



Introduction

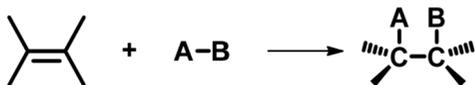
Une réaction aboutit à la rupture de liaisons, et à la formation de nouvelles liaisons. Le but d'une réaction, c'est d'aboutir au composé le plus stable possible ! On va voir dans ce cours les grands principes de réaction, ainsi que les grands mécanismes entrant en jeu dans les prochaines réactions étudiées.

I. Les différents types de réactions

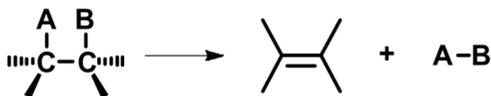
* **Les substitutions :** X est remplacé par Y, sans changement de nature des liaisons.



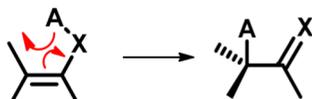
* **Les additions :** Un système π est rompu au profit de 2 liaisons σ .



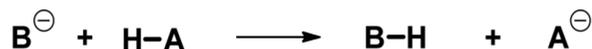
* **Les éliminations :** ruptures de liaisons σ au profit d'un système π .



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



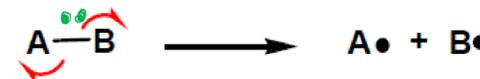
* **Les réactions acido-basiques :** échange de proton entre un acide et une base.



II. Mécanismes réactionnels

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

A) Les mécanismes homolytiques

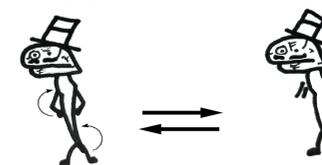


Ici, les liaisons se cassent de manière **homogène**, et donnent des **espèces radicalaires**. Pour les représenter, on utilise des flèches simple croche (mouvement d'un seul électron). Ce mécanisme est **peu fréquent**, et on le retrouve surtout pour des **liaisons peu polarisées** (C-C, C-H, ...).

B) Les mécanismes hétérolytiques



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, ...)

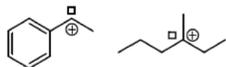


III. Intermédiaires réactionnels

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

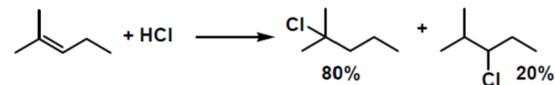


Leur stabilité est **semblable à celle des carbocations**.

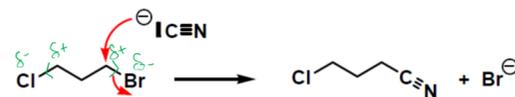
IV. Les sélectivités

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 :

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



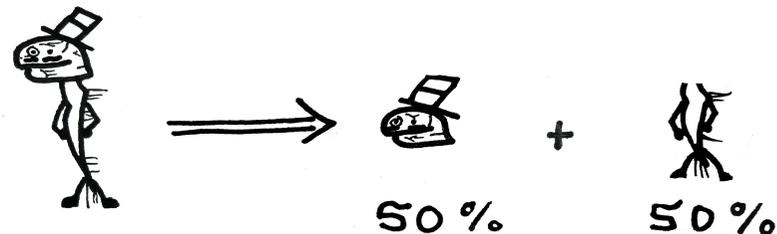
* **Chimioselectivité** : se dit d'une réaction qui se fera **principalement avec un groupement chimique plutôt qu'un autre**. (*ex : ici, le groupement nitrile réagit principalement avec le brome plutôt que le Cl*).



* **Stéréoselectivité** : 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*).



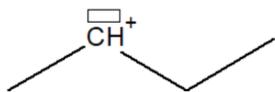
IV. Stabilité des IR

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.**

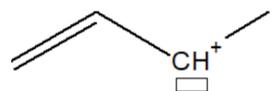
A) Stabilité des carbocations

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

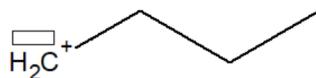
Molécule A



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 π 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.

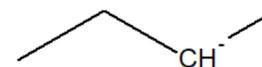
Ainsi, si on doit classer par ordre croissant de stabilité ces molécules, on aurait :



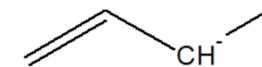
B) Stabilité des carbanions

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

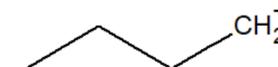
Molécule A



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, ce sera très déstabilisant.

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

Au niveau de **la molécule C**, le carbanion est en bout 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 ! Dédicaces 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 !