits
- ♣ Dans une réaction <u>exergonique</u> sans IR, la structure de l'état de transition se rapproche plus de la structure des réactifs
- ♣ Dans une réaction avec un intermédiaire réactionnel (IR) sans IR, la structure de <u>l'état de transition</u> se rapproche plus de la structure de l'<u>IR</u>



# III- Réactivité

Une **réaction** implique une **rupture de liaison** ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) puis **formation d'autres** liaisons ( $\sigma$  ou  $\pi$ ). On cherche à obtenir les <u>molécules les plus stables possibles</u> compte tenu des conditions données

On peut classer les réactions selon le type ou selon le mécanisme de réaction

# A/ Types de réactions

Substitutions: un groupement X remplace un groupement Y, la nature des liaisons reste inchangée

 $\blacktriangle$  Additions: rupture d'un système π au profit de 2 liaisons σ

Liminations : contraire de l'addition, rupture de 2 liaisons σ au profit d'un système  $\pi$ 

Réarrangements (=transpositions) : même formule brute, changement de chaine carbonée

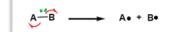
- Réactions acido-basiques (vues dans le cours 3 plus en détails) : échanges de protons entre un acide et une base
- \* Réactions d'oxydo-réduction : modification de l'état d'oxydation de certains atomes d'une molécule en faisant appel à 2 couples RedOx

# B/ Mécanismes de réaction

C'est pour décrire des mouvements électroniques lors des réactions. On a 2 mécanismes différents :

### **♣** La rupture homolytique (rare) :

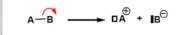
- La liaison se casse de manière homogène (1 électron part de chaque côté)
- Surtout le cas lorsque la liaison n'est pas polarisée ++



- o Aboutie à des espèces radicalaires
- On utilise des flèches uni-croches (car mouvement d'un seul électron)

# 

- La liaison se casse de manière hétérogène (les 2 électrons partent du même côté)
- La liaison doit être polarisée pour subir ce mécanisme ++



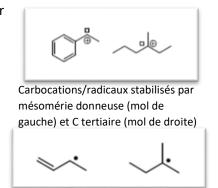
- Aboutie à des espèces ioniques, avec potentiellement une case vacante
- On utilise des flèches **bi-croches** (mouvement de 2 électrons)

# C/ Intermédiaires réactionnels

Certaines réactions utilisent des **intermédiaires réactionnels**, ce sont des espèces **isolables** qui apparaissent en cours de réaction. Ces IR doivent être **les plus tables possibles**. La stabilité d'un intermédiaire réactionnel peut être déterminée grâce à l'examen des <u>effets électroniques</u> agissant sur elle.

- <u>Les carbocations</u>: ce sont des espèces déficitaires en électrons, chargées
   + et possédant une case vacante.
  - Ils sont stabilisés par les effets venant combler leur lacune électronique, comme une mésomérie donneuse ou des effets inductifs donneurs. C'est pourquoi la stabilité des carbocations tertiaires > secondaires > primaires (car plus d'effets I+ dispo)

- o Ils sont cependant déstabilisés par les effets aggravant leur vacuité électronique, comme des effets inductifs attracteur (ex : des groupement CF<sub>3</sub>)
- Les radicaux : possèdent un électron libre dans leur cortège électronique. Ils se comportent pareil que les carbocations, pour leur stabilité.



- Les carbanions : contraires des carbocations, ils ont une surcharge électronique, sont chargé - et on un DNL
  - o Ils sont stabilisés par une diminution de leur charge électronique, ex effets inductifs attracteurs (I-) (ex : CF<sub>3</sub>)
  - Ils sont déstabilisés par une augmentation de la charge électronique, ex I+ et substituants. Ainsi, tertiaires < secondaires < primaires

Carbanions stabilisés par mésomérie receveuse (mol de gauche) et C primaire (mol de droite)

Plus l'intermédiaire réactionnel est stable, plus le chemin réactionnel est favorisé, au niveau cinétique (un peu) mais surtout thermodynamiquement.

### D/ Sélectivité

Les différentes sélectivités sont souvent dépendantes de la stabilité des intermédiaires réactionnels

- Régiosélectivité : se dit d'une réaction qui conduit à des isomères de positions dans des proportions différentes (peut aller jusqu'à 100% de régiosélectivité)
- **Chimiosélectivité** : se dit d'une réaction ne **modifiant qu'une** partie/fonction de la molécule sur toutes celles où elle pourrait réagir (peut aller jusqu'à 100%)

- Stéréosélectivité : se dit d'une réaction aboutissant à des stéréo-isomères (R/S; Z/E) dans des proportions différentes (peut aller jusqu'à 100%)
- ♣ Stéréospécificité : se dit d'une réaction qui, pour 2 substrat de configurations absolue contraires, donne 2 produit de configuration **absolue contraire**  $(R \rightarrow S \text{ et } S \rightarrow R \text{ ou } R \rightarrow R \text{ et } S \rightarrow S)$

La plupart des sélectivités sont observée sous contrôle cinétique (on utilisera le postulat de Hammond pour justifier le niveau énergétique le plus bas d'un chemin réactionnel)

### E/ Solvants

Les réactions ne se déroulent pas sous vide, mais dans un milieu appelé solvant. Il existe plein de solvants différents, qu'on regroupe en 3 catégories selon leurs propriétés physico-chimiques.

- Les solvants polaires protiques : solvants polarisés capables de donner et de recevoir des liaisons hydrogènes avec les réactifs (ex : eau, alcools...)
- Les solvants polaires aprotiques : solvants polarisés capable de recevoir mais PAS de donner des liaisons hydrogènes (ex : DMSO, DMF, THF...)
- Les solvants apolaires : incapables de faire des liaisons H ou même des interactions dipôle-dipôle de Keesom (ex : alcanes, alcènes, CCl<sub>4</sub>)

# Nucléophilie et électrophilie

Les **réactions hétérolytiques** sont principalement dues à la polarisation des liaisons. Elles mettent en scène des espèces nucléophiles et électrophiles.

# A/ Nucléophilie

Un nucléophile est une espèce à forte densité électronique, attirée par les charges +

Il possède des doublets d'électrons facilement disponibles (DNL, charge formelle négative, doubles/triples liaisons) pour pouvoir les donner et former une liaison avec un autre atome (qui sera lui déficient en électrons, voir plus loin). Ex :

L'encombrement stérique de la molécule diminue la nucléophilie (donc au plus une molécule est grande et substituée, au moins elle est nucléophile)

Plus le doublet est disponible, plus le site est nucléophile

Lorsque la taille de l'atome augmente, le doublet devient plus disponible pour créer une liaison, or la taille augmente vers le bas et la gauche du TPE, donc la nucléophilie augmente vers le bas et la gauche du TPE

# B/ Électrophilie

Un électrophile est une espèce déficiente (= pauvre) en électron, attirée par les charges -

Il peut accepter une paire d'électrons (venant d'un nucléophile) pour former une liaison. Ex: carbocations, protons, carbonyle (le C des fonctions cétones, acide carboxyliques etc), acides de lewis

Il possède une lacune électronique (cations, acides de Lewis) ou a la possibilité de libérer une orbitale par mécanisme concerté (ex : carbonyles)

# C/ Nucléofugacité

La nucléofugacité est la capacité d'un atome (ou groupe fonctionnel) X à quitter la molécule auquel il appartient en brisant une liaison C-X

Elle est déterminée à partir de la stabilité de l'espèce une fois isolée. Si celle-ci est stable hors de la molécule, on a un bon nucléofuge. La nucléofugacité est donc élevée pour les bases faibles (stables, voir cours sur acide/base en orga)

# Les substitutions nucléophiles

Dans ces réactions, le nucléophile attaque un centre électrophile et fait partir un nucléofuge

Plusieurs facteurs doivent être pris en compte pour une SN :

- La classe de la fonction C-X : nullaire (C électrophile relié à 3 H et au nucléofuge), 1<sup>aire</sup>, 2<sup>aire</sup>, 3<sup>aire</sup>
- Le solvant : polaire protique / polaire aprotique / apolaire
- La nucléofugacité de X : capacité de X de partir de la molécule ; si forte, réaction rapide
- La nucléophilie du réactif : plus celle-ci est forte, plus la réaction est rapide

A RETENIR CAR FREQUENTS +++

Nucléophiles :

Bons: I⁻, Br⁻, N≡C⁻, MeO⁻

Moyens : Cl-

**Nucléofuges** 

Bons: IT, Br

Moyens: Cl-, H<sub>2</sub>O

Mauvais: HO-

# A/ Les SN d'ordre 1

Elles ont une cinétique d'ordre 1 (prennent en compte uniquement le réactif, pas le nucléophile)

Elles se déroulent en 2 étapes, avec un intermédiaire réactionnel (carbocation) :

4 1ère étape : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan. Étape lente,

cinétiquement

déterminante (Ea beaucoup plus élevée

que pour la 2<sup>ème</sup> étape) et renversable

4 2ème étape : attaque du nucléophile sur le carbocation (très électrophile), d'un côté ou de l'autre du carbocation de manière équiprobable ++. Si C asymétrique, aboutie à une racémisation/ épimérisation selon le nombre de C\*

Ainsi, les SN 1 ne sont **ni stéréosélectives, ni stéréospécifiques** (configuration au hasard à cause de cette attaque équiprobable du carbocation)

Tous les facteurs favorisants l'apparition et le maintien du carbocation favorisent la SN1 :

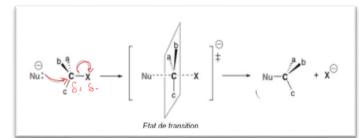
- Substrat tertiaire ++ ou secondaire stabilisé (mésomérie) PAS PRIMAIRE
- **♣** Solvant polaires **protiques** (donnes des liaisons H au carbocation)
- **Bon nucléofuge** et **nucléophile moyen** (pour créer le carbocation par départ du nucléofuge *avant* l'attaque du nucléophile)

# B/ Les SN d'ordre 2

Elle a une cinétique d'ordre 2 (prend en compte substrat et nucléophile)

C'est un **mécanisme concerté** en 1 seule étape : **le nucléophile attaque** le centre électrophile en **même temps que le nucléofuge part**. L'attaque se fait **en anti** +++

(à l'opposé du nucléofuge)
pour créer un état
transitionnel de C
pseudo-pentavalent et on
a donc une inversion de
la configuration RELATIVE
dite « inversion de



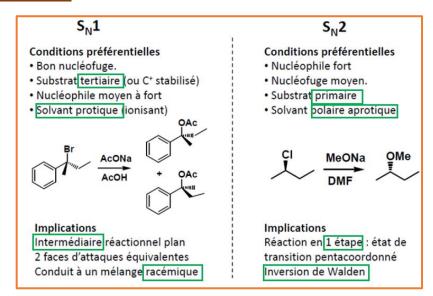
nécessairement de changement de configuration absolue (R $\rightarrow$ S ou S $\rightarrow$ R) même si vrai dans 90% des cas++  $\stackrel{\wedge}{\Lambda}$ )

Cette réaction est donc **stéréosélective et stéréospécifique** (la configuration d'arrivée est due à celle de départ, et en rien au hasard car attaque en anti)

Tous les facteurs **favorisant le C pseudo-pentavalent** favorisent la SN2. Etant **très encombré de base**, tous les facteurs ne le surchargeant pas plus le favorise.

- **♣** C 1<sup>aire</sup> ou 2<sup>aire</sup> (faible encombrement) PAS TERTIAIRE ++
- Solvant polaire aprotique (défavorise SN1 et ne donne pas de liaison => permet de ne pas trop encombrer le C pseudo-pentavalent)
- **Bon nucléophile** et **moyen nucléofuge** (pour que le nucléofuge ne parte pas avant l'attaque du nucléophile)

### C/ Récap'

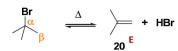


Walden » (/\ pas

# VI- Les éliminations

Rappel : réactions consistant à passer de 2 systèmes  $\sigma$  a un système  $\pi$ 

Elles ont lieu en présence d'une base, de chaleur, d'une molécule avec un nucléofuge et d'un H en  $\beta$ 



L'alcène est formé par **l'élimination du nucléofuge et d'un proton** (ou autre nucléofuge) **en β** 

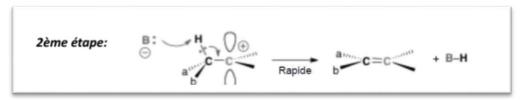
# A/ Les éliminations d'ordre 1

Elle a une cinétique d'ordre 1

Comme la SN1, elle se fait en 2 étapes successives

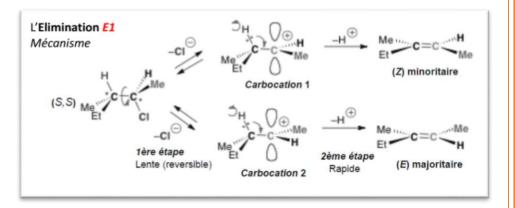
<u>1ère étape</u>: départ du nucléofuge et formation du carbocation plan (intermédiaire réactionnel), étape lente, réversible et cinétiquement déterminante

2ème étape: un proton (H<sup>+</sup>) est arraché en β par une base pour former l'alcène. Pour cette étape, il faut que le proton à arracher soit sur le même plan que l'orbital p laissée vacante pour des raisons énergétiques.



Pour la E1, le proton est arraché de manière à respecter la règle de Zaitsev +++ :

Si plusieurs alcènes peuvent se former lors d'une réaction d'élimination, l'alcène le plus substitué et de configuration E se forme majoritairement



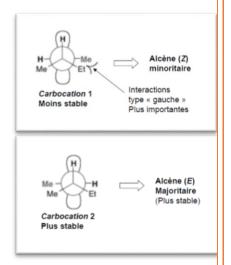
On peut former l'alcène le plus stable (E) pour respecter Zaitsev en **tournant autour de l'axe C-C** <u>sauf dans les cycles</u> on ne peut pas tourner car la structure est figée)

L'alcène E est majoritaire car son IR était moins gêné stériquement (était moins énergétique) donc <u>contrôle</u> thermodynamique

Cette réaction est donc **stéréosélective**, **régiosélective mais NON stéréospécifique** 

De même que la SN1, facteurs favorisants l'apparition et le maintien du carbocation favorisent la E1

- Carbone secondaire/tertiaire
- **Base** forte/moyenne
- **♣** Chaleur +++
- Solvant polaire protique
- Bon nucléofuge

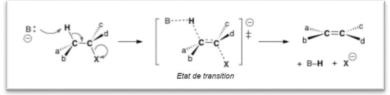


### B/ Les éliminations d'ordre 2

Elles ont une cinétique d'ordre 2

**1 seule étape** : la base arrache le proton en  $\beta$  en même temps que le nucléofuge part. Le proton arraché doit être <u>en antipériplanaire</u> du nucléofuge +++ (de l'autre côté). Cette réaction respecte la règle de <u>Zaitsev</u> (alcène le plus substitué et de configuration relative E) <u>quand c'est possible</u>, MAIS l'arrachement du <u>proton en anti prime</u> sur Zaitsev ++. Pour respecter l'élimination du proton en

antipériplanaire, on peut tourner autour de la liaison C-C pour mettre un proton en β en



anti (sauf dans les cycles où on ne peut pas tourner car la structure est figée)

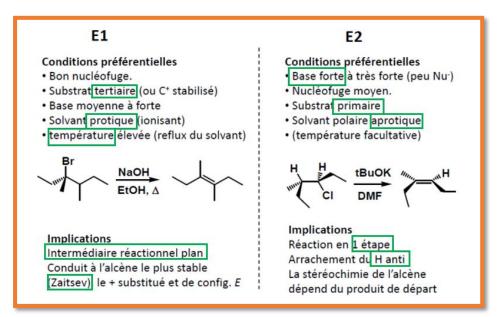
La réaction est sous contrôle cinétique

Elle est stéréosélective, stéréospécifique et régiosélective

Conditions pour qu'elle se réalise (les mêmes que la SN2, avec une base forte ++ en plus)

- **Base forte**/très forte (et peu nucléophile, sinon, compétitions)
- Carbone primaire/secondaire
- Solvant polaire aprotique
- Nucléofuge moyen
- **Chaleur** (mais pas nécessairement)

# C/ Récap'

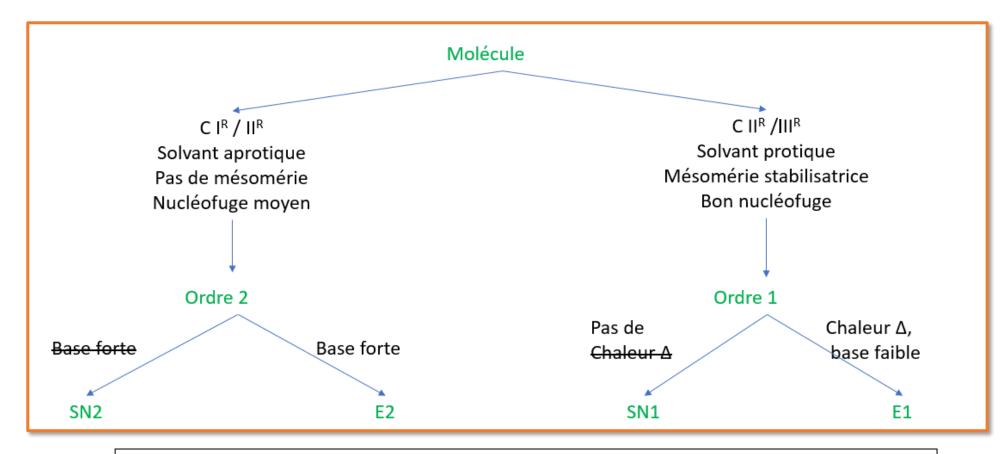


# D/ Compétitions substitution nucléophile/éliminations

(Mieux vues au cours 3 🗐)

- ♣ En cas de **chaleur** (Δ) ou de **base forte non nucléophile** (ex : tBuOK, LDA...) les **éliminations** sont systématiquement favorisées ++
- Attention : les alcoolates peu encombrés (MeONa et EtONa) sont des bases fortes et nucléophiles : pièges ++

# E/ Quelle réaction ai-je sous les yeux ? ++



Bon courage à tous pour ce cours d'orga 🗟

Ce n'est pas un cours très simple mais essentiel à savoir pour comprendre le reste des cours d'orga sur la réactivité avancée ++ PAS UN COURS IMPASSABLE DU TOUT ++ (l'année dernière, 6 QCMs sur les 8 en orga étaient sur les cours faits à la tut' rentrée +++)

Bref, tout ça pour dire: bossez le bien et vous serez laaargement récompensés au concours ③ si vous avez du mal avec une notion, hésitez pas à regarder le diapo de la tut' rentrée, on explique plus et il y a plus d'images qui peuvent aider à la compréhension (que je n'ai pas mises pour rendre cette fiche plus synthétique) et si ça coince toujours, le forum est là pour vous aider (et nous aussi, si vous nous voyez, vous pouvez nous poser des questions, promis on mord pas!)

Et bon courage pour cette année difficile, allez-y à fond ça vaut le coup! On reste derrière vous pour vous soutenir! Louis et Mathis

