

Introduction à la chimie organique

Lycée Chateaubriand

24 – 25

Plan

1 Réactions en chimie organique

- Électrophilie, nucléophilie et formalisme des flèches
- Les différents types de réaction

2 Différentes sélectivités

- Définition
- Chimiosélectivité
- Régiosélectivité
- Stéréosélectivité, stéréospécificité
- Exemples

3 Effets électroniques

- Définition
- Application : stabilité des carbocations

Sommaire

1 Réactions en chimie organique

- Électrophilie, nucléophilie et formalisme des flèches
- Les différents types de réaction

2 Différentes sélectivités

3 Effets électroniques

Électrophile, nucléophile

Définitions

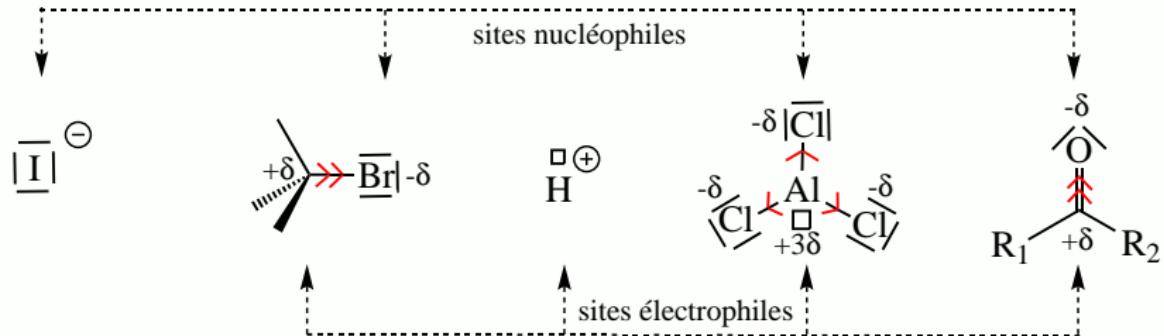
- On appelle site **électrophile** d'une molécule, une région de cette espèce chimique **appauvrie en électrons**.
On pourra donc y trouver une charge partielle $\delta+$, une charge formelle \oplus ou une lacune électronique.
- On appelle site **nucléophile** d'une molécule, une région de cette espèce chimique **riche en électrons**. C'est toujours un doublet.

Électrophile, nucléophile

Exemples : exercice 1

Électrophile, nucléophile

Exemples : exercice 1

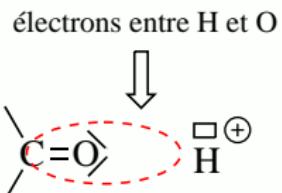
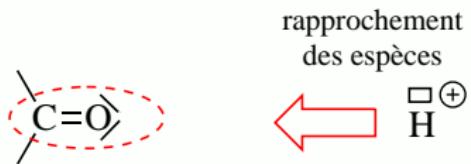


Principe de réactivité entre un électrophile et un nucléophile

Énoncé

Un **électrophile** crée au voisinage d'un de ses sites appauvris en électrons, un **champ électrostatique local** qui polarise le nuage électronique non liant ou faiblement liant d'un **nucléophile**, ce qui permet de **créer une liaison** entre le nucléophile et l'électrophile.

Exemples

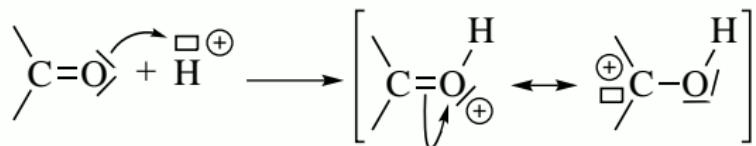


Formalisme des flèches

Principe

Dans les réactions ioniques, on représente par une flèche courbe le déplacement d'un doublet d'électrons et on met ainsi en évidence la création ou la rupture de la liaison. Une flèche part toujours d'un doublet pour aller vers un site déficitaire en électrons.

Exemples



Les différents types de réaction

Classes de réaction

Toutes les réactions peuvent être répertoriées dans une des cinq grandes classes suivantes :

- les réactions de substitution.
- les réactions d'addition sur double ou triple liaison.
- les réactions d'élimination.
- les transpositions.
- les échanges acido-basiques A/B.

Réactions de substitution

Définition

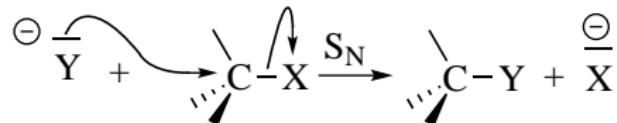
Un atome ou un groupe d'atomes du substrat **est remplacé par le réactif**. L'atome ou le groupe d'atomes partant est appelé **groupe partant**. On distingue :

Réactions de substitution

Définition

Un atome ou un groupe d'atomes du substrat **est remplacé par le réactif**. L'atome ou le groupe d'atomes partant est appelé **groupe partant**. On distingue :

- les **substitutions nucléophiles S_N** dans lesquelles le réactif et le groupe partant (le **nucléofuge**) sont des **nucléophiles**.

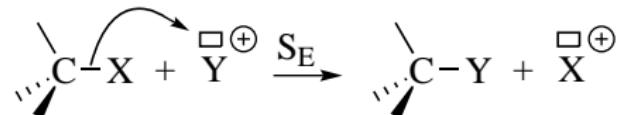


Réactions de substitution

Définition

Un atome ou un groupe d'atomes du substrat **est remplacé par le réactif**. L'atome ou le groupe d'atomes partant est appelé **groupe partant**. On distingue :

- les **substitutions nucléophiles S_N**.
- les **substitutions électrophiles S_E** où le réactif et le groupe partant sont des **électrophiles**



Réactions de substitution

Définition

Un atome ou un groupe d'atomes du substrat **est remplacé par le réactif**. L'atome ou le groupe d'atomes partant est appelé **groupe partant**. On distingue :

- les **substitutions nucléophiles S_N**.
- les **substitutions électrophiles S_E**.
- les **substitutions radicalaires S_R**.

Réactions d'addition sur double ou triple liaison

Définition

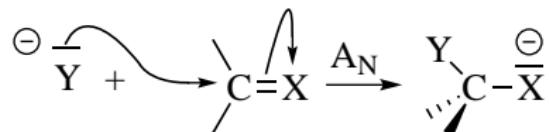
Une insaturation disparaît et une nouvelle liaison simple est créée. On distingue :

Réactions d'addition sur double ou triple liaison

Définition

Une insaturation disparaît et une nouvelle liaison simple est créée. On distingue :

- les **additions nucléophiles** A_N .

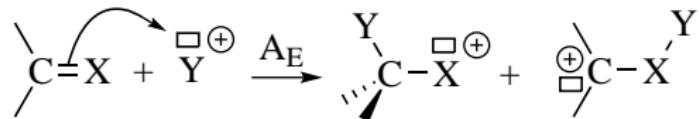


Réactions d'addition sur double ou triple liaison

Définition

Une insaturation disparaît et une nouvelle liaison simple est créée. On distingue :

- les **additions nucléophiles** A_N.
- les **additions électrophiles** A_E.



Réactions d'addition sur double ou triple liaison

Définition

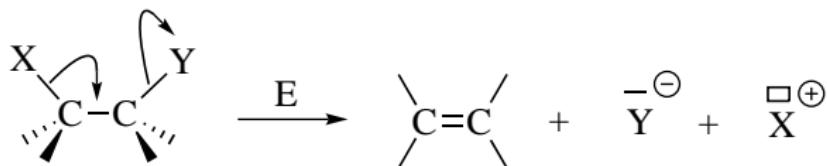
Une insaturation disparaît et une nouvelle liaison simple est créée. On distingue :

- les **additions nucléophiles** A_N .
- les **additions électrophiles** A_E .
- les **additions radicalaires** A_R (hors programme) et les **additions concertées**.

Réaction d'élimination E

Définition

Il y a **départ d'un atome** ou d'un groupe d'atomes du substrat sous l'action ou non d'un réactif. **Une insaturation est créée.**



Les différents types de réaction

Classes de réaction

Toutes les réactions peuvent être répertoriées dans une des cinq grandes classes suivantes :

- les **réactions de substitution**.
- les **réactions d'addition sur double ou triple liaison**.
- les **réactions d'élimination**.
- les **transpositions** : il y a **migration** spontanée d'un atome ou d'un groupe d'atomes au sein du substrat.

Les différents types de réaction

Classes de réaction

Toutes les réactions peuvent être répertoriées dans une des cinq grandes classes suivantes :

- les **réactions de substitution**.
- les **réactions d'addition sur double ou triple liaison**.
- les **réactions d'élimination**.
- les **transpositions** : il y a **migration** spontanée d'un atome ou d'un groupe d'atomes au sein du substrat.
- les **échanges acido-basiques A/B** : un ou plusieurs sites acide ou basique au sens de BRØNSTED dans le substrat et le réactif vont pouvoir échanger un proton. Ce sont des réactions totalement équilibrées et, du fait de la très petite taille du proton, très peu sensibles à l'encombrement.

Sommaire

1 Réactions en chimie organique

2 Différentes sélectivités

- Définition
- Chimiosélectivité
- Régiosélectivité
- Stéréosélectivité, stéréospécificité
- Exemples

3 Effets électroniques

Sélectivité

Considérons la réaction suivante : $A \rightarrow \underline{B_1} + \underline{B_2}$

Définition

Si les produits $\underline{B_1}$ et $\underline{B_2}$ ne sont pas obtenus dans les proportions statistiques, la réaction est dite sélective.

Chimiosélectivité

Considérons la réaction suivante : $A \rightarrow \underline{B_1} + \underline{B_2}$

Définition

Si A possède au moins deux fonctions qui ont potentiellement la même réactivité, et si la réaction se produit préférentiellement sur l'une d'entre elles, la réaction est dite **chimiosélective**.

Conclusion

Dans un problème de chimiosélectivité, on regarde **quelle fonction chimique réagit**.

Régiosélectivité

Considérons la réaction suivante : $A \rightarrow \underline{B_1} + \underline{B_2}$

Définition

Si les produits $\underline{B_1}$ et $\underline{B_2}$ sont **isomères de position**, la réaction est dite **régiosélective**.

Conclusion

Cette fois, il s'agit de répondre à la question : « **où** a lieu la réaction ? »

Stéreosélectivité

Considérons la réaction suivante : $A \rightarrow \underline{B_1} + \underline{B_2}$

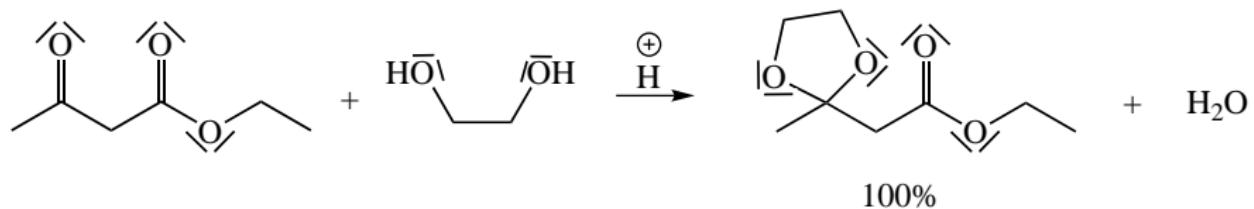
Définitions

- Si les produits $\underline{B_1}$ et $\underline{B_2}$ sont stéréoisomères, la réaction est dite **stéreosélective**.
- Si les proportions des stéréoisomères $\underline{B_1}$ et $\underline{B_2}$ dépendent du choix du stéréoisomère de A , la réaction est **stéréospécifique**. Les réactions stéréospécifiques sont forcément stéreosélectives. Le contraire n'est pas vrai.

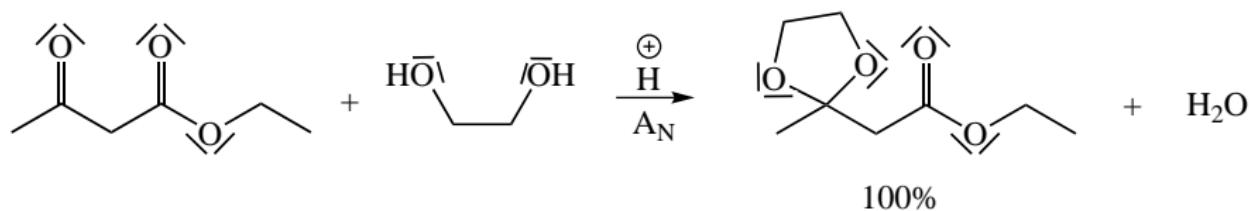
Conclusion

S'interroger sur la stéreosélectivité d'une réaction, c'est réfléchir au déroulement stéréochimique de la réaction : « **comment** se positionnent les réactifs pour réagir ? » Quelle approche ? Avec quel angle ? ...

Exemples : exercice 2



Exemples : exercice 2

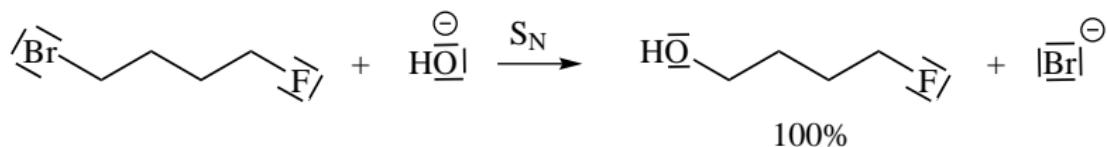


Cette addition est chimiosélective.

Exemples : exercice 2

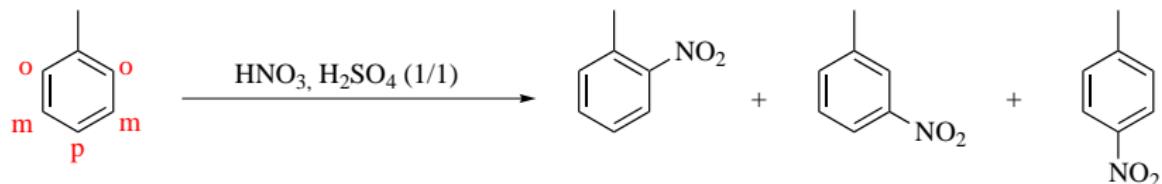


Exemples : exercice 2



Cette substitution est chimiosélective.

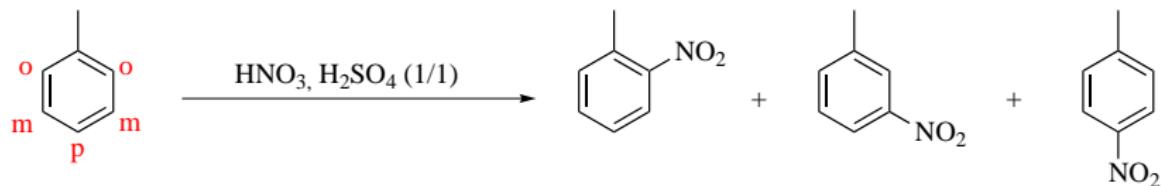
Exemples : exercice 2



proportions statistiques :

proportions expérimentales : 56% 2% 42%

Exemples : exercice 2



proportions statistiques :

40%

40%

20%

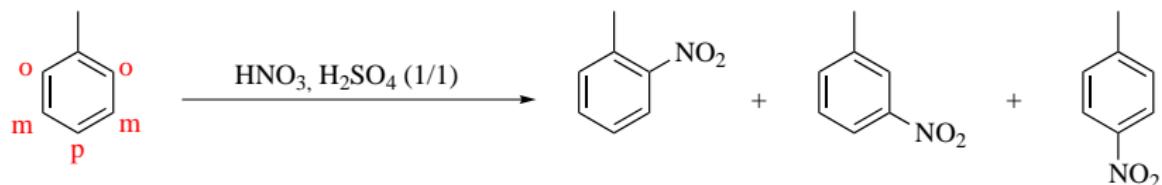
proportions expérimentales :

56%

2%

42%

Exemples : exercice 2

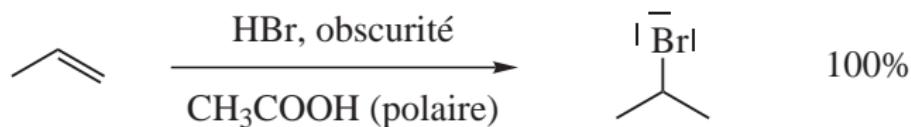
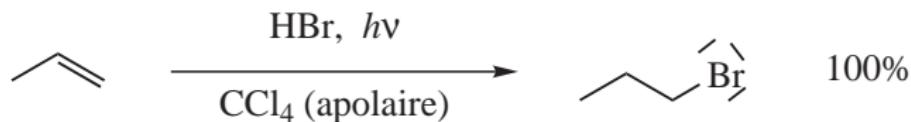


proportions statistiques : 40% 40% 20%

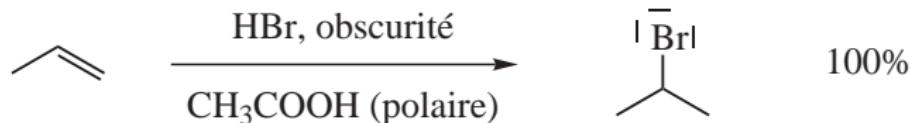
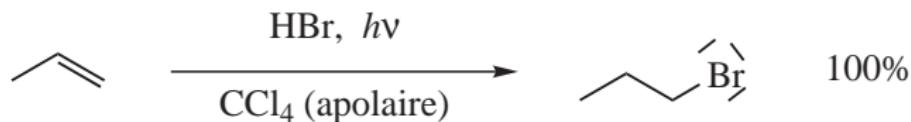
proportions expérimentales : 56% 2% 42%

La nitration du toluène (S_E) est donc régiosélective.

Exemples : exercice 2

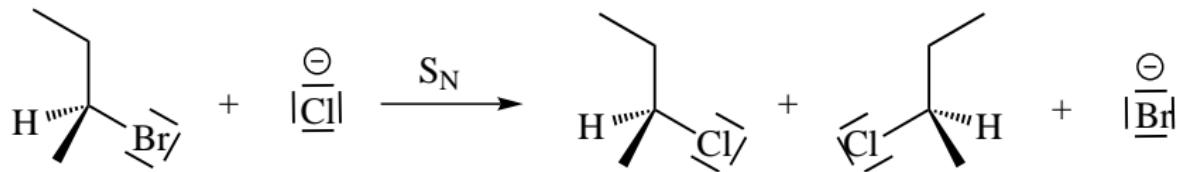


Exemples : exercice 2



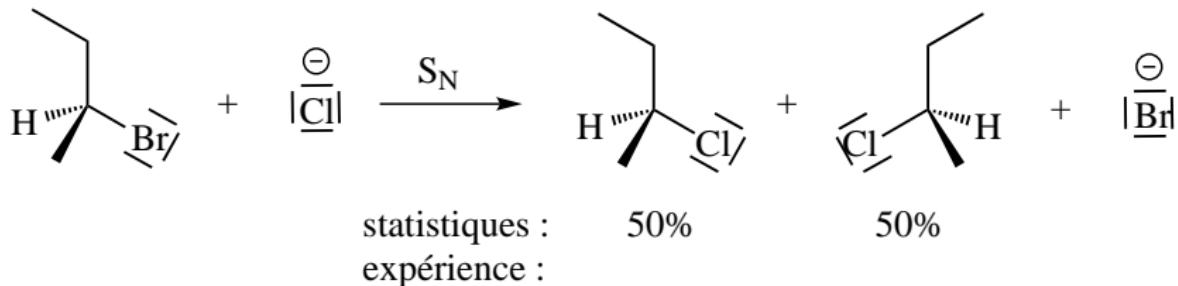
La réaction (A_E) est donc régiosélective.

Exemples : exercice 2

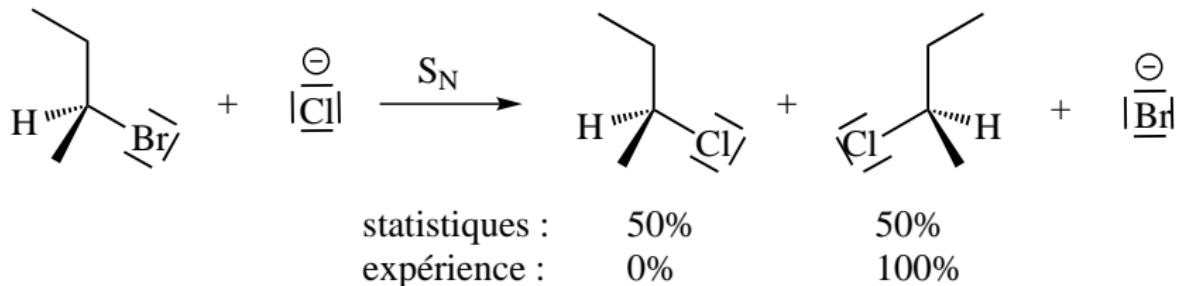


statistiques :

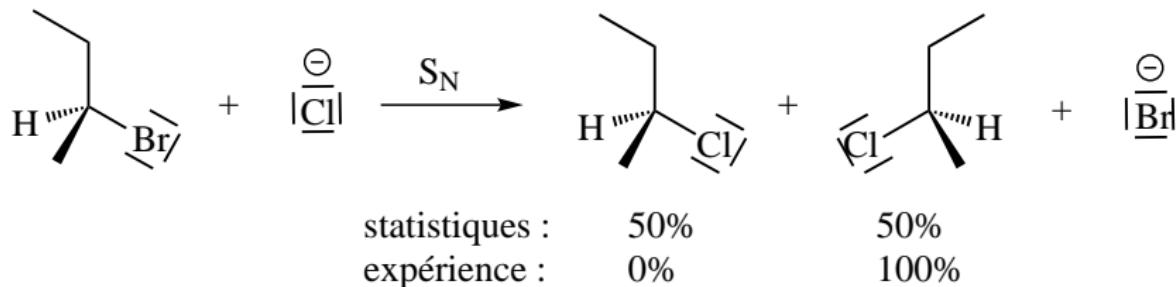
Exemples : exercice 2



Exemples : exercice 2

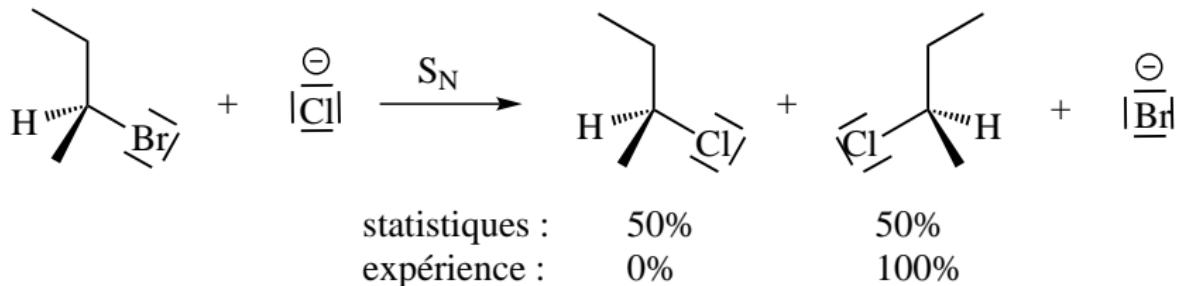


Exemples : exercice 2

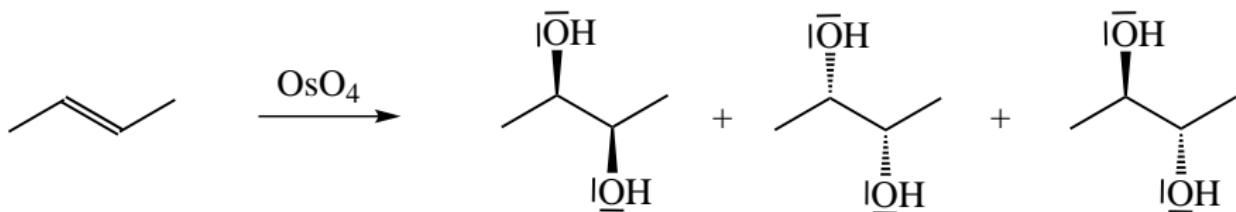
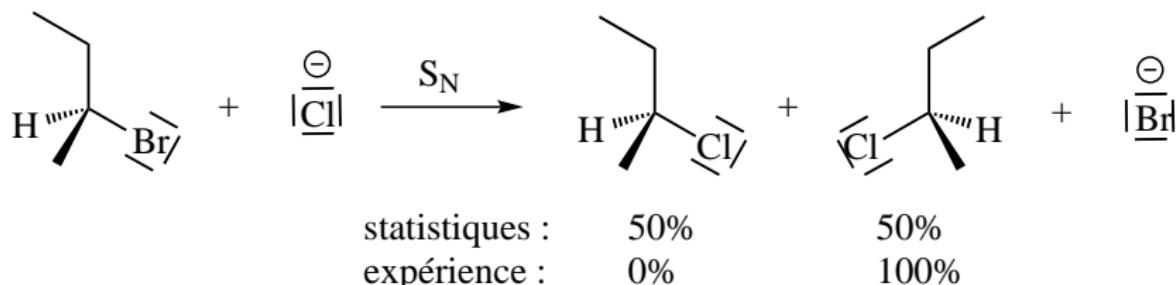


La réaction est **énantiosélective**.

Exemples : exercice 2

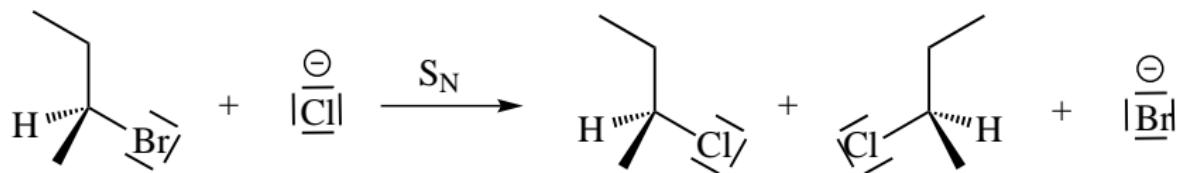


Exemples : exercice 2



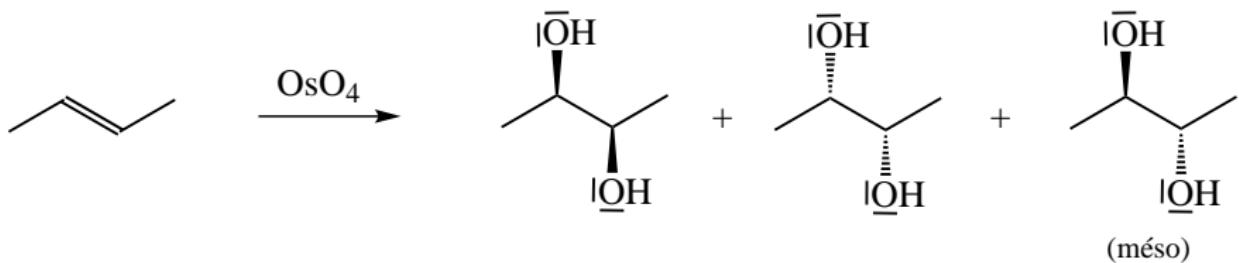
statistiques :

Exemples : exercice 2



statistiques : 50%
expérience : 0%

50%
100%

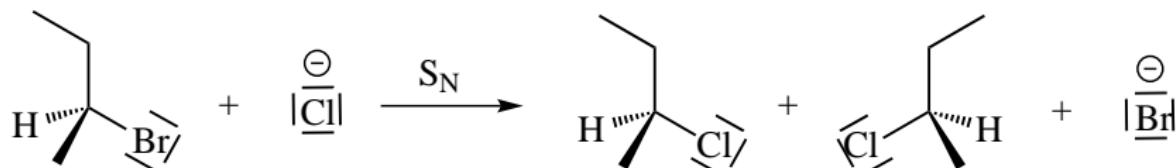


statistiques : 25%
expérience :

25% 50%

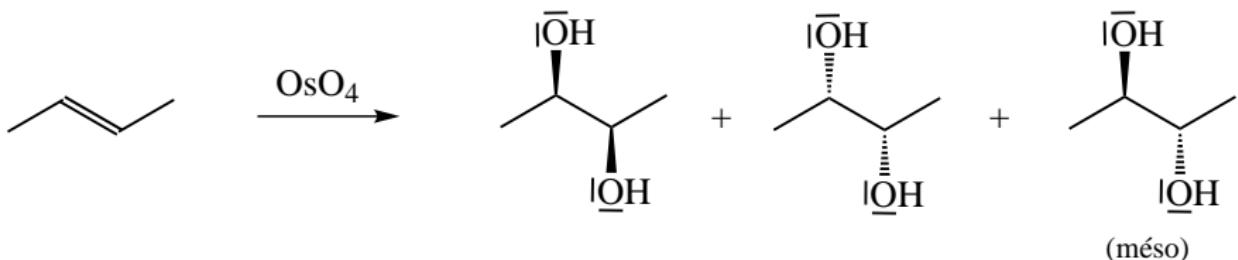
(meso)

Exemples : exercice 2



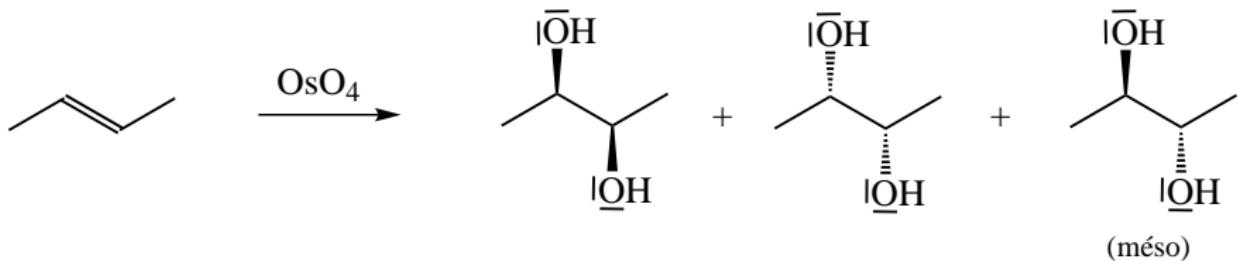
statistiques : 50%
expérience : 0%

50%
100%



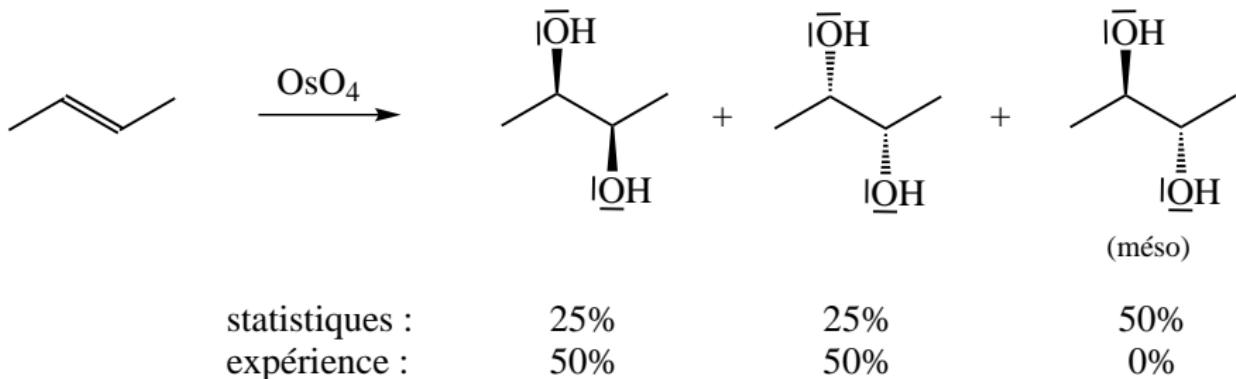
statistiques : 25% 25% 50%
expérience : 50% 50% 0%

Exemples : exercice 2



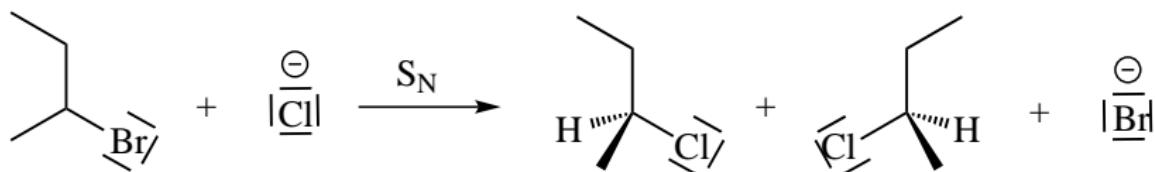
statistiques :	25%	25%	50%
expérience :	50%	50%	0%

Exemples : exercice 2

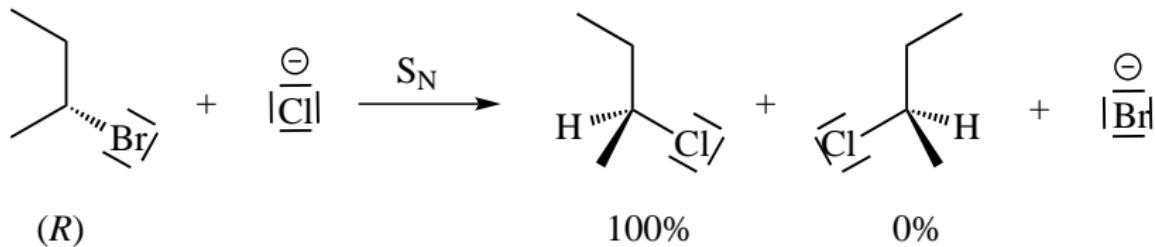


La réaction est **diastéréosélective**.

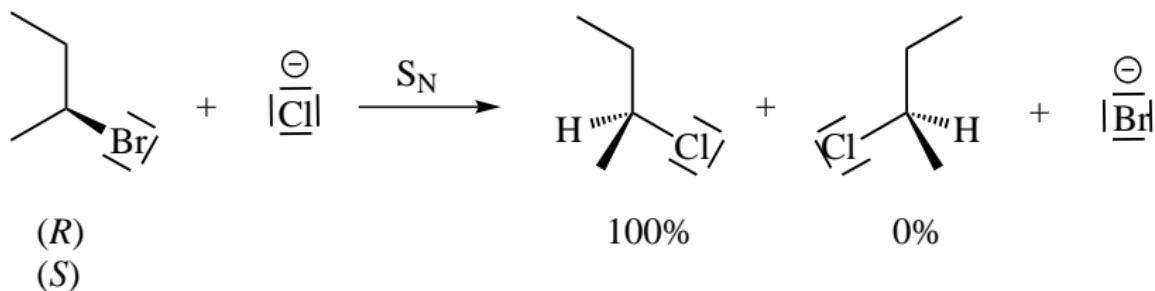
Exemples : exercice 2



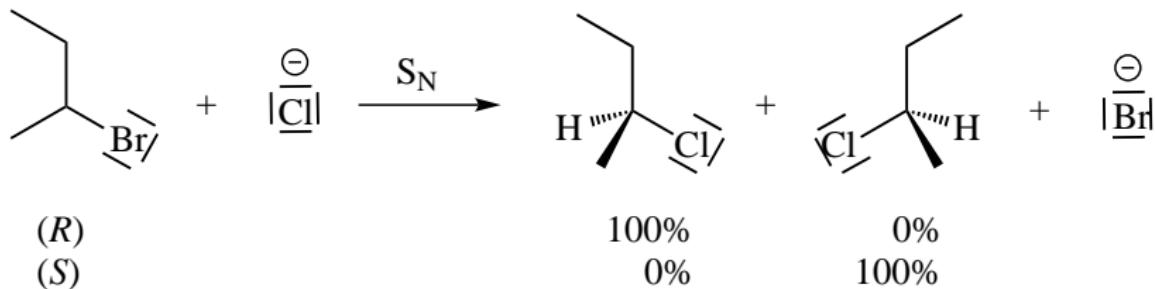
Exemples : exercice 2



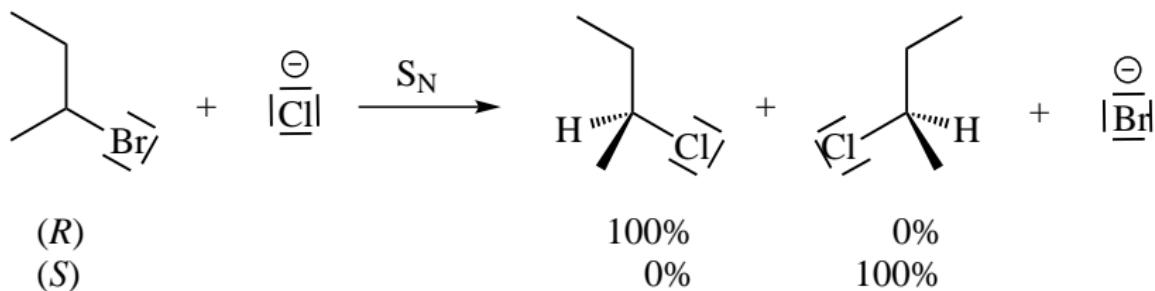
Exemples : exercice 2



Exemples : exercice 2

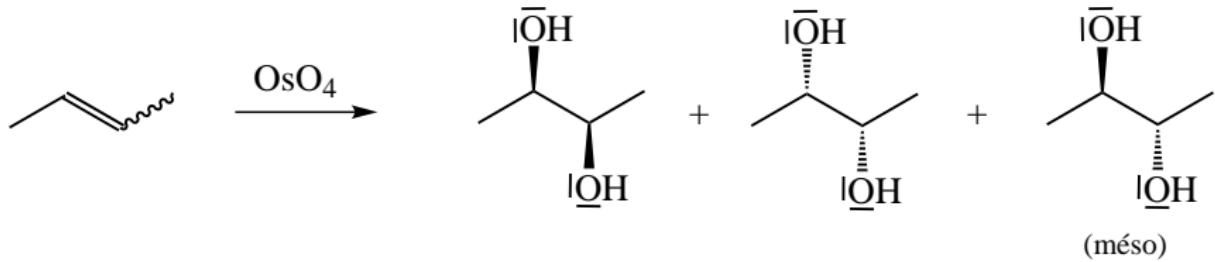
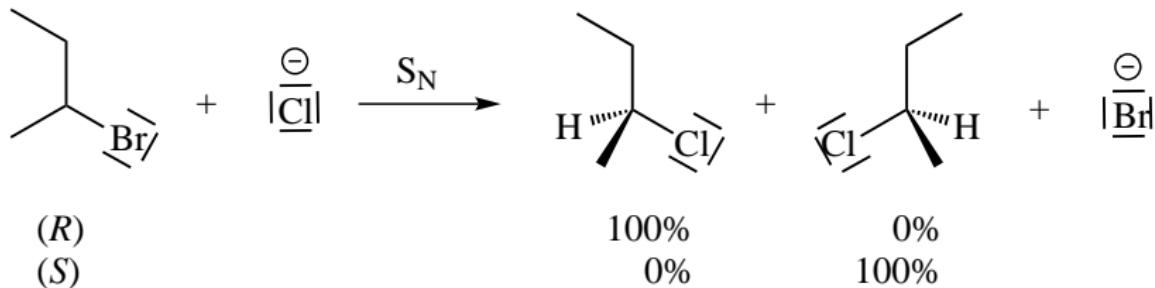


Exemples : exercice 2

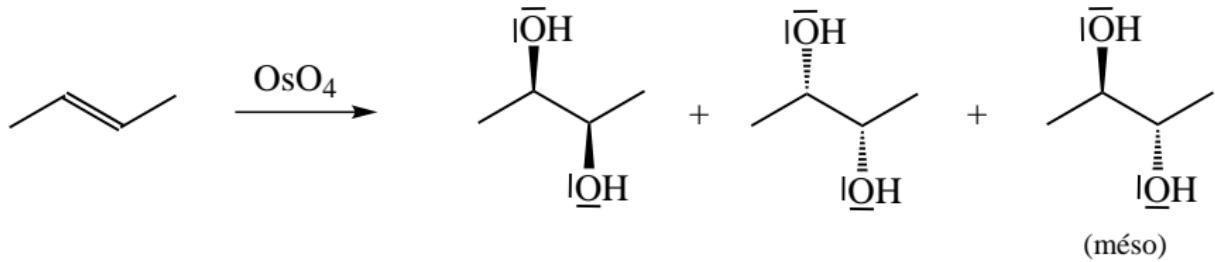
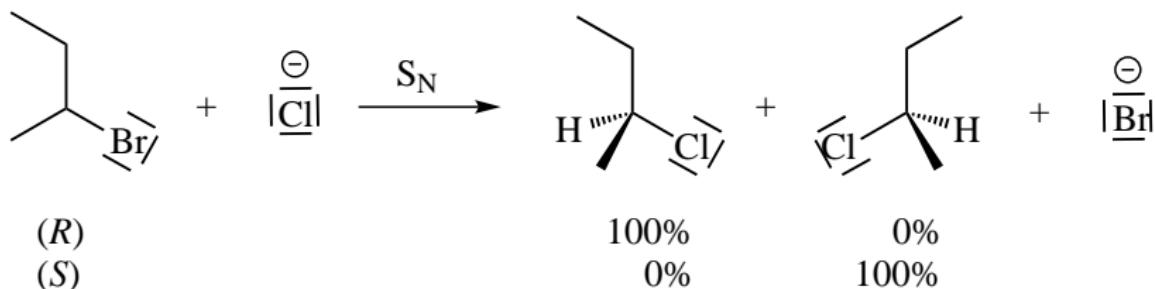


La réaction est énantiospécifique.

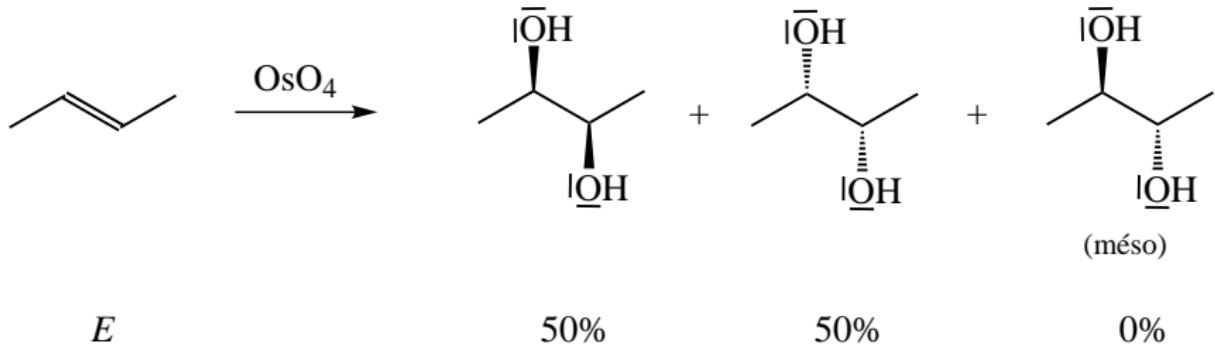
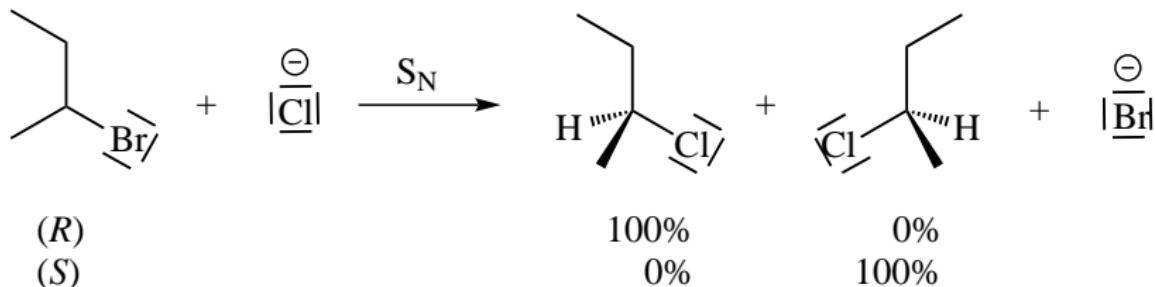
Exemples : exercice 2



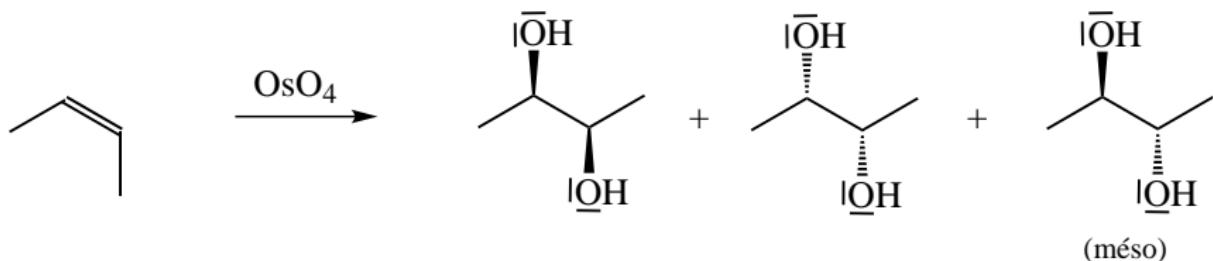
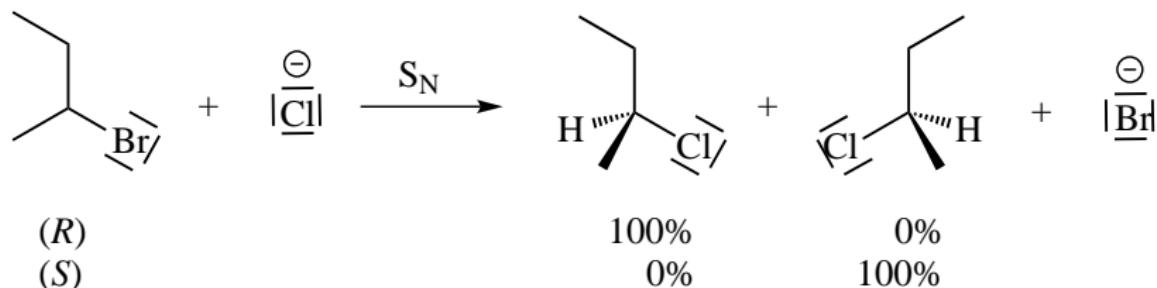
Exemples : exercice 2

*E*

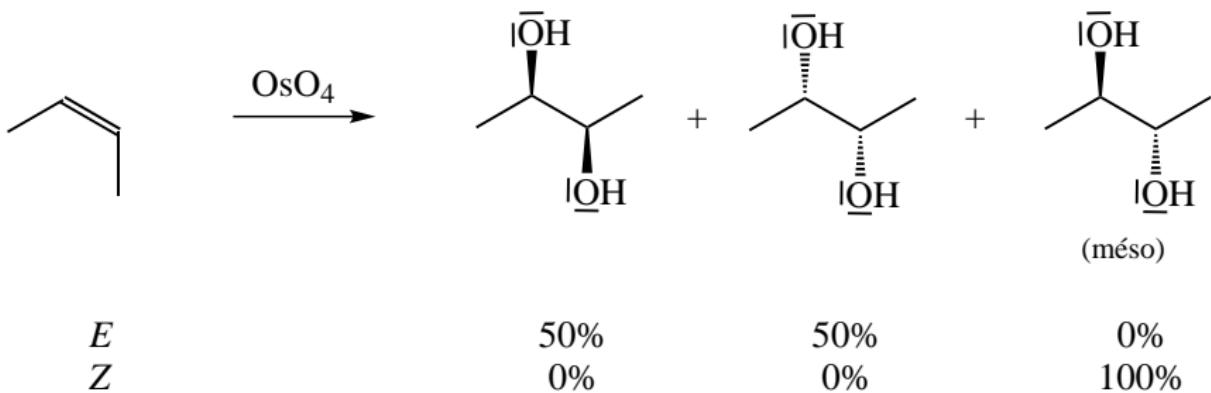
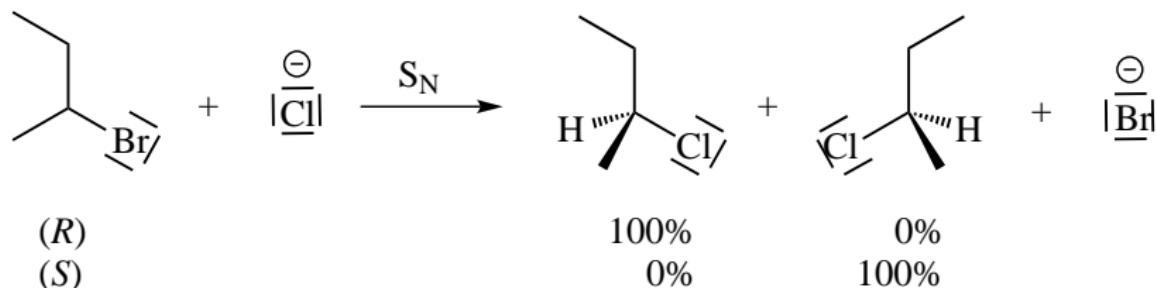
Exemples : exercice 2



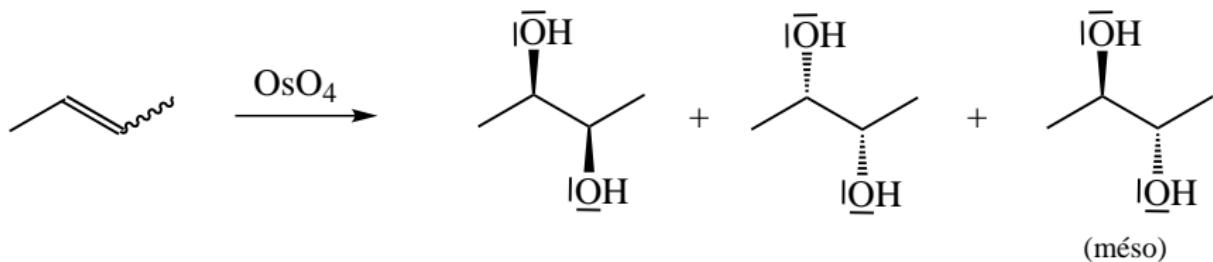
Exemples : exercice 2



Exemples : exercice 2



Exemples : exercice 2



<i>E</i>	50%	50%	0%
<i>Z</i>	0%	0%	100%

La réaction est **diastéréospécifique**.

Sommaire

- 1 Réactions en chimie organique
- 2 Différentes sélectivités
- 3 Effets électroniques
 - Définition
 - Application : stabilité des carbocations

Effets électroniques

Définition

Un substituant A a un *effet électronique* sur la molécule s'il modifie la distribution électronique au sein de la molécule. Il est *donneur*, s'il l'augmente, ou *attracteur* s'il la diminue.

Effets électroniques

Définition

Un substituant A a un *effet électronique* sur la molécule s'il modifie la distribution électronique au sein de la molécule. Il est *donneur*, s'il l'augmente, ou *attracteur* s'il la diminue.

- *Effet inductif* : la distribution électronique est modifiée du fait d'une *différence d'électronégativité*. Cet effet se propage le long des liaisons, mais sa portée reste limitée : il est pratiquement nul au niveau d'un point de la molécule séparé de plus de 4 liaisons de A.

Effets électroniques

Définition

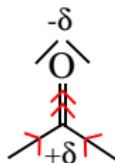
Un substituant A a un *effet électronique* sur la molécule s'il modifie la distribution électronique au sein de la molécule. Il est *donneur*, s'il l'augmente, ou *attracteur* s'il la diminue.

- *Effet inductif* : la distribution électronique est modifiée du fait d'une *différence d'électronégativité*. Cet effet se propage le long des liaisons, mais sa portée reste limitée : il est pratiquement nul au niveau d'un point de la molécule séparé de plus de 4 liaisons de A.
- *Effet mésomère* : la distribution électronique est modifiée du fait de l'*écriture de formes mésomères* ayant un poids statistique raisonnable, dans lesquelles A intervient.

Effets électroniques



effet inductif attracteur
(-I) du trifluorométhyle

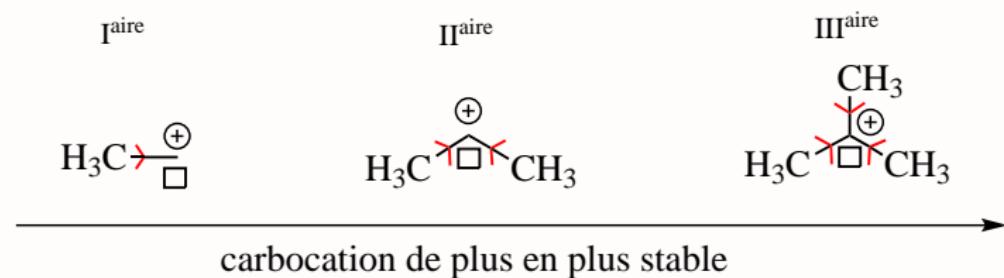


effet inductif attracteur
(-I) du groupe carbonyle

Effets électroniques

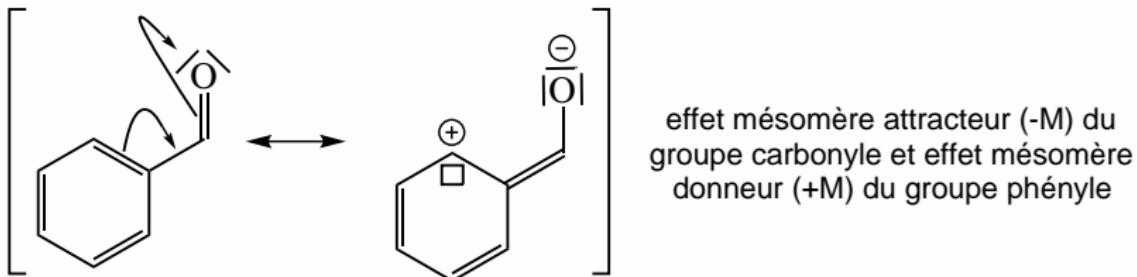
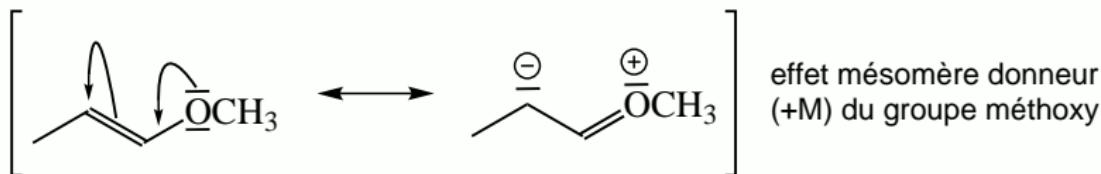
Stabilité des carbocations

Plus un carbocation est substitué, plus il y a aura d'effets inductifs donneurs de groupe alkyle pour stabiliser la déficience électronique :



Effets électroniques

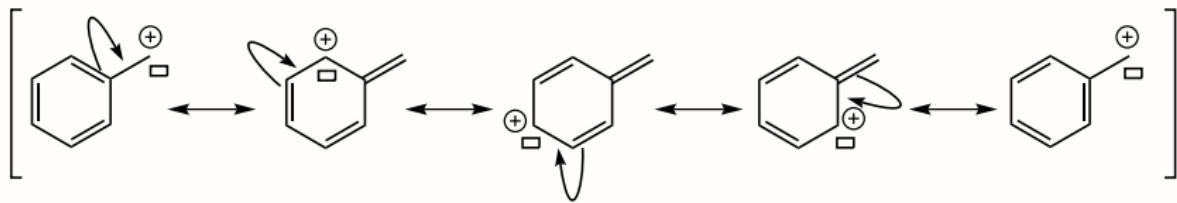
Exemples d'effets mésomères



Effets électroniques

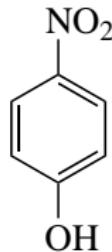
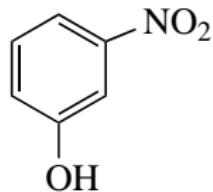
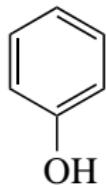
Les effets mésomères stabilisent les carbocations et carbanions.

C'est notamment le cas du carbocation benzyle ci-dessous :



Exemples : exercice 3

Comparer l'acidité des trois phénols suivants :



Exemples : exercice 4

Classer par ordre de stabilité croissante les carbocations suivants :

