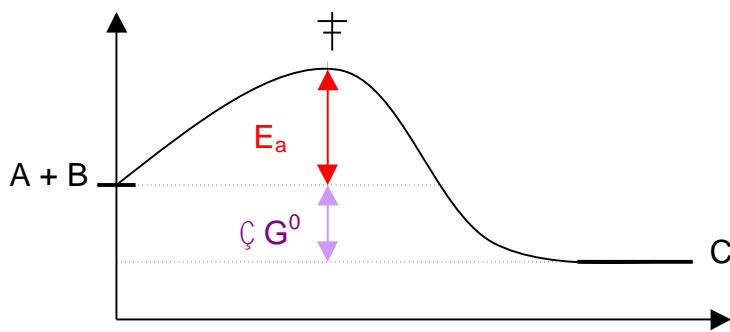


# Cours n°1

## Bases de la réactivité

### I\_ Notions de thermodynamique et symbolisme chimique

#### A. Diagrammes énergétiques



$E_a$  est l'énergie d'activation, soit la quantité à fournir pour faire la réaction  
 $\ddagger$  est l'état de transition

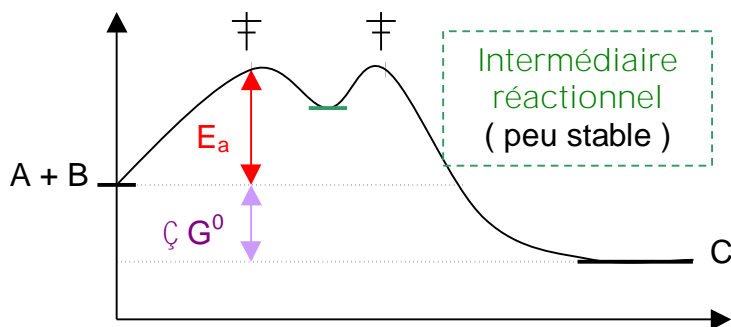
Si  $E_a$  est petit, la réaction est rapide, si  $E_a$  est grand la réaction est lente.

Soit la  $v$  la vitesse de réaction :

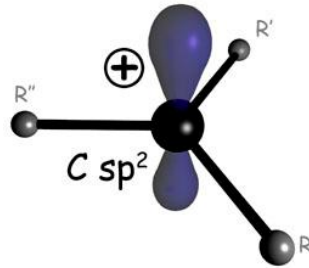
$$V = k * [A] * [B] \text{ où } k = K * e^{-E_a/RT}$$

$$\Delta G^0 = - R * T * \ln K$$

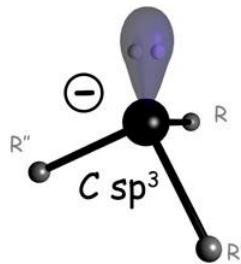
Réaction en deux étapes :



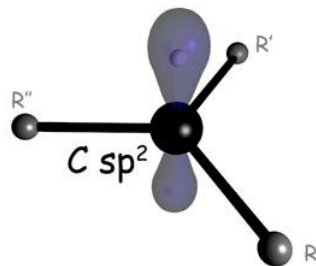
Quelques familles d'intermédiaires réactionnels :



\_ Carbocations



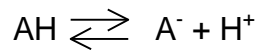
\_ Carbanions



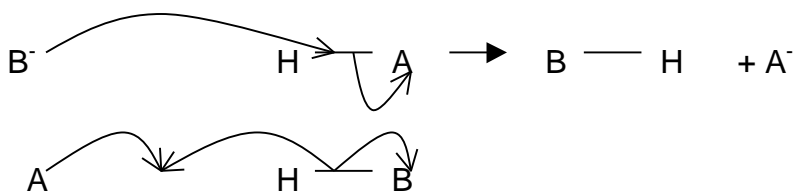
\_ Radicaux

## B. Symbolisme des flèches

A à B



Mécanismes réactionnels :



## C. Notion de nucléophiles et électrophiles

Un nucléophile est une espèce riche en électrons tandis qu'un électrophile est une espèce pauvre en électrons. Les nucléophiles réagissent avec les électrophiles.

Nucléophiles : carbanions  ${}^-\text{CH}_2\text{—R}$ , alcoolates  $\text{R—O}^-$ , thiolates  $\text{R—S}^-$ , carboxylates  $\text{R—COO}^-$  ...

Électrophiles : carbocations  ${}^+\text{CH}_2\text{—R}$ , protons  $\text{H}^+$ , molécules chargées

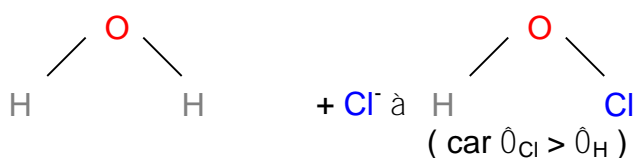
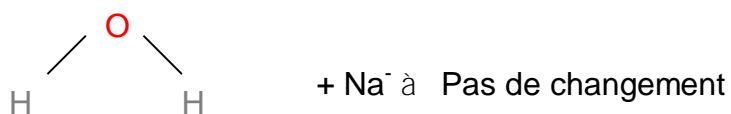
## II\_ Précision de la réactivité

## A. Effets inductifs

Les effets inductifs sont directement liés à l'électronégativité des atomes :

Atome	Électronégativité
F	4
O	3,5
Cl et N	3
Br	2,8
C et I	2,5
H	2,1
Li	1
Na	0,9

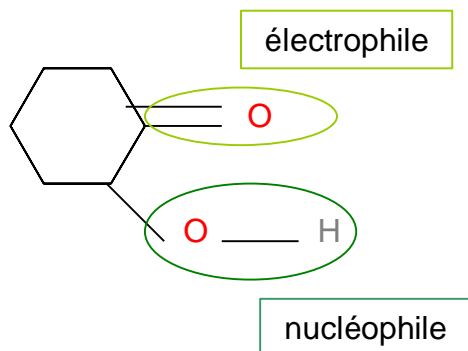
Ceci crée des molécules chargées :



L'effet inductif donneur est +I, l'effet inductif receveur est -I.

à Dans une grosse molécule, il peut y avoir des sites nucléophiles et électrophiles.

Ex :



à Cas des carbocations :

Carbocation  
primaire

Carbocation  
secondaire

Carbocation  
tertiaire

+ stable

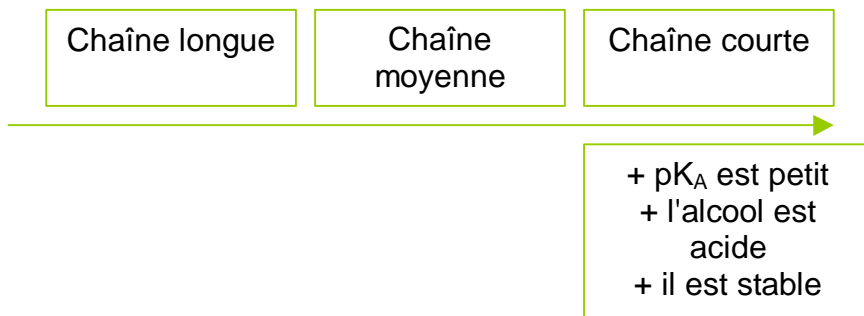
à Cas des alcools :

Alcool  
primaire

Alcool  
secondaire

Alcool  
tertiaire

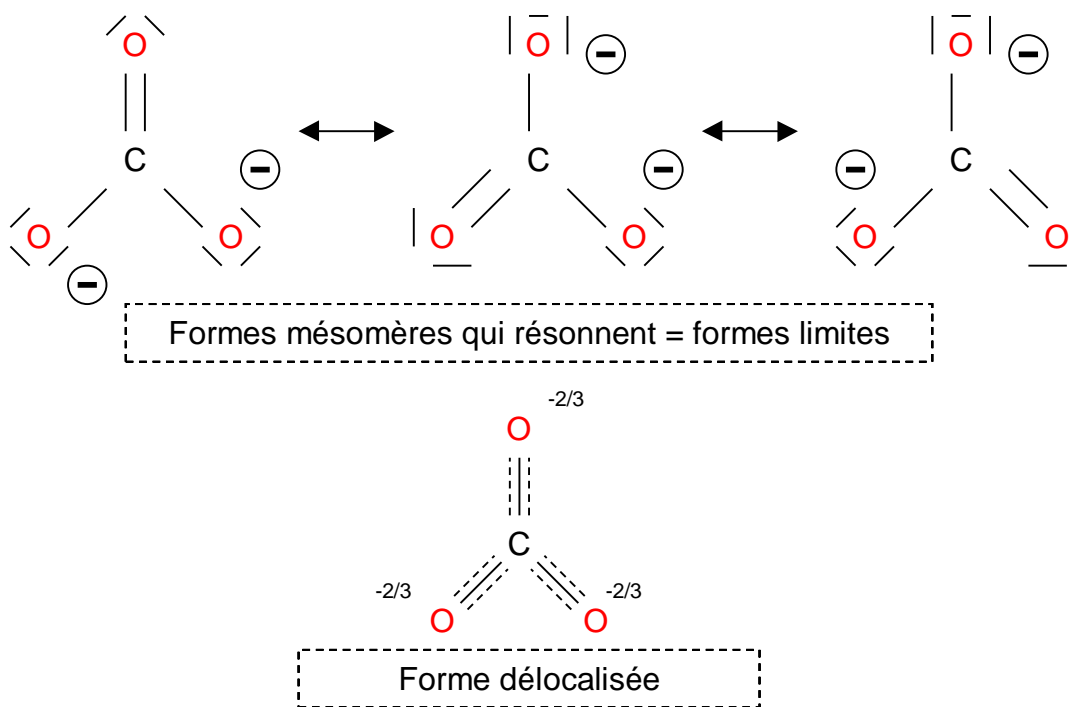
+  $pK_A$  est petit  
+ l'alcool est  
acide  
+ il est stable



Tout ceci s'explique par le fait que les électrons de la liaison entre O et H sont plus ou moins attirés par le reste de la chaîne.

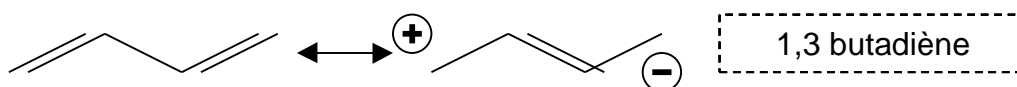
## B. Effets mésomères

La mésomérie ou résonance est un phénomène qui s'applique à des molécules dans lesquelles les électrons conjugués peuvent se délocaliser à différents endroits de la molécule. Seule la position des électrons change.



Les formes mésomères doivent respecter les règles suivantes :

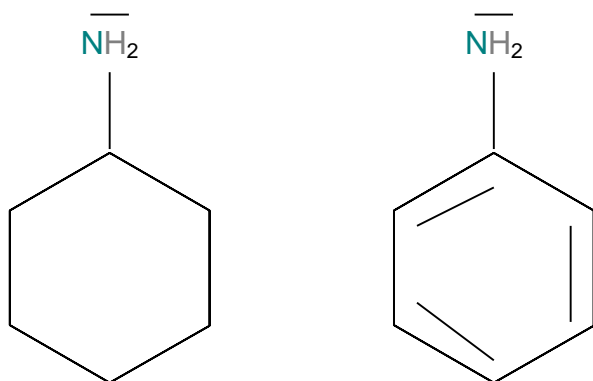
- | Seuls les électrons se déplacent
- | Structure de Lewis correcte
- | Elles doivent avoir le même nombre d'électrons non appariés
- | Les atomes participant à la résonance doivent pouvoir se placer dans le même plan pour permettre le mouvement des électrons entre orbitales



Parmi plusieurs structures de résonance, toutes n'ont pas la même contribution sur la stabilisation. De même, les formes ayant une structure électronique à 8 électrons sont plus stables.

La résonance permet de diminuer l'énergie de la molécule. Elle devient plus basse que celles des formes limites. Plus la molécule a de formes mésomères, plus la molécule est stable.

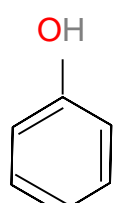
Influence de la mésomérie :



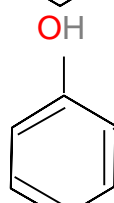
Beaucoup plus basique

à Ceci est dû au fait que la forme avec des doubles liaisons entraîne des effets mésomères avec le doublet non-liant de l'amine, la rendant moins réactive ( plus stable ).

Influence d'un substituant et de sa position :

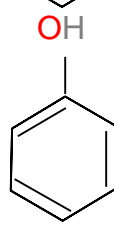


$pK_A = 9,89$

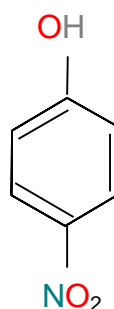


$pK_A = 7,17$

è résonance avec  $NO_2$  è Forme plus acide



$pK_A = 8,28$



$pK_A = 7,15$

### C. Les réactions de substitution nucléophile et d'élimination

## 1) Les substitutions nucléophiles



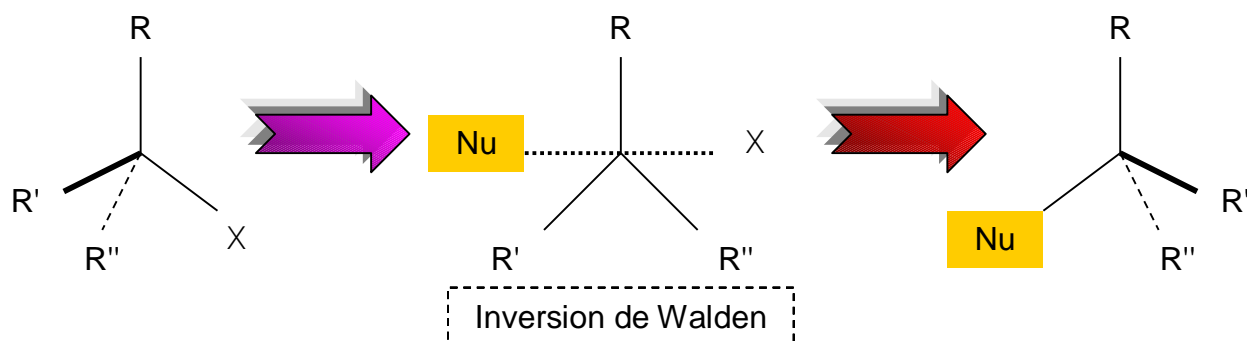
X est un composé halogéné ( Cl, Br, I ... )

### a) Les $SN_2$

Vitesse de réaction :

$$v = k * [R-X] * [Nu]$$

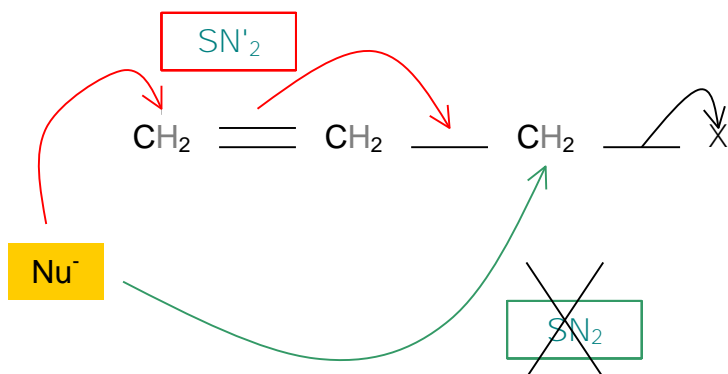
Déroulement de la réaction :



L'inversion est stéréosélective ( = un seul énantiomère ) et stéréospécifique ( = un énantiomère ne donnera qu'un seul type d'énantiomère ).

Cette réaction est sensible à l'encombrement stérique. Moins le nucléophile est encombré, et plus la réaction sera favorable.

Cas des halogénures alkyliques :  $SN_2'$

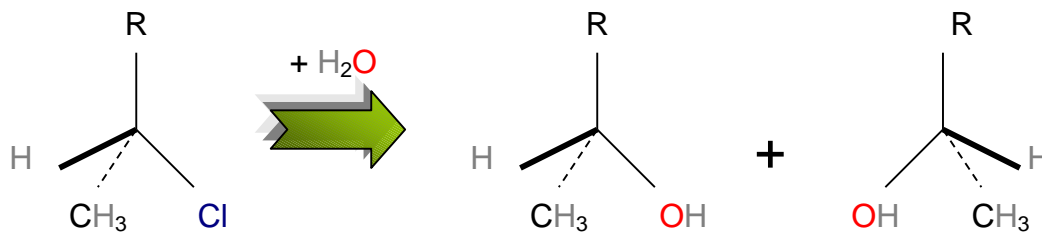


### b) Les $SN_1$

Vitesse de réaction :

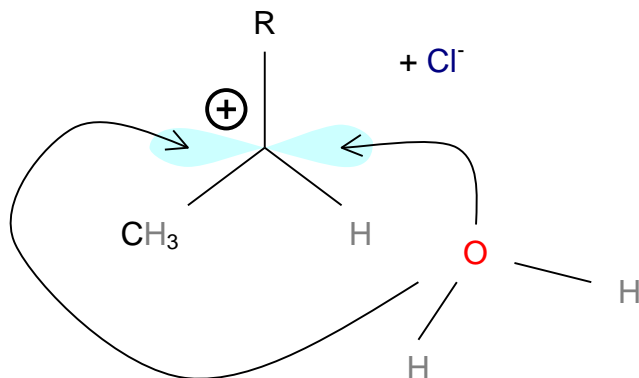
$$v = k * [R-X]$$

Déroulement de la réaction :



Mélange racémique

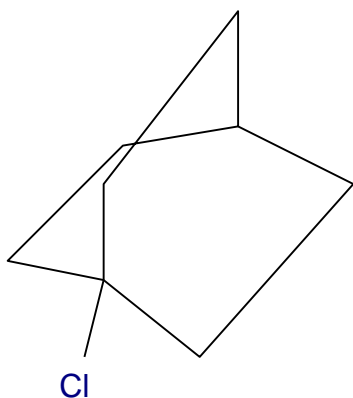
Cette transformation n'est ni stéréospécifique, ni stéréosélective.



Paramètres :

- | Nature du groupement portant :  $SN_1$  plus facile :  $R-I > R-Br > R-Cl > R-F$
- | Classe et nature du  $R-X$
- | Halogénure tertiaire > halogénure secondaire > halogénure primaire >  $CH_3-I$
- | Résonance qui stabilise la forme intermédiaire favorise  $SN_1$
- | Présence d'acides de Lewis dans le milieu favorise  $SN_1$  (  $Ag^+$  ou  $Hg^{2+}$  va attirer X )
- | La forme de la molécule peut jouer :

Ex :

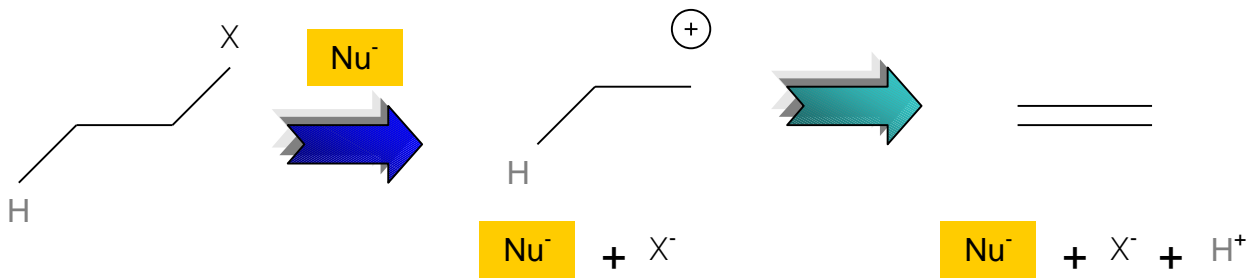


à La forme de la molécule empêche la carbone porteur du Cl de prendre la forme  $sp^2$ . Cette molécule est donc peu réactive en  $SN_1$ .

- | Un solvant polaire ( = polaire ) protique ( = qui peut former des liaisons hydrogènes ) favorisera  $SN_1$  ( les charges des molécules attireront l'anion et la cation, les poussant à se dissocier l'un de l'autre ).
- | Sensible au réarrangement

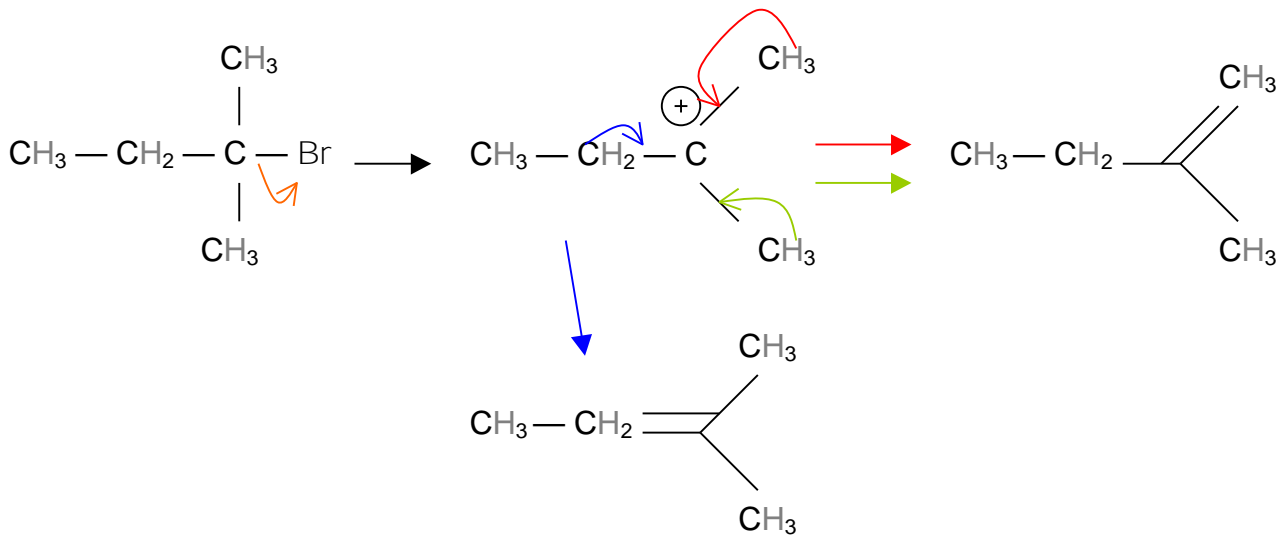
2) Les  $\beta$ -éliminations

a) Les  $E_1$



C'est une réaction régiosélective.

Ex :

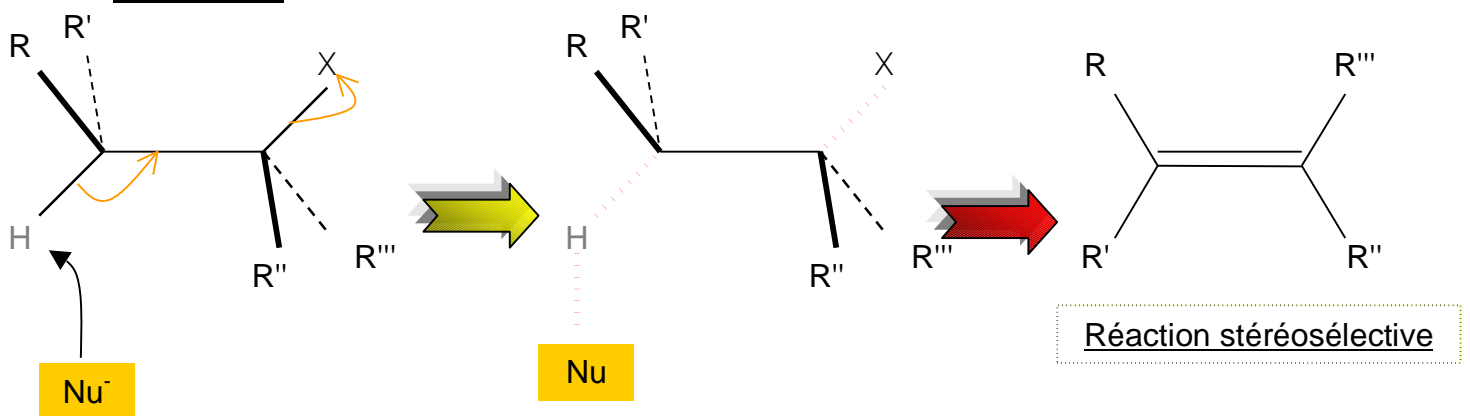


- | Un nucléophile encombré favorisera E<sub>1</sub>
- | Plus la température augmente, plus E<sub>1</sub> primera sur la réaction SN<sub>1</sub>

### b) Les E<sub>2</sub>

à La réaction est stéréospécifique et stéréosélective.  
 Quelques fois, elle peut être régiosélective.

Mécanisme :

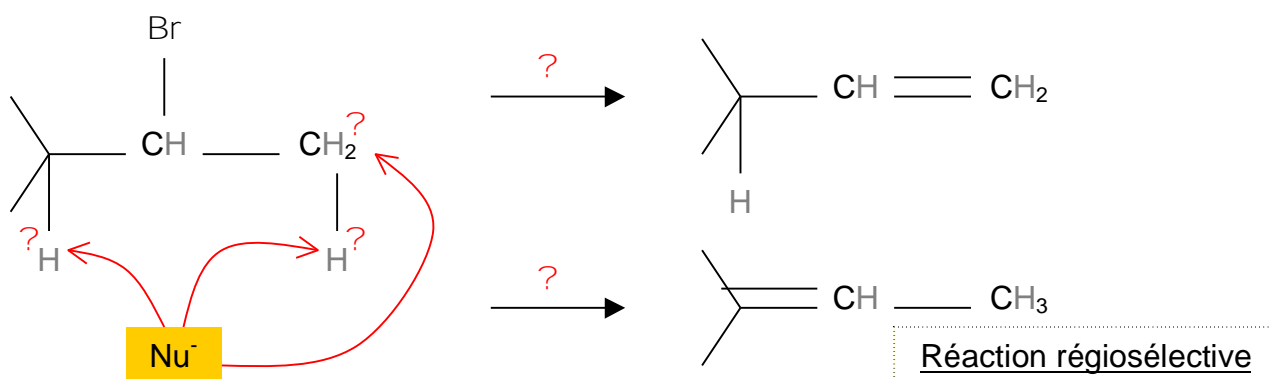


(souvent une base forte)

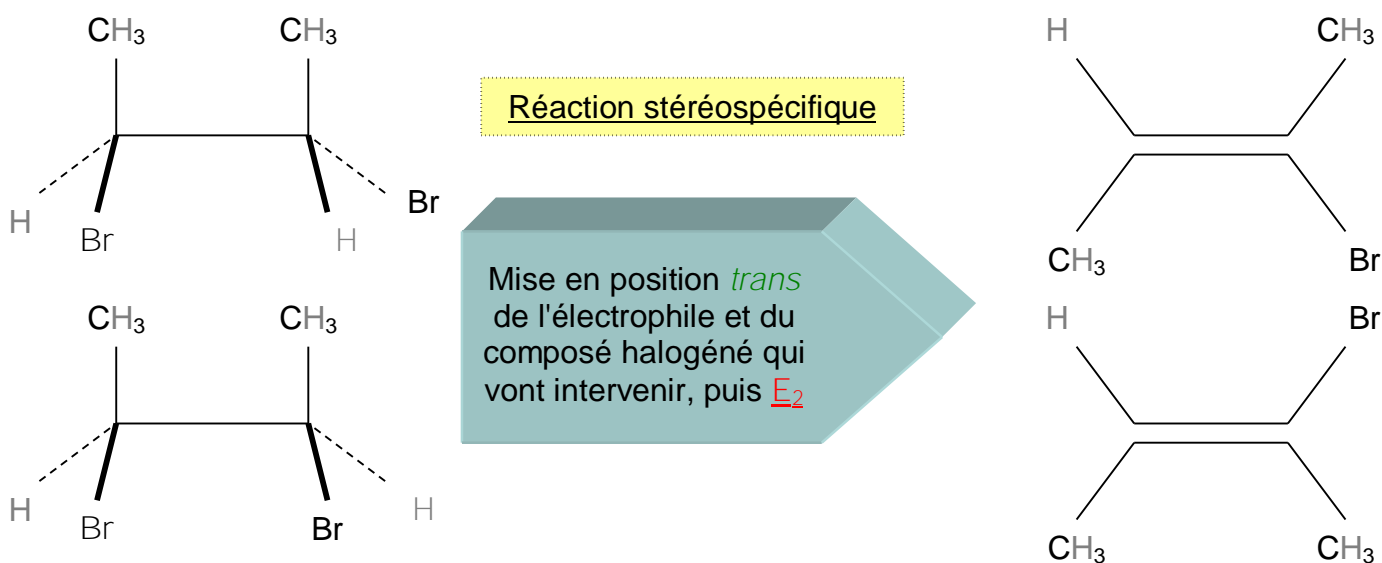
Réaction stéréosélective



### Régiosélectivité :



### Séréospécificité :



Dans le cas où le nucléophile est  $\text{R}-\text{O}^-$  :

- $\text{O}^-$  primaire à  $\text{S}_\text{N}2$  et  $\text{E}_2$  en compétition
- $\text{O}^-$  secondaire
- $\text{O}^-$  tertiaire à  $\text{E}_2$

### Cas des formes cycliques :

