

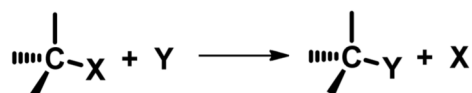


## Introduction

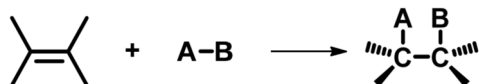
Une réaction aboutit à la rupture de liaisons, et à la formation de nouvelles liaisons. Le but d'une réaction, c'est d'aboutir au composé le plus stable possible ! On va voir dans ce cours les grands principes de réaction, ainsi que les grands mécanismes entrant en jeu dans les prochaines réactions étudiées.

## I. Les différents types de réactions

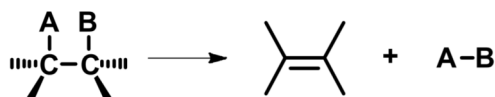
\* **Les substitutions :** X est remplacé par Y, sans changement de nature des liaisons.



\* **Les additions :** Un système  $\pi$  est rompu au profit de 2 liaisons  $\sigma$ .



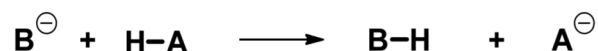
\* **Les éliminations :** ruptures de liaisons  $\sigma$  au profit d'un système  $\pi$ .



\* **Les réarrangements/Transpositions :** modification du squelette carbonée, mais même formule brute.



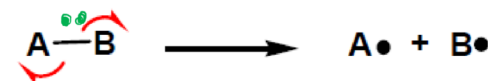
\* **Les réactions acido-basiques :** échange de proton entre un acide et une base.



## II. Mécanismes réactionnels

Ce sont la description du mouvement des électrons. On a deux types de mécanismes :

### A) Les mécanismes homolytiques

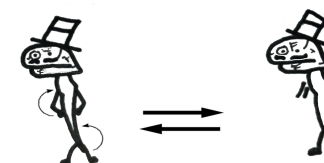


Ici, les liaisons se cassent de manière **homogène**, et donnent des **espèces radicalaires**. Pour les représenter, on utilise des flèches simple croche (mouvement d'un seul électron). Ce mécanisme est **peu fréquent**, et on le retrouve surtout pour des **liaisons peu polarisées** (C-C, C-H, ...).

### B) Les mécanismes hétérolytique



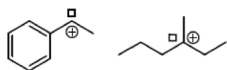
A contrario, la liaison va ici se casser de manière **hétérogène**, et une espèce va récupérer les deux électrons de la liaison, ce qui va aboutir à des **espèces ioniques**. On utilise ici des flèches double croche, car deux électrons (ceux de la liaison) sont mis en mouvement. C'est ce qui se passe majoritairement avec des **liaisons polarisées** (C-Cl, C-Br, ...)



### III. Intermédiaires réactionnels

Ce sont des **espèces isolables** le plus souvent **chargées**, qui permettent de faire une « pause » dans le chemin réactionnel. Contrairement à l'état de transition, **l'IR est physiquement isolable**, c'est comme une aire d'autoroute : on peut s'y arrêter ( *c'est un peu comme les étapes dans les voies métaboliques, chaque étape amène vers un IR*).  
**Plus un intermédiaire sera stable, plus on aura tendance à passer par cet IR**, ce qui va influencer le produit final. On va étudier 3 types d'IR

#### A) Les Carbocations



Les carbocations sont des espèces **chargées** + possédant une **case vacante**, et **déficientes en électrons**. Ils sont **stabilisés par tout apport d'électrons**, et **déstabilisés par tout retrait d'électrons**. Donc **les C+ sont stabilisés par des EI / Mesomérie donneurs**, Et **déstabilisés par les EI attracteurs**.

#### B) Les Carbanions



C'est une **espèce chargée -**, **riche** en électrons et possédant un **DNL**. Ils seront donc **stabilisés par des effets inductifs attracteurs**, **des mésoméries receveuses**, **déstabilisés par des effets inductifs donneurs**.

#### C) Les Radicaux

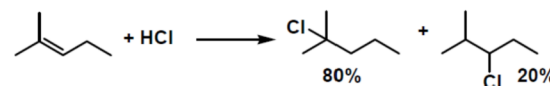


Leur stabilité est **semblable à celle des carbocations**.

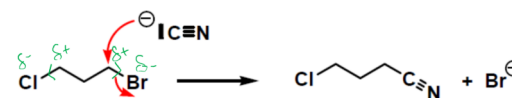
### IV. Les sélectivités

En fonction de la réactivité de la molécule, on va avoir des sélectivités différentes. **La sélectivité est très intimement liée à la thermodynamique** de la réaction, **ainsi qu'à sa cinétique**. On a plusieurs sélectivité, qu'on va étudier maintenant :

**\* Régiosélectivité :** se dit d'une réaction qui conduit à des **isomères de position en proportion différentes** ( *ex : ici, on a une hydrohalogénéation régiosélective à 20 % et 80 %, mais, on peut très bien aller à 100 % de spécificité* ) .



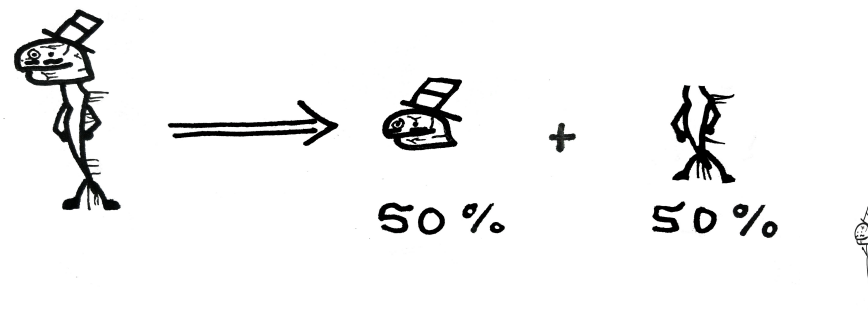
**\* Chimiosélectivité :** se dit d'une réaction qui se fera **principalement avec un groupement chimique plutôt qu'un autre**. ( *ex : ici, le groupement nitrile réagit principalement avec le brome plutôt que le Cl* ).



**\* Stéréosélectivité :** se dit d'une réaction qui conduit à un **mélange de deux stéréoisomères dans des proportions différentes**. ( *ex : on retrouve plusieurs molécules à la fin, mais certaines dans des proportions différentes* ).



**\* Stéréospécificité :** se dit d'une **réaction qui agit sur un unique stéréoisomère**, et donc aboutit à un seul stéréoisomère ( *100% de stéréosélectivité, c'est être stéréospécifique* ).



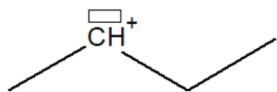
## IV. Stabilité des IR

Il est important de déterminer la stabilité des IR, car elle va permettre de dicter la réaction majoritaire. **On rappelle que les effets mésomères sont plus puissants que les effets inductifs.**

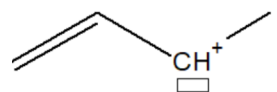
### A) Stabilité des carbocations

On rappelle que les carbocations sont déficitaires en électrons, ils seront donc stabilisés par tout apport d'électrodes.

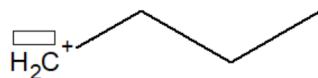
Molécule A



Molécule B



Molécule C



Au niveau de **la molécule A**, on note que le carbocation va recevoir deux effets inductifs donneurs.

Au niveau de **la molécule B**, on a une conjugaison de type  $\pi - \sigma - v$ . On a donc une délocalisation du système  $\pi$  vers la case vacante, ce qui va grandement stabiliser le carbocation

Au niveau de **la molécule C**, on a un seul effet inductif donneur sur le carbocation. Il sera peu stabilisé.

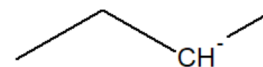
Ainsi, si on doit classer par ordre croissant de stabilité ces molécules, on aurait :



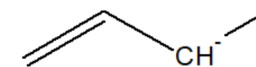
### B) Stabilité des carbanions

Les carbanions sont en surcharge d'électrons : ils seront déstabilisés par tout apport d'électrons.

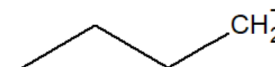
Molécule A



Molécule B



Molécule C



Comme tout à l'heure, il faut bien déterminer les effets qui se passent sur les molécules.

Au niveau de **la molécule A**, on a deux effets inductifs donneurs sur le carbanion, on le surcharge encore plus d'électrons, ça sera très déstabilisant.

Au niveau de **la molécule B**, on a une conjugaison  $\pi - \sigma - n$ , on a donc une délocalisation de la surcharge, ça stabilisera bien le carbanion, car on répartit la charge – sur toute la molécule.

Au niveau de **la molécule C**, le carbanion est en bou de chaîne, il ne subira donc qu'un seul effet inductif donneur.

Ainsi, si on doit classer par ordre croissant de stabilité ces molécules, on aura



Et voilà, c'est la fin de ce troisième cours, celui-là commence enfin à être un peu plus intéressant, et pose des bases très importantes, car ces mécanismes sont retrouvés à tout les niveaux pour la suite ! Dedicaces à tout les doublants que je connais, Gregoire, Solenne, Sarah-inès, Lyne, et grosse dédicace à Théo, t'as la force de tripler, soutient à toi cette année c'est la tienne. Enfin, dédicasse à tout les primants, bossez bien cette TTR pour réussir le CCB comme il faut et bien rentrer dans cette année difficile !