

INTRODUCTION A LA REACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

I. Effets électroniques

A. Effets inductifs

- Intéressent les doublets σ
- Le maximum de densité électronique dans une liaison covalente n'est situé au milieu de la liaison que si la molécule est symétrique : exemple, la liaison C — C de $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$.
- Lorsque la liaison est formée entre deux éléments de nature différente, les électrons sont attirés vers l'élément le plus électro-négatif : la liaison est polarisée.

→ Cette polarisation d'une liaison peut se répercuter sur des groupes voisins ; ainsi, dans $\text{CH}_3 - \text{F}$, le caractère très attracteur du F se répercuté sur le C mais aussi sur les H qui prendront une charge partielle δ^+ : Ce phénomène de transmission d'une charge au travers d'une série d'atomes est appelé effet inductif.

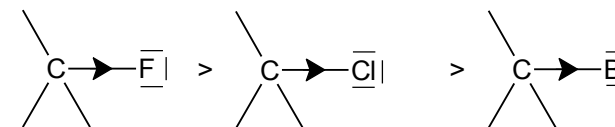
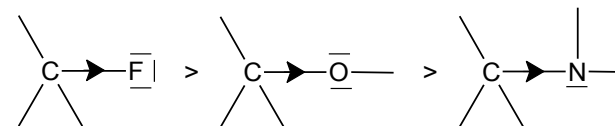
- On appelle **effet inductif négatif** : "**- I**", les effets résultants du déplacement des électrons d'une liaison σ vers un atome plus électro-négatif que le carbone (signe négatif car le C perd partiellement des électrons) ;
- On appelle **effet inducteur positif** : "**+ I**", les effets résultants du déplacement des électrons d'une liaison σ vers le carbone en s'éloignant d'un atome moins électro-négatif que le carbone.



⇒ ces effets se traduisent par la polarisation de la molécule.

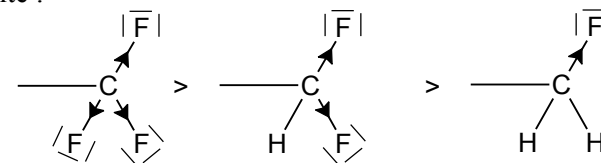
- On utilise comme **référence H dont l'effet inductif est considéré nul**.

1. Effet attracteur - I

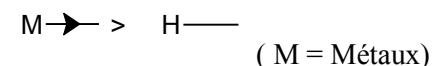


→ L'effet -I croit avec l'électro-négativité croissante de l'hétéroatome

- Additivité :



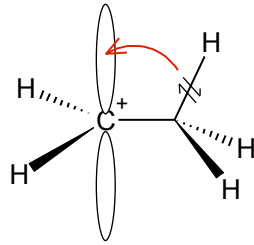
2. Effet donneur :



Remarque : Concernant les groupes alkyles $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, ils se comportent comme donneurs d'électrons vis-à-vis d'un carbocation, par exemple, en raison d'un **phénomène d'hyperconjugaison**. On peut résumer ce phénomène de la façon suivante sur un exemple :

le carbocation $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+$ est plus stable que le carbocation CH_3^+ car le groupe méthyle du premier (CH_3) délocalise partiellement les électrons d'une de ses liaisons C-H dans vers l'orbitale vacante du carbocation. Cela enrichi le carbocation en électrons et diminue donc sa densité de charge positive. Il est ainsi stabilisé car moins appauvri en électrons que CH_3^+ .

Le schéma ci-dessous illustre le phénomène :



B. Effets mésomères

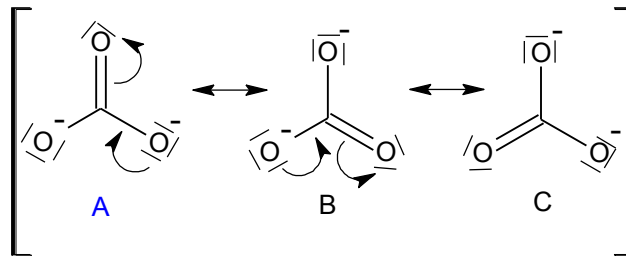
- Intéressent les doublets n (libres) et π quand ils ont la possibilité de se délocaliser.

1. Structures de résonance

Certaines molécules peuvent être décrites par plusieurs structures de Lewis.

a – L'ion carbonate CO_3^{2-}

- 1 oxygène neutre
- 2 oxygènes négatifs



⇒ Il n'y a aucune raison d'imposer à 1 oxygène la neutralité, on peut écrire 3 formes de Lewis particulières.

Ces 3 structures sont appelées structures de résonance ou formes mésomères.

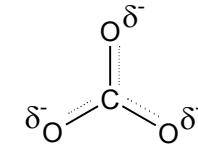
→ Pour passer de l'une à l'autre, la position des noyaux devant rester inchangée au sein de la molécule, il faut déplacer à chaque fois deux paires d'électrons.

→ Forme réelle de l'ion carbonate :

Carbone trigonal + 3 liaisons C — O de même longueur intermédiaire entre celle d'une double et d'une simple. La structure

est symétrique et la charge négative distribuée entre les 3 Oxygènes : elle est dite délocalisée.

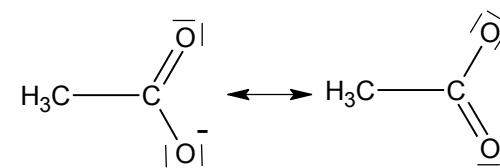
⇒ **AUCUNE DES STRUCTURES DE LEWIS N' EST LE REFLET REEL DE LA MOLECULE** : sa représentation réelle est une moyenne entre les 3



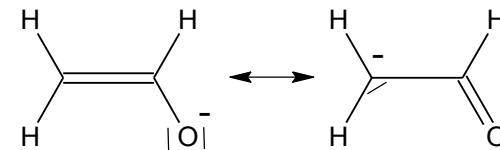
formes A, B, C que l'on appelle **HYBRIDE DE RESONANCE**:

Exemple :

Ion acétate



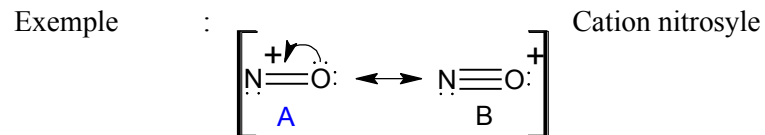
Ion énolate



Il est évident dans le cas de l'ion énolate que les 2 formes mésomères n'auront pas la même contribution à la structure réelle (ou hybride de résonance). Cette dernière sera plus proche structurellement de la forme limite la plus stable :

Paramètres contribuant à la stabilité relative des formes mésomères par ordre de priorité.

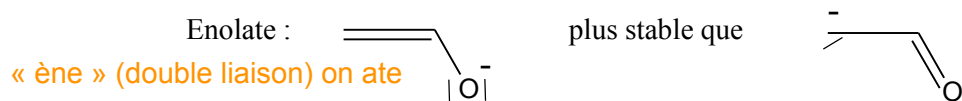
1. Les structures présentant un nombre maximum d'octets sont les plus stables



B est la plus contributive car la plus stable \Rightarrow dans la forme réelle : l'oxygène sera plus positivement chargé que l'azote.
Pourquoi ? car la règle de l'octet n'est pas respectée pour l'azote dans la forme A alors qu'elle l'est pour tous les atomes dans la forme B.

Dans le cas où les deux espèces ne peuvent être différenciées suivant ce premier critère car identique en stabilité selon lui, il faut passer au deuxième critère :

2. les charges doivent être situées de préférence sur des atomes en concordance avec leur électronégativité.



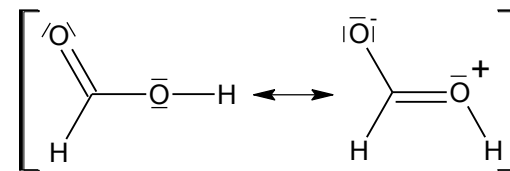
Puisque O est plus électronégatif (donc plus avide d'électrons)

(remarque : retour sur le cas du cation nitrosyle précédent, on voit que selon ce critère A devrait être plus stable que B car la charge positive se trouve sur un carbone moins électronégatif (donc « supportant » mieux ce déficit). Mais le critère 1 l'emporte devant le 2 : le non-respect de la règle de l'octet entraîne une instabilité plus importante faisant qu'en réalité c'est la forme B la plus stable)

Dans le cas où les deux espèces ne peuvent être différenciées suivant ces deux premiers critères car identique en stabilité selon eux, il faut passer au troisième critère :

3. Les structures préférées sont celles où la séparation des charges est minimale.

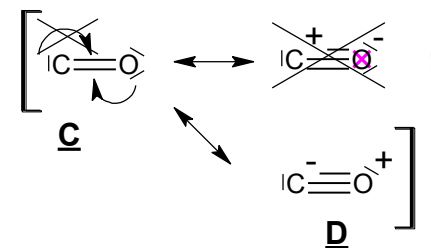
\rightarrow conséquence de la loi de Coulomb



A plus stable que B

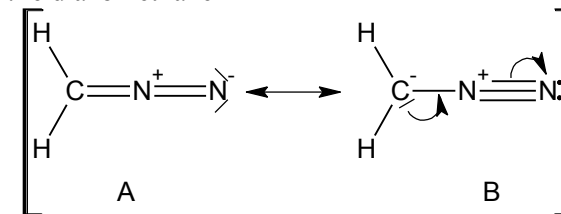
Mais bien entendu, cette règle n'est pas prioritaire:

La séparation des charges peut être encouragée par la règle de l'octet.



D est plus stable que C : le critère 1 l'emporte sur le 3

Exemple : le diazométhane



Critère 1 : vérifié pour A et B

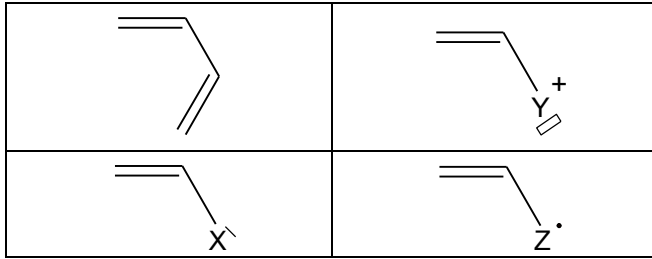
Critère 2 : (-) est plus favorable sur le N : A majoritaire

Critère 3 : idem

2. L'effet mésomère

Définition : il est la conséquence de la mésomérie vue ci-dessus. Il traduit la délocalisation électronique apparaissant quand une insaturation (électrons π) se trouve en position CONJUGUEE d'une autre insaturation, d'un atome

porteur de doublet(s) libre(s) (n) ou d'un atome possédant une lacune électronique :

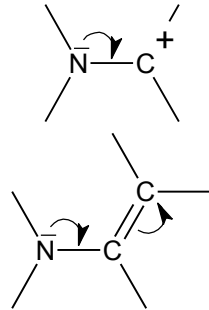


Ce phénomène de conjugaison correspond à une **stabilisation** de la molécule.

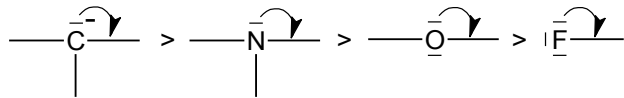
Il peut également enrichir ou appauvrir en électrons un atome particulier :

a) Effet mésomère donneur d'électrons (+M) :

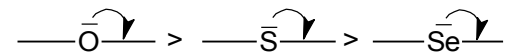
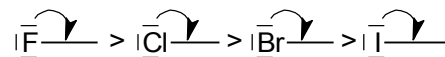
Exemple l'azote est donneur car :



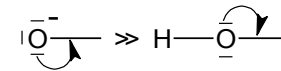
L'effet +M diminue quand l'électronégativité augmente :



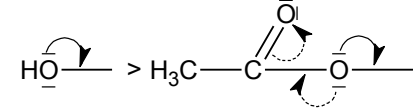
L'effet +M diminue quand la taille augmente bien que l'énergie diminue



L'effet +M augmente quand présence d'une charge (-)

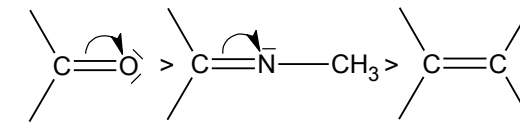


L'effet +M diminue quand l'atome porte un électroattracteur

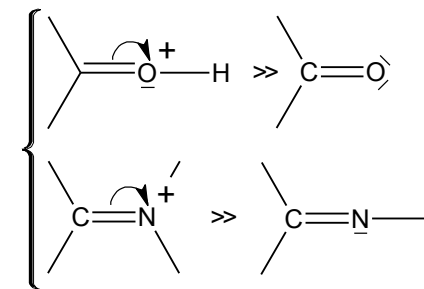


b) Effet mésomère attracteur d'électrons (-M) :

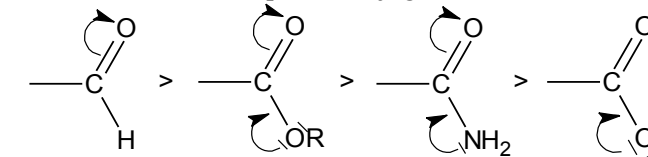
L'effet -M augmente quand l'électronégativité diminue



L'effet -M augmente très fortement quand charge (+)

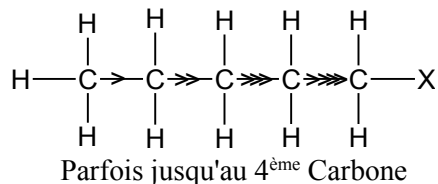


L'effet -M diminue quand conjugaison avec donneur d'électrons

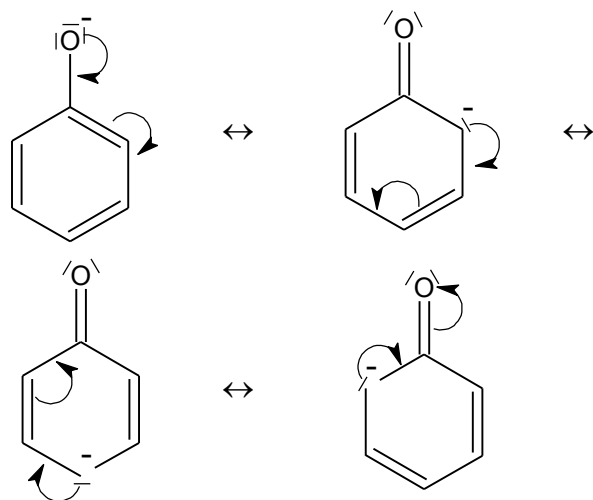


c) Bilan

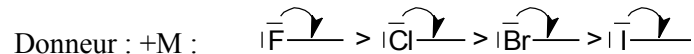
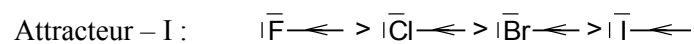
Transmission des effets +I et -I



Transmission des effets mésomères



⇒ **D'une manière générale les effets $\pm M$ sont $\gg \pm I$ sauf pour certains halogènes.**



En général pour eux, l'effet « - I » l'emporte devant + M sauf Br, I...

II Réactifs et substrats

→ Par convention, lors d'une réaction organique entre un composé A minéral et un composé B **organique** : A est "réactif" et B "substrat".

→ Si A et B sont organiques, il convient de préciser qui est substrat et qui est réactif.

A. Réactifs nucléophiles et électrophiles

1. **Nucléophiles** : réactifs riches en électrons, avides de sites positifs ou appauvris en électrons.

Exemple : HO^- , X^- , CN^- , NH_2^- , H_2O , NH_3 , ROH , RNH_2 ...

Notation usuelle : "Nu⁻"

Possèdent tous au moins un doublet n (= Base de Lewis) => Capable de donner un doublet d'électrons

2. **Electrophiles** : réactifs pauvres en électrons, avides de sites négatifs ou riches en électrons

Exemple : H^+ , X^+ , N^+O_2 ... AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 ...

Notation usuelle : "E⁺"

Possèdent tous une lacune électronique (Acide de Lewis) ou sont engagés dans une liaison avec un attracteur d'électrons susceptible de se rompre sous l'action d'un réactif nucléophile

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{Cl}$: Cl est attracteur inductif donc une charge partielle delta (+) se développe sur le Carbone qui devient alors électrophile dans la mesure où la liaison C-Cl peut se rompre aisément. Le Cl emportera avec lui le doublet d'électrons de liaison, formant ainsi un ion chlorure (**un tel groupement partant est dit nucléofuge**).

B. Pouvoir nucléophile / électrophile

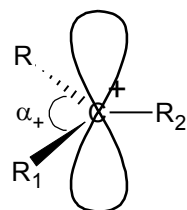
→ la notion de "force" d'un nucléophile ou d'un électrophile est un concept d'origine CINÉTIQUE qui est mesuré par la vitesse de la réaction associée.

III. Intermédiaire réactionnels

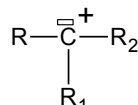
→ espèces réelles se formant intermédiairement lors d'une réaction complexe (c'est à dire d'une succession de processus élémentaires).

→ en chimie organique, ces espèces, instables (donc non isolables simplement) sont soit des :

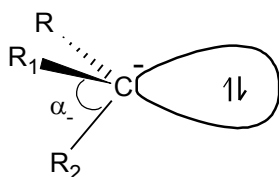
Carbocations



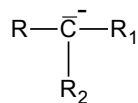
(structures planes) hybridation sp_2 du C^+
notation de Lewis :



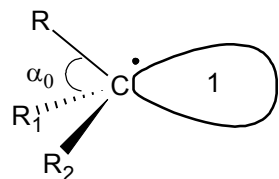
Carbanions



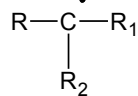
(structures tétraédriques) hybridation sp_3 du C^-
notation de Lewis :



Carboradicaux



(structures tétraédriques) hybridation sp_3 du C^\bullet
(notation de Lewis :



Avec : $\alpha_+ = 120^\circ$, $\alpha_- < 109^\circ 28'$ et $\alpha_0 > 109^\circ 28'$

A. Stabilité relative des I.R en fonction de leur nature : C^+ , C^- , ou C^\bullet

Dans la théorie de l'octet tout atome tend à s'entourer de 8 électrons

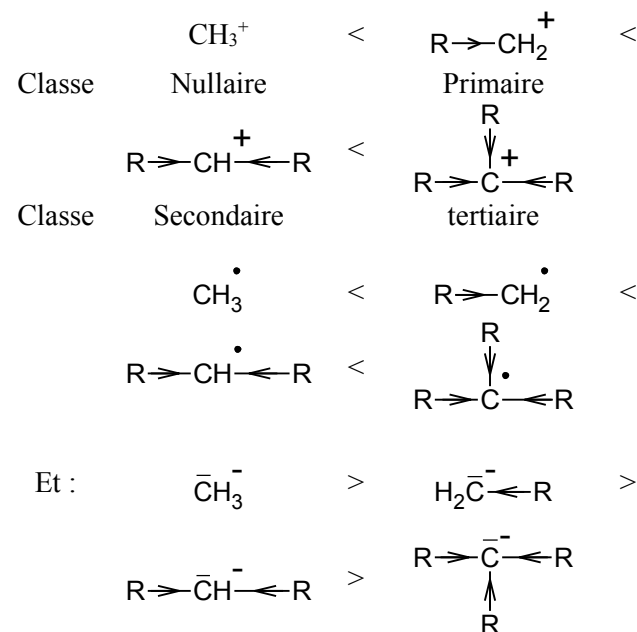
1. CH_3^- vérifie cette règle : les C^- ont une relative stabilité (tout est relatif puisque ces bases carbonées ont des $pK_a \approx 55$!!)

2. CH_3^\bullet présente un défaut d'un électron : il sera stabilisé par tout effet électronique donneur (+ I ou +M)

3. $^+CH_3$ présente un défaut de deux électrons : il est infiniment peu stable et sera stabilisé par tout effet donneur (+ I ou + M)

B. Influence du nombre de substituants : stabilité relative selon la classe

Les groupes alkyles (notés R) étant considérés donneur par hyperconjugaison; en stabilité :



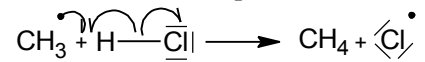
→ Les C^+ et C^\bullet sont stabilisés par des effets donneurs
Les C^- sont stabilisés par des effets attracteurs

D'où : un I.R est d'autant plus stable que sa densité de charge est moins élevée.

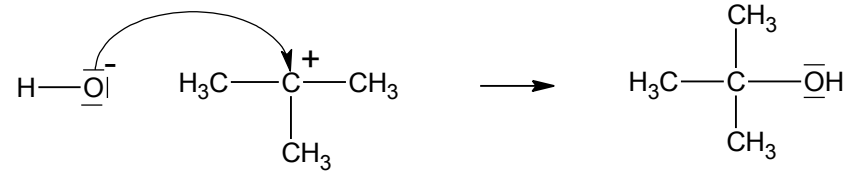
C. Conséquences de la structure des I.R sur leur réactivité

Les C^+ et C^\bullet , déficitaires seront électrophiles; ils attaqueront les sites riches en électrons :

les C^\bullet produiront des réactions radicalaires. Exemple :



les C^+ produiront des réactions ioniques. Exemple :



Les C^- seront des nucléophiles puissants : ils attaquent les sites déficitaires en électrons

Exemple :

