

- Électrophilie et nucléophilie : deux notions cinétiques

Définitions et principe de réactivité

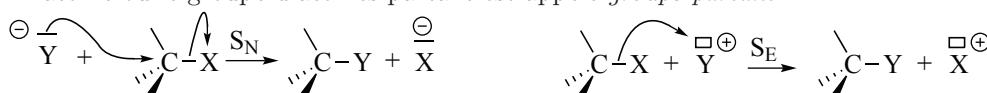
- On appelle site *électrophile* d'une molécule, une région *pauvre en électrons* de cette espèce chimique. On peut donc y trouver une charge partielle $+\delta$, une charge formelle \oplus ou une lacune électronique.
- On appelle site *nucléophile* d'une molécule, une région *riche en électrons* de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

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 (*nucléophile*) pour aller vers un site déficitaire en électrons (*électrophile*).

- Différentes réactions :

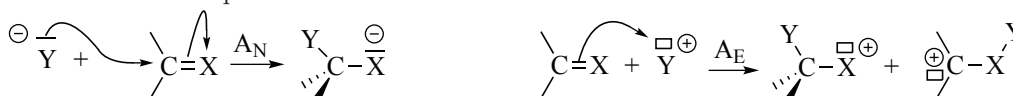
Cinq grandes réactions, notamment S_N , A_N et E

- Les réactions de substitution : 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* :



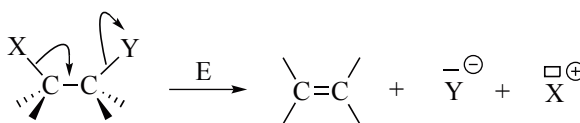
Suivant la nature du groupe partant et du réactif (nucléophiles ou électrophiles ou des radicaux), on pourra rencontrer respectivement des *substitutions nucléophiles* S_N , des *substitutions électrophiles* S_E ou des *substitutions radicalaires* S_R .

- Les réactions d'addition sur double ou triple liaison : une double ou une triple liaison disparaît et une nouvelle liaison simple est créée :



En fonction de la nature du réactif, nous croiserons des *additions nucléophiles* A_N , des *additions électrophiles* A_E ou des *additions radicalaires* A_R . Un autre type d'additions (dites *concertées*) sera développée en seconde année.

- Les éliminations E sont formellement les réactions inverses des précédentes : le *départ d'un atome* ou d'un groupe d'atomes du substrat est observé sous l'action ou non d'un réactif. Une *insaturation* est créée :



- Les transpositions : ces réactions plus complexes mettent en jeu un réarrangement spontané de la structure à cause de la *migration* 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 en général équilibrées et très peu sensibles à l'encombrement (H^+ est de très petite taille). Une « *prototropie* » est un échange intramoléculaire de proton.

► Caractéristiques d'une réaction : différentes sélectivités

Chimio-, régio- et stéréosélectivités

Si les proportions des produits diffèrent des proportions prévues par les statistiques, la réaction sera dite *sélective*. On parlera de

- *chimiosélectivité* si une fonction chimique a réagi préférentiellement. Les produits obtenus peuvent être très différents,
- *régiosélectivité* si un site de la fonction chimique a été préférentiellement choisi par le réactif. Les produits sont généralement des isomères de position,
- *stéréosélectivité* si l'approche du réactif fait qu'un ou plusieurs stéréoisomères sont obtenus majoritairement,
- *stéréospécificité* si les proportions des stéréoisomères produits dépendent du choix du stéréoisomère du réactif.

► Effets stériques et électroniques

Effets stériques

On désigne par *effet stérique* l'influence d'une *tension* sur les propriétés d'une espèce chimique. Cette tension correspond à une énergie supplémentaire due à des longueurs de liaison, des angles de liaison ou des angles dièdres différents de ceux que l'on observe habituellement pour une espèce chimique comparable.

Effets électroniques

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 *accepteur* (-) s'il la diminue.

- *effet inductif* (I) : la distribution électronique est modifiée du fait d'une *différence d'électronégativité*.
- *effet mésomère* (M) : la distribution électronique est modifiée du fait de l'*écriture de formes mésomères* ayant un poids statistique raisonnable, où A intervient.

Lorsque des effets antagonistes s'exercent (-I,+M) essentiellement, c'est pratiquement toujours l'effet mésomère qui l'emporte. La seule exception concerne les halogènes F, Cl, Br pour lesquels l'effet inductif est plus marqué (voir table 1.1).

Groupe	-M	-I	+I	+M
-NO ₂	+++	+++		
-NMe ₃ ⁺		++++		
-CF ₃		++++		
C=O	++	++		
-C≡N	++	+++		
-CO ₂ Me	+	++		
-F		+++		++
-Br, -Cl		++		+
-I		+		+
-C ₆ H ₅	+	+	+	+
-Me			+	
-CMe ₃			++	
-OMe		+		++
-NMe ₂				+++
-O ⁻			+++	++++
-M			++++	

Table 1.1. Résumé des différents effets électroniques de quelques groupes courants.

+ : faible, ++ : modéré, +++ : fort, ++++ : très fort