

CHAP A-3: Réactivité en chimie organique

I- Thermodynamique et cinétique d'une réaction

A- Thermodynamique

B- Cinétique

C- Contrôle thermo, contrôle cinétique

II- Stabilisation / déstabilisation

A- Effets électroniques

B- Stabilité des carbocations, carbanions et carboradicaux

C- Influence du solvant

D- Classement des différents réactifs

III- Contrôle cinétique : les facteurs déterminants

A- Contrôle stérique

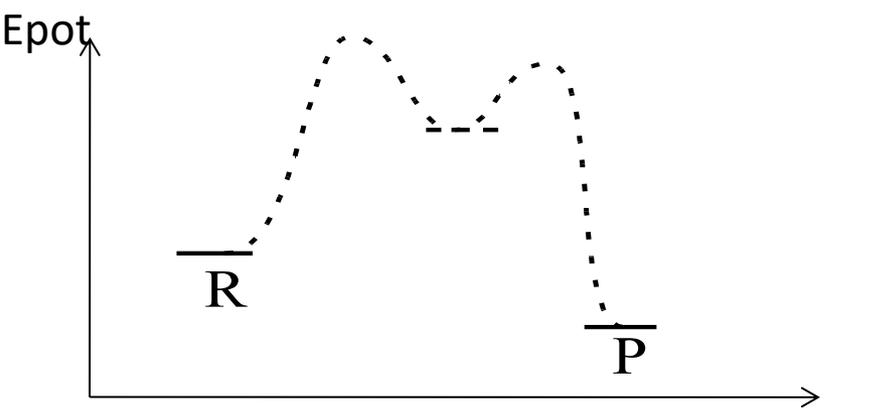
B- Contrôle de charge

C- Contrôle orbitalaire

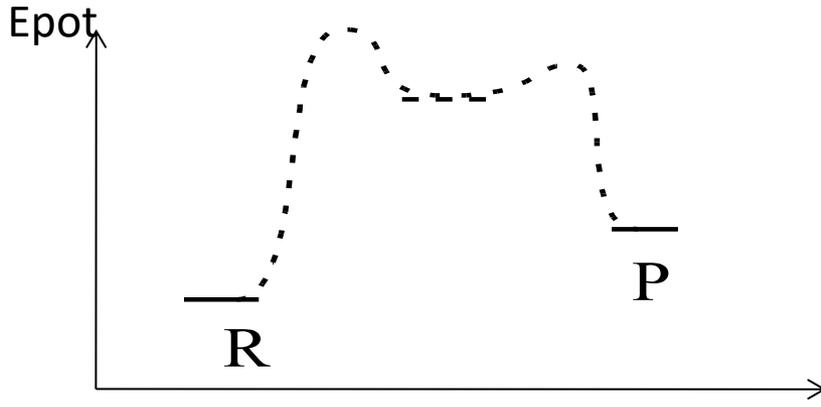
I- Thermodynamique et cinétique d'une réaction

A- Thermodynamique

La thermodynamique est donnée par la différence d'énergie entre les réactifs et les produits :



P plus stables que R
⇒ réaction favorisée thermodynamiquement



R plus stables que P
⇒ réaction défavorisée thermodynamiquement

Rmq: Ceci est indépendant du chemin réactionnel

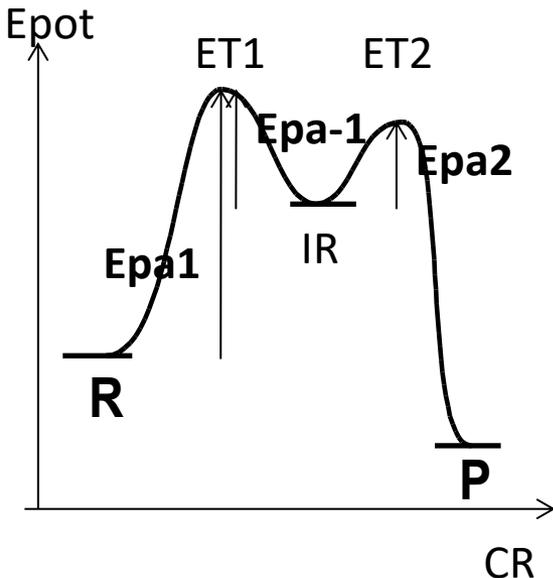
Comment favoriser la thermodynamique ?

-
-

Pour cela : on pourra jouer sur le solvant...

B- Cinétique

1- Importance de l'ECD



La plupart des réactions que l'on va étudier, ne sont pas des réactions élémentaires. Elles correspondent, microscopiquement, à un ensemble d'étapes élémentaires. On définit alors le mécanisme réactionnel.

Ex : bilan : $R \rightarrow P$:
mécanisme : $R \rightleftharpoons IR$
 $IR \rightarrow P$

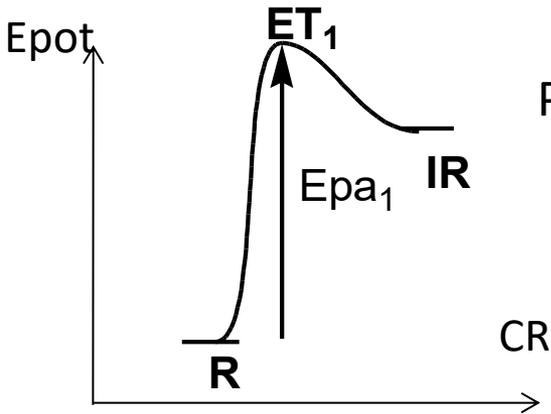
C'est l'étape ... qui va déterminer la vitesse globale de la réaction $R \rightarrow P$

C'est donc elle qui va limiter la vitesse de réaction

⇒ on ne s'intéresse qu'à l'ECD.

2- Comment favoriser la cinétique ?

2 cas pour l'ECD :

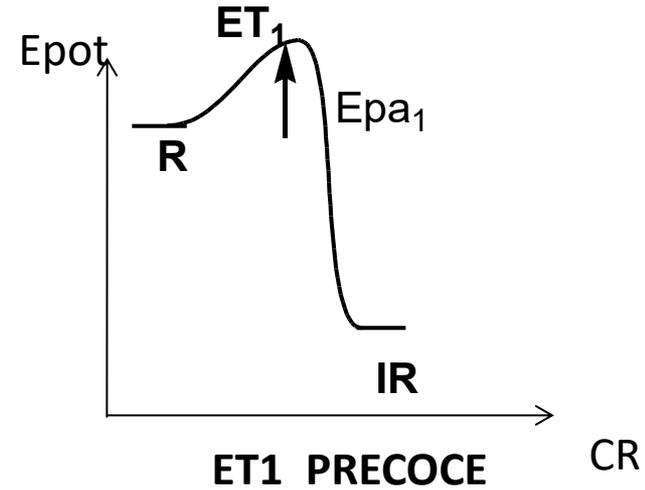


ET1 TARDIF

Cas le plus fréquent

Pour diminuer E_{pa_1} , il faut :

-
-



ET1 PRECOCE

⇒ ☠☠☠ on ne connaît pas la structure de l' ET_1 :

ce n'est pas une molécule chimique : elle ne peut être isolée, ni détectée...

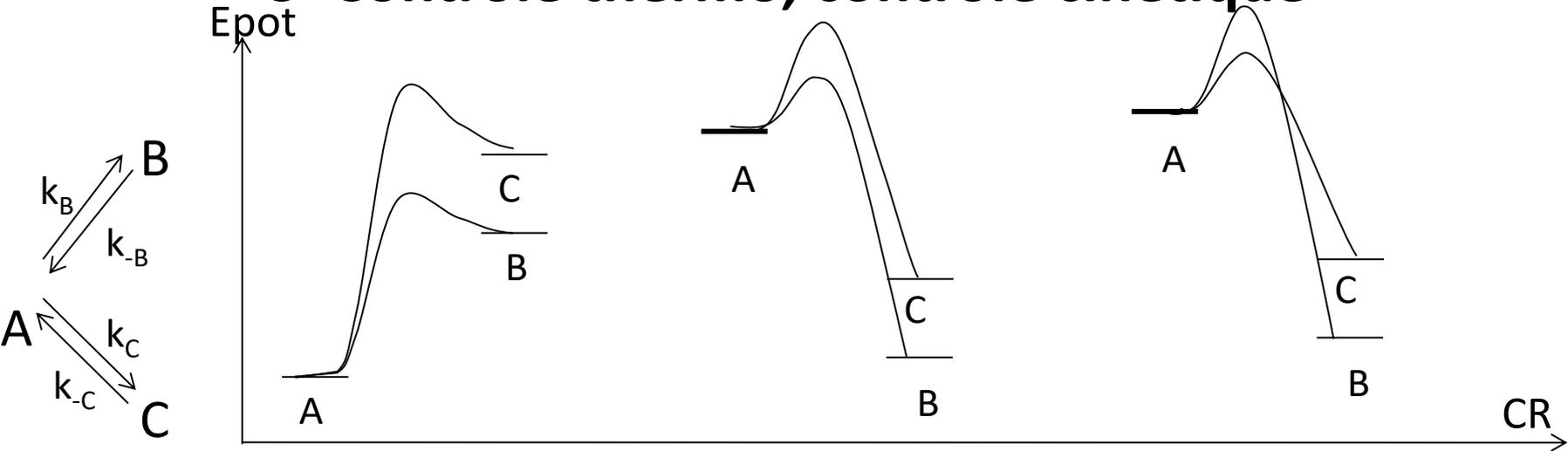
Postulat de Hammond :

La structure de l' ET_1 est proche de celle du minimum sur la surface d'énergie potentielle dont l'énergie est la plus proche

- Déstabiliser R
- Stabiliser $ET_1 \leftrightarrow$
- Stabiliser **IR**

- Déstabiliser R
 - Stabiliser $ET_1 \leftrightarrow$
 - Stabiliser **R**
- } Impossible

C- Contrôle thermo, contrôle cinétique



	1 ^{er} Cas	2 ^{ème} Cas	3 ^{ème} Cas
Comparaison K_B et K_C	$K_B \dots K_C$	$K_B \dots K_C$	$K_B \dots K_C$
Produit thermodynamique le plus stable			
Comparaison k_B et k_C	$k_B \dots k_C$	$k_B \dots k_C$	$k_B \dots k_C$
Produit cinétique : formé le plus rapidement			

On dit que l'on est sous **contrôle cinétique** : si le produit formé est le plus rapide, sous **contrôle thermodynamique** si c'est le plus stable.

COP pour favoriser : • le contrôle thermodynamique : forte T, t long.

• le contrôle cinétique : basse T, t court.

Mise en équation

- Equations différentielles:

$$- \frac{d[A]}{dt} =$$

$$- \frac{d[B]}{dt} =$$

$$- \frac{d[C]}{dt} =$$

- Aux temps courts :

$$- \frac{d[B]}{dt} \approx$$

$$- \frac{d[C]}{dt} \approx$$

—

$$- \frac{[C]}{[B]} = \frac{k_C}{k_B}$$

- Aux temps longs (équilibre)

- $\frac{d[B]}{dt} \approx$

- $\frac{d[C]}{dt} \approx$

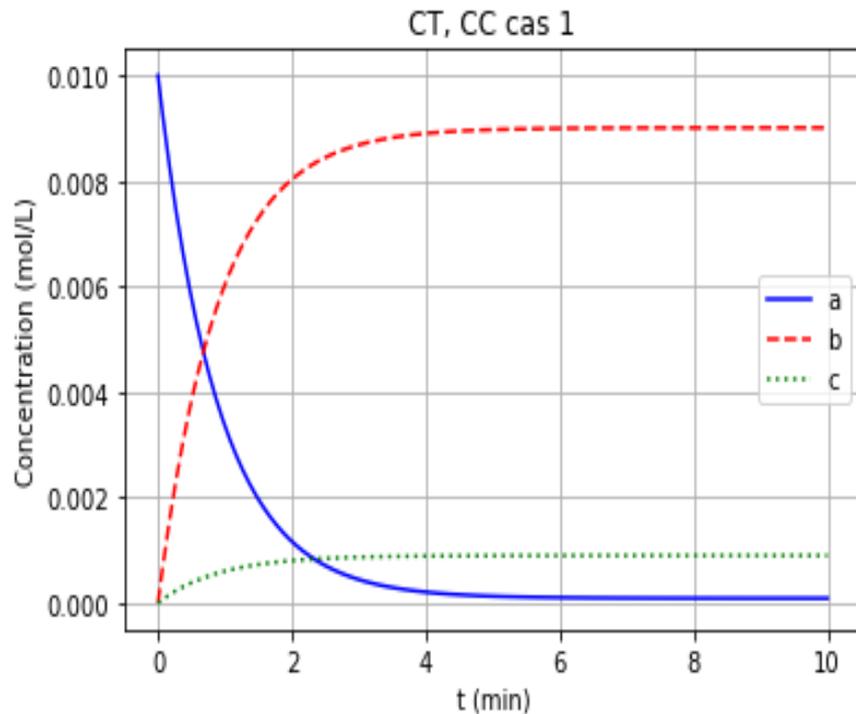
- $\frac{[C]}{[B]} = \frac{K_C}{K_B} = \frac{k_C}{k_{-C}} \frac{k_{-B}}{k_B}$

💣💣💣 Majuscule ≠ Minuscule

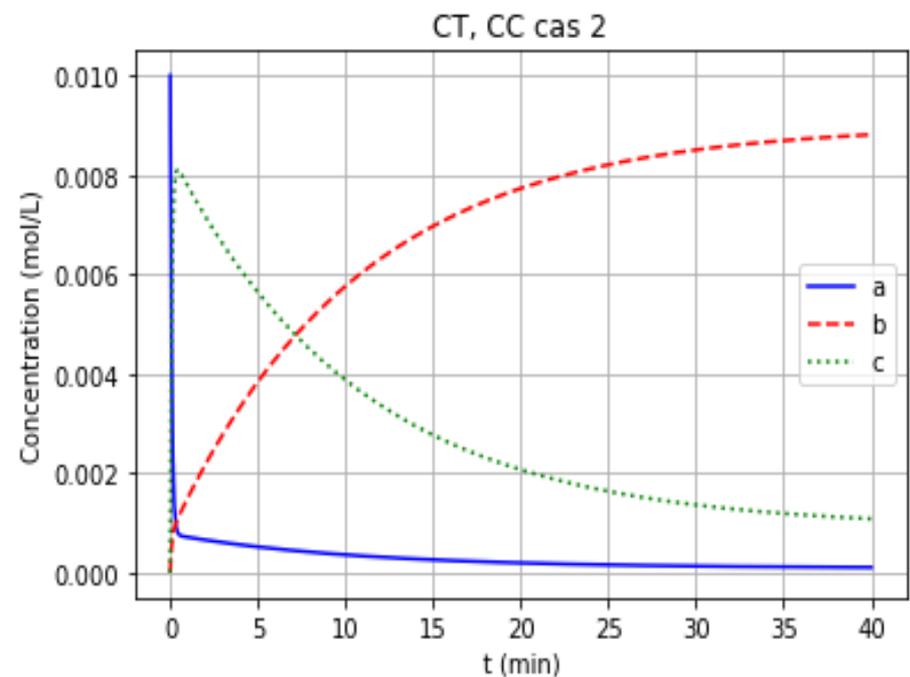
- Données :

k	k_B	k_{-B}	K_B	k_C	k_{-C}	K_C	$\frac{k_B}{k_C}$	$\frac{K_B}{K_C}$
Cas 1 (min^{-1})	1	0,01		0,1	0,01		10	
Cas 2 (min^{-1})	1	0,01		10	1		1	

- Cas 1 :



- Cas 2 :



II- Stabilisation / déstabilisation

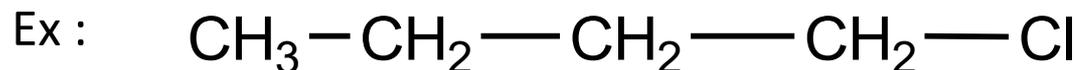
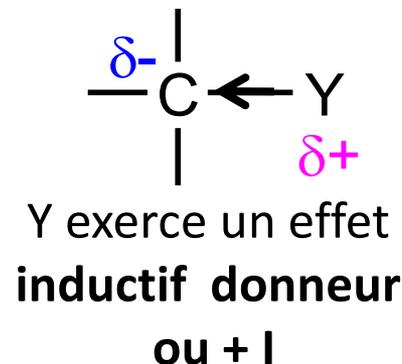
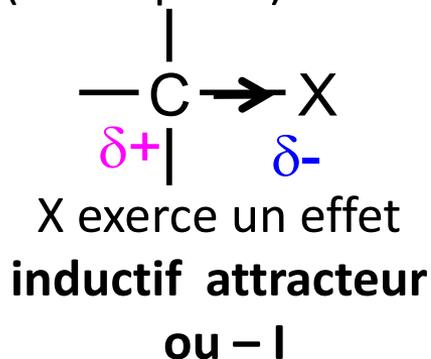
A- Effets électroniques

∃ 2 types d'effet électronique selon qu'ils se passent à travers des liaisons simples : liaisons σ , ou des liaisons multiples : π .

1- Effet inductif : liaisons σ

On appelle **effet inductif**, la déformation des nuages électroniques due à la différence d'électronégativité. Cet effet peut se propager sur plusieurs liaisons simples.

Rmq: Cette notion est donc liée à celles de charge partielle et de polarisation de la liaison (cf Chap A-2).



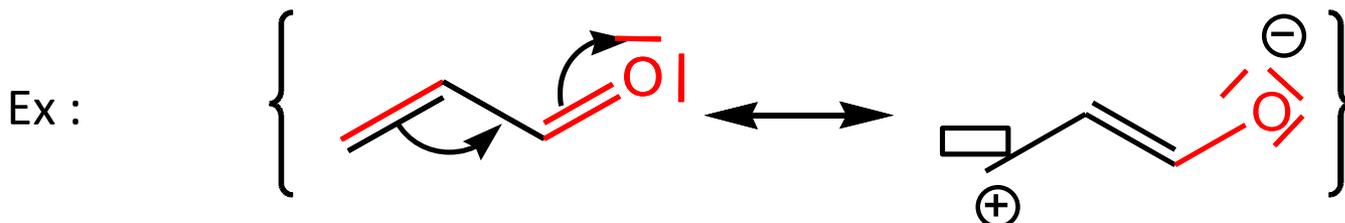
La référence étant le groupement -H

Groupements à effet -I : -H < -NH₂ < -OH < -Br < -Cl < -F...

Groupements à effet +I : -H < -CH₃ < -C₂H₅ < -CH(CH₃)₂ < -C(CH₃)₃ < -Mg < -Li

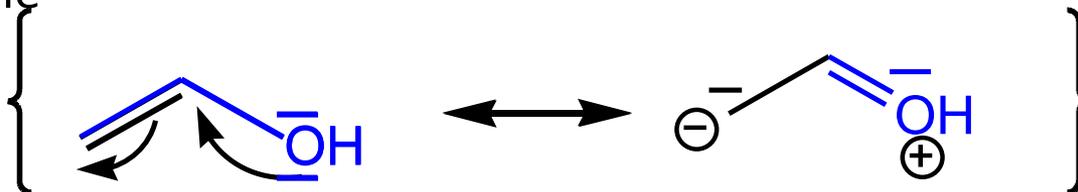
2- Effet mésomère : liaisons π

L'effet mésomère est du au déplacement des électrons des liaisons π et des doublets non liants, dans un système conjugué.



Donc le groupement $-\text{COH}$ exerce un effet **mésomère attracteur** ou **$-M$** sur le reste de la molécule

A l'inverse :



Le groupement $-\text{OH}$ exerce un effet **mésomère donneur** ou **$+M$** sur le reste de la molécule.

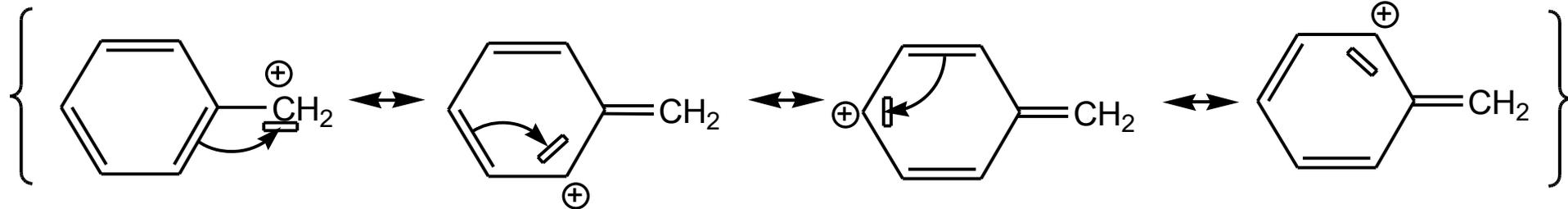
Groupements à effet $-M$: $-\text{COH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}^+\text{RR}'$
Groupements à effet $+M$: $-\text{OH}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$...

Rmq: \exists des groupements à la fois à effet $+M$ et $-M$ tel que $-\text{Ph}$, alors l'effet stabilisant est celui qui prédomine

En règle générale : l'effet mésomère est prédominant sur l'effet inductif excepté pour les halogènes.

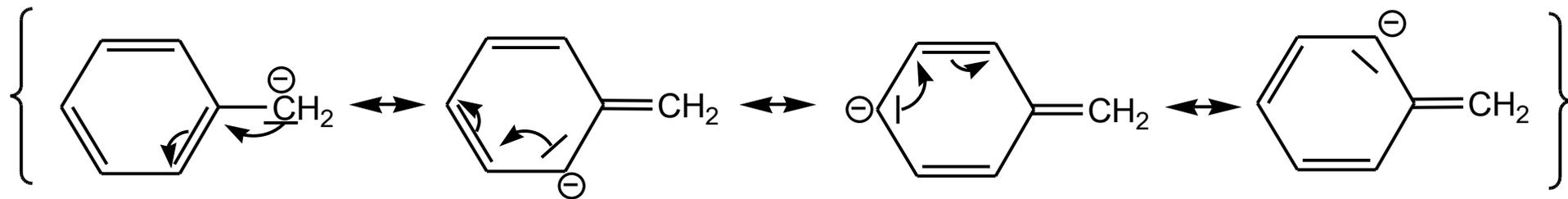
Rmq: Cas du groupement phényl :

• + M



\Rightarrow l'effet +M de $-\text{Ph}$ stabilise le carbocation

• -M



\Rightarrow l'effet -M de $-\text{Ph}$ stabilise le carbanion

2- Effet d'hyperconjugaison (cf. TD chap A-3)

- Le groupe méthyl est capable de participer pour **2 e-** au **systeme π** .
- Il peut être considéré comme "mésomère donneur".
- On parle d'**hyperconjugaison**

B- Stabilité des carbocations, carbanions et carboradicaux

1- Règle générale :

1 carbocation ou 1 carbanion est stabilisé si la charge portée par le carbone est fortement délocalisée sur la totalité de l'édifice polyatomique.

2- Stabilisation/déstabilisation d'un carbocation

Pour délocaliser la charge + sur tout l'édifice, il faut que le C+ soit entouré du maximum de groupements qui va lui des e- : groupements

3- Stabilisation/déstabilisation d'un carbanion

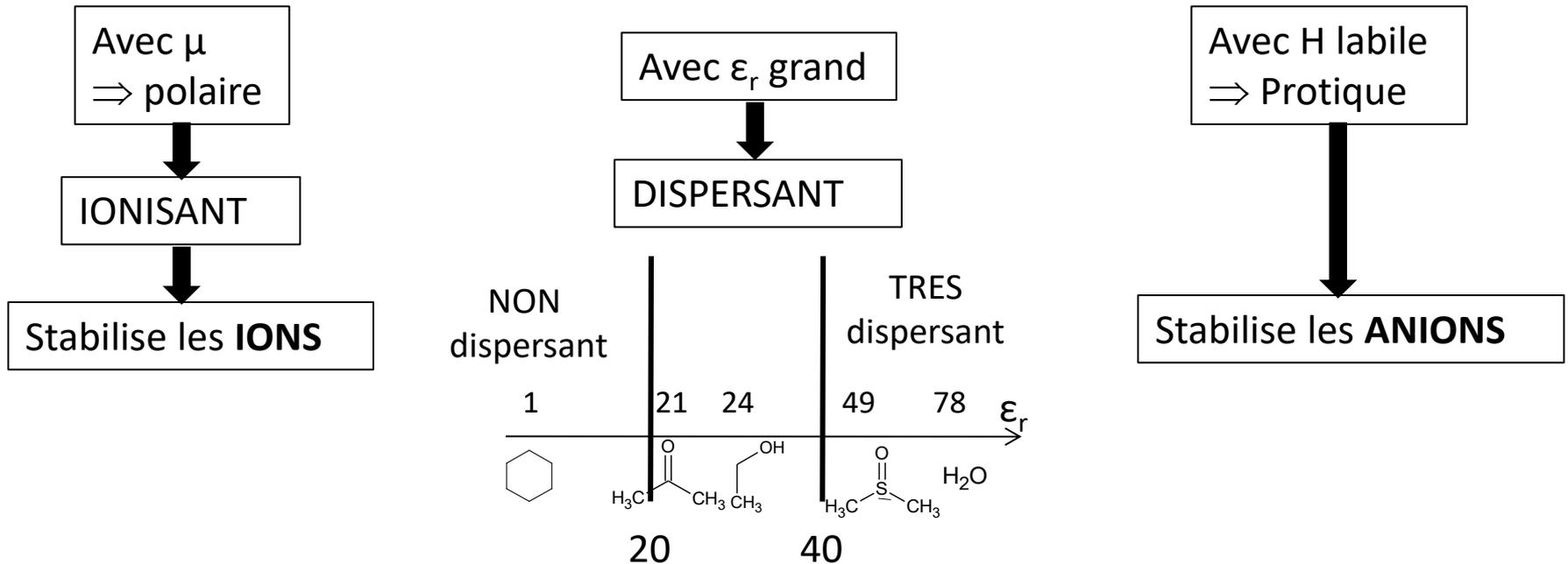
A l'inverse un carbanion sera stabilisé si il possède des groupements électro-attracteurs : -I ou -M, et inversement.

4- Stabilisation/déstabilisation d'un carboradical

Les carboradicaux étant déficients par rapport à la règle de l'octet comme les carbocations, leur stabilité est régi par la même règle que les carbocations.

C- Influence du solvant

Les 3 critères importants / Stabilisation/déstabilisation d'un ion



Ex : solvant polaire protique :

solvant polaire aprotique:

solvant apolaire aprotique :

D- Classement des différents réactifs

Un réactif est dit **nucléophile** si il est riche en électrons : ce sera donc **une base de lewis** : ex : NH_3 , OH_2 , HO^- , Cl^- , carbanion....

A l'inverse un **électrophile** est une molécule pauvre en électrons, capable de recevoir des doublets électroniques, ce sera un **acide de Lewis** : ex : carbocation.

Un bon nucléophile ou électrophile permettra une bonne vitesse de réaction. **Le caractère nucléophile est lié à la cinétique.**

Une bonne base (acide) de Lewis permet d'avoir un bon rendement. **Le caractère A/B de Lewis est lié à la thermodynamique.**

Une grande partie des réactions chimiques font intervenir des électrophiles qui réagissent avec nucléophiles (Principe des opposés qui s'attirent)

Critères de classement****

- **Nucléophile :**

- La nucléophilie augmente avec la charge (ainsi $\text{OH}^- \gg \text{OH}_2$), quand l'élément central est situé à gauche dans la classification périodique (Ex : $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2^- > \text{OH}^-$), avec sa polarisabilité.
- La nucléophilie diminue avec la solvataion de Nu (Les solvants protiques qui apportent des liaisons H solvatant bien les Nu), avec son encombrement.

- **Nucléofuge :**

Appelé aussi groupe sortant dans une réaction de substitution nucléophile, il est souvent chargé négativement.

- Un nucléofuge est d'autant meilleur que son pKa est faible ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F}^- > \text{OH}^-$), que sa polarisabilité est grande.

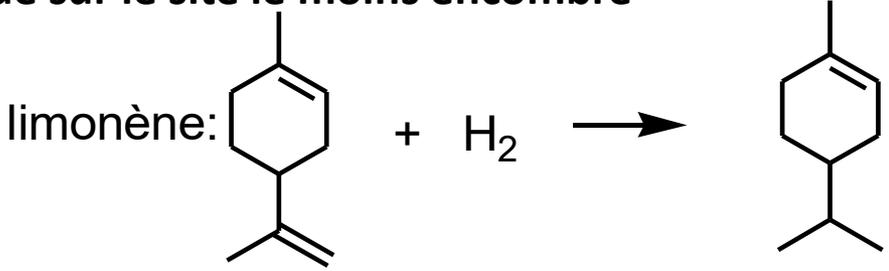
III- Contrôle cinétique : les facteurs déterminants

A- Contrôle stérique

- L'approche des 2 réactifs n'est possible que si les répulsions stériques ne sont pas trop importantes, cad l'interaction minimale entre doublets.

⇒ **Attaque sur le site le moins encombré**

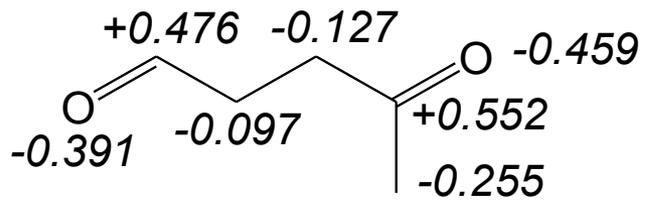
ex :



B- Contrôle de charge

- L'approche entre les 2 réactifs favorise les interactions de type électrostatique : interaction entre les sites le plus $\delta+$ avec le site le plus $\delta-$

Ex :

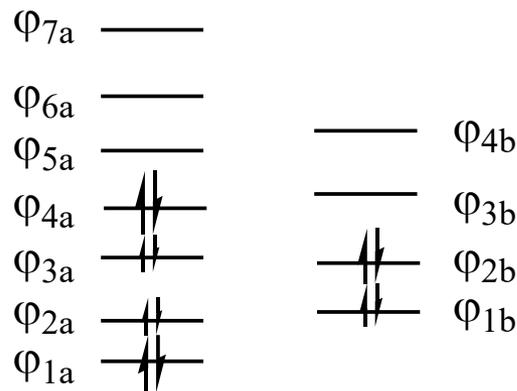


NOM :

- Quels sont les sites nucléophiles :
- Quels sont les sites électrophiles :
- Où attaquerait CN^- sous contrôle de charge ?
- Où attaquerait H^+ sous contrôle de charge ?

C- Contrôle orbitalaire ****

1- Méthode CLOM



- Lors d'une réaction chimique de $A + B \rightarrow C$.
- Regardons les interactions entre OM_A et OM_B lorsqu'ils sont en approche.
- On distingue 2 OM particulières pour chaque fragment :

- **La plus Haute Occupée : la HO** (HOMO : highest occupied Molecular Orbital)
- **La plus Basse Vacante : la BV** (LUMO : lowest unoccupied Molecular Orbital)

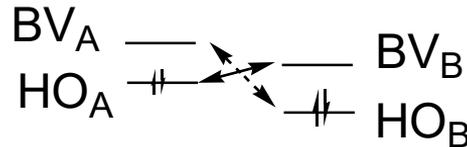
- Interactions à considérer :

<p><u>Interaction entre 2 OM pleines de A et B</u></p> <p>⇒ interaction à 4 e-</p> <p>⇒ interaction déstabilisante</p>	<p><u>Interaction entre 1 OM pleine et 1 OA vide</u></p> <p>⇒ interaction à 2 e-</p> <p>⇒ interaction stabilisante</p>	<p><u>Interaction entre 2 OM vides</u></p> <p>⇒ interaction à 0 e-</p> <p>⇒ interaction inintéressante</p>
--	--	--

- Variation d'énergie du système :
 - Pour comprendre cette variation d'énergie il faut prendre en compte toutes ces interactions (ici :interactions). On a donc un système relativement complexe. On va donc faire une approximation qui est **l'approximation des Orbitales Frontalières (OF)**.

2- Approximation des OF : Théorème de Fukui

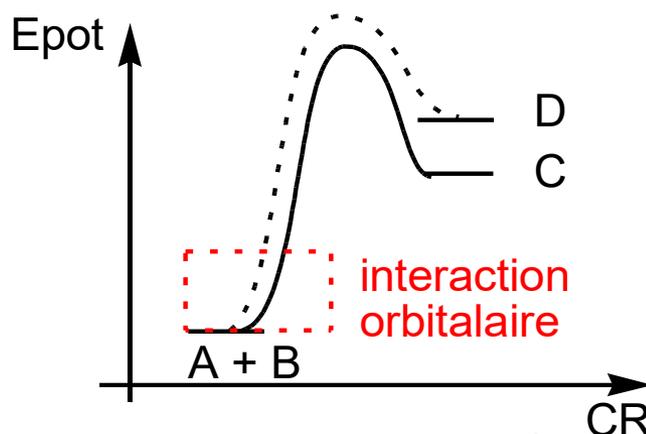
- 1^{ère} approximation : on ne prend en compte que les interactions stabilisantes. \Rightarrow soit interactions dans notre exemple.
- 2^{ème} approximation : rappelons que la stabilisation est proportionnelle à $S^2/\Delta\varepsilon_{AB}$. Conclusion on ne prends en compte que les interaction HO_A/BV_B et HO_B/BV_A , \Rightarrow soit interactions dans notre exemple



- **Théorème de Fukui** : approximation des Orbitales Frontalières :
On ne considère que les interactions entre les OM HO et BV, l'interaction sera maximale si :
 - la différence d'énergie entre HO et BV est faible : on peut se limiter à 1 seule interaction : l'interaction frontalière principale (IFP): ici :
 - le recouvrement S_{AB} est grand (interaction sur les sites qui ont la plus grande probabilité de présence d'e- cad les plus gros lobes) : **principe du recouvrement maximal**.
- Ceci permet de comprendre :
 - la régiosélectivité et le stéréosélectivité : S_{AB} le plus grand possible.
 - La chimiosélectivité.

3- limites du modèle de Fukui

- On tient uniquement compte des interactions entre les 2 réactifs, on ne considère donc que le début de réaction : à l'approche des réactifs.



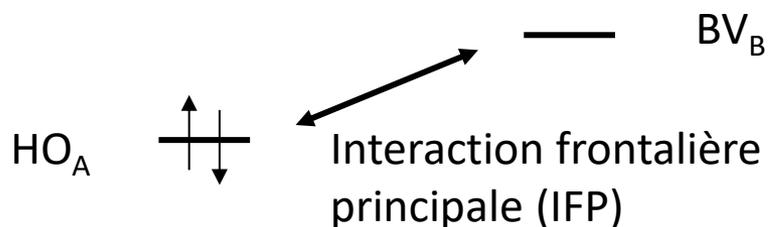
- On néglige les interactions déstabilisantes
- On se limite à 1 interaction stabilisante : l'interaction frontalière principale, correspondant à un $\Delta E(HO_A/BV_B)$ minimal.

4- 2^{ème} caractérisation d'un nucléophile et d'un électrophile

- **Nu**
- possède 1 doublet non liant
- **c'est le doublet de la HO**

- **E**
- possède une lacune e-nique
- **la BV joue ce rôle**

Interprétation : dans l'exemple précédent :



⇒ A joue le rôle de Nucléophile

⇒ B joue le rôle d'Electrophile

⇒ Il y a **transfert d'une partie des électrons** de la HO de A vers la BV de B

⇒ La réaction sera d'autant plus rapide que la différence d'énergie entre HO et BV sera faible : donc que la HO sera haute et la BV sera basse

- **Un nucléophile est d'autant meilleur que sa HO est haute en énergie**

- **Un électrophile est d'autant meilleur que sa BV est basse en énergie**

5- 1^{ère} application : la A_N sur un carbonyle

- A_N sur un carbonyle d'un Nu vue en 1^{ère} année :
 - A_N d'un R-Mg-X
 - A_N d'un alcool : acétalisation
 - A_N d'un hydrure NaBH_4 : réduction d'un carbonyle
- Ex : A_N de H- sur le méthanal
- où se passe l'attaque sous contrôle orbitalaire?
- Qu'avez-vous besoin ?
 - Énergie des HO et BV de chaque réactif
 - Forme des HO et BV de chaque réactif

- Méthanal

Molpot Dialog

Set Dir

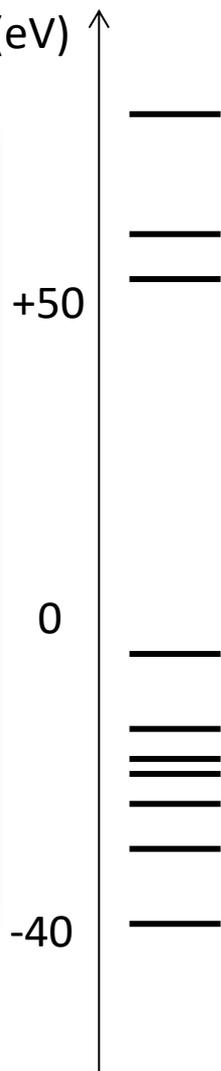
Dir: fenhall_calc/

All orbitals:

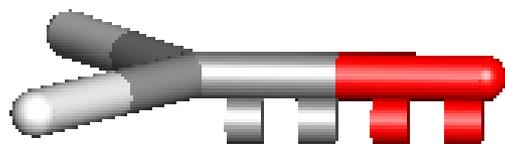
1	-39.61 eV	---
2	-27.18 eV	---
3	-23.16 eV	---
4	-18.49 eV	---
5	-18.04 eV	---
6	-12.94 eV	---
7	-2.47 eV	---
8	+51.20 eV	---
9	+53.61 eV	---
10	+79.98 eV	---

Calc Orbitals Medium

E(eV)



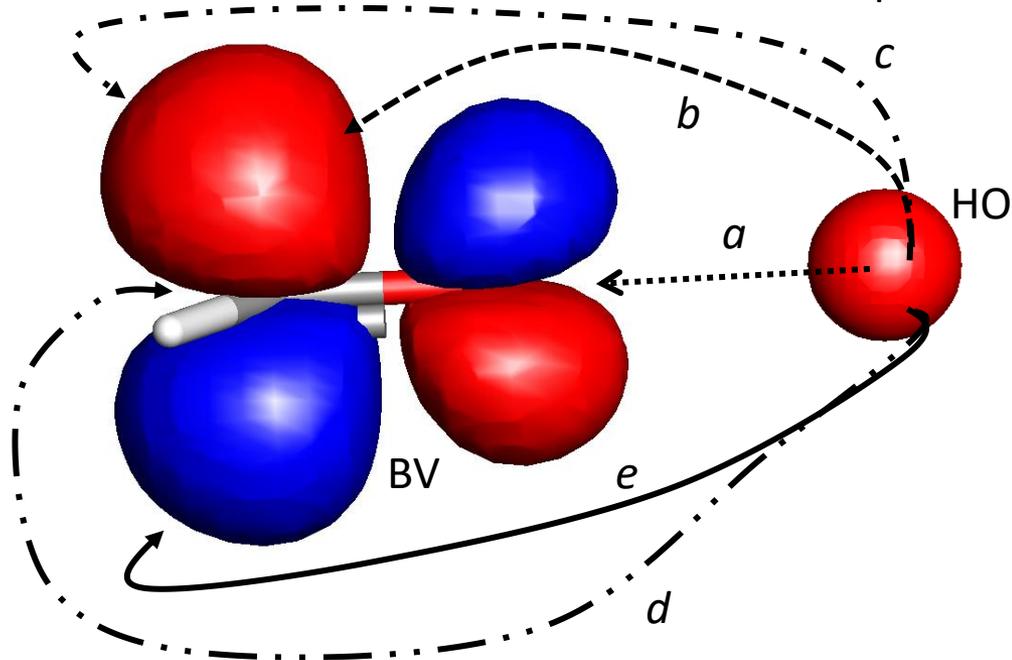
- H⁻



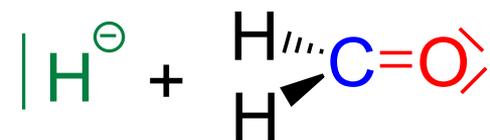
- Interaction frontalière prépondérante : BV du méthanal avec la HO de l'ion hydruure

• **D'une manière générale l'interaction prépondérante est entre :
la HO du nucléophile et la BV de l'électrophile**

- Régiosélectivité :
- ⇒ Attaque de H⁻ sur l'atome de
- ⇒ Directionnalité :
- ⇒ Transfert électronique :
- ⇒ Formation d'une liaison Et rupture de la liaison

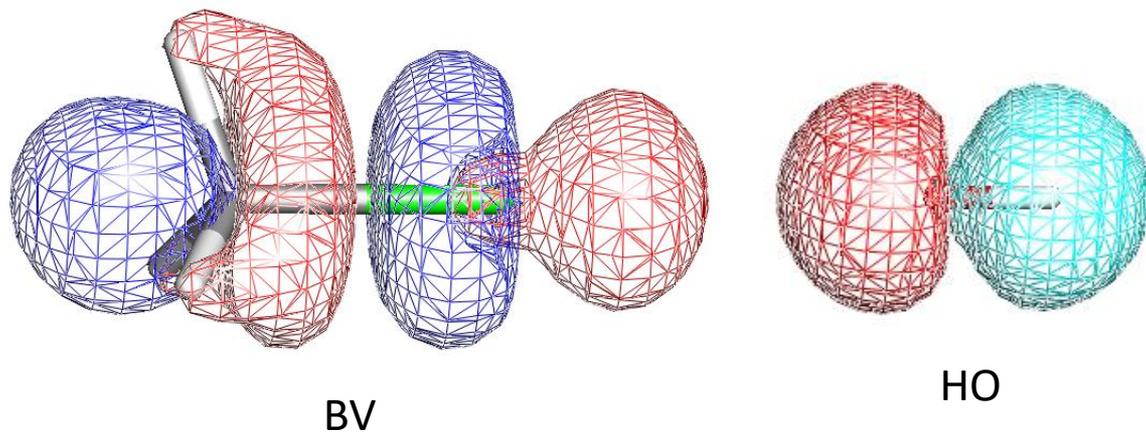


schématisation :



6- 2^{ème} application : la S_N2 : CH₃Cl + OH⁻

- IFP:
- Régiosélectivité :
- ⇒ Attaque de OH⁻ sur l'atome de
- ⇒ Directionnalité :
- ⇒ Transfert électronique :
- ⇒ Formation d'une liaison et rupture de la liaison



schématisation :

CLOA

expression des 8 OM les plus basses en énergie de CH₃Cl

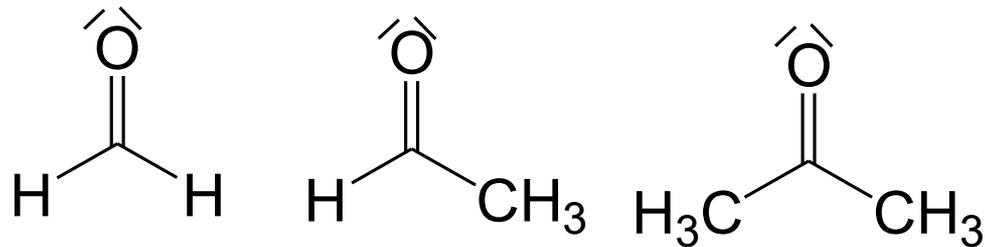
		1-()	2-()	3-()	4-()	5-()	6-()	7-()	8-()
1 C	2 s	0.40094	0.39800	0.00000	0.00000	0.06677	0.00000	0.00000	0.33785
1 C	2 px	0.14616	-0.26223	0.01058	0.00000	0.42000	0.00206	0.00000	1.04553
1 C	2 py	-0.00289	0.00518	0.53576	0.00000	-0.00829	0.10407	0.00000	-0.02064
1 C	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.53587	0.00000	0.00000	-0.10409	0.00001
2 CL	3 s	0.66658	-0.53087	0.00000	0.00000	-0.36335	0.00000	0.00000	-0.63442
2 CL	3 px	-0.07353	-0.07552	0.00272	0.00000	-0.75529	-0.01967	0.00000	0.83834
2 CL	3 py	0.00145	0.00149	0.13751	0.00000	0.01492	-0.99606	0.00000	-0.01656
2 CL	3 pz	0.00000	0.00000	0.00000	0.13754	0.00000	0.00000	0.99625	0.00000
3 H	1 s	0.08765	0.21142	0.42426	-0.20845	-0.11625	0.18827	0.09250	0.15173
4 H	1 s	0.08764	0.21142	-0.03161	0.47165	-0.11625	-0.01403	-0.20930	0.15173
5 H	1 s	0.08764	0.21141	-0.39266	-0.26320	-0.11625	-0.17424	0.11680	0.15175

expression des 5 OM les plus basses en énergie de HO-

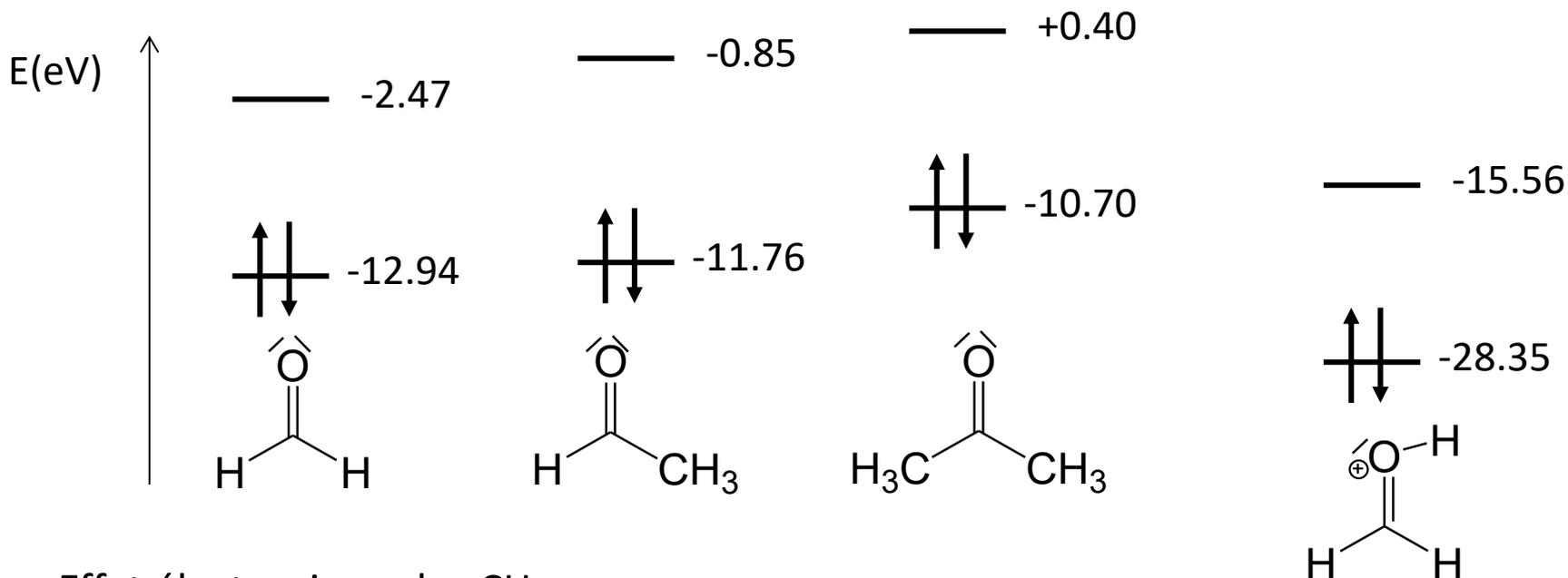
		1-()	2-()	3-()	4-()	5-()
1 O	2 s	0.77579	0.45213	0.00000	0.00000	-0.79914
1 O	2 px	0.05672	-0.76184	-0.07176	0.00000	-0.88487
1 O	2 py	0.00408	-0.05481	0.99742	0.00000	-0.06366
1 O	2 pz	0.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000
2 H	1 s	0.34058	-0.35405	0.00000	0.00000	1.25588

7- 3^{ième} application : la chimiosélectivité de la C=O

- La chimiosélectivité définit l'ordre de réactivité des différents groupes fonctionnels d'une molécule.
- Nous nous intéressons ici au groupement carbonyle : lequel de ses 3 réactifs sera le meilleur électrophile ?



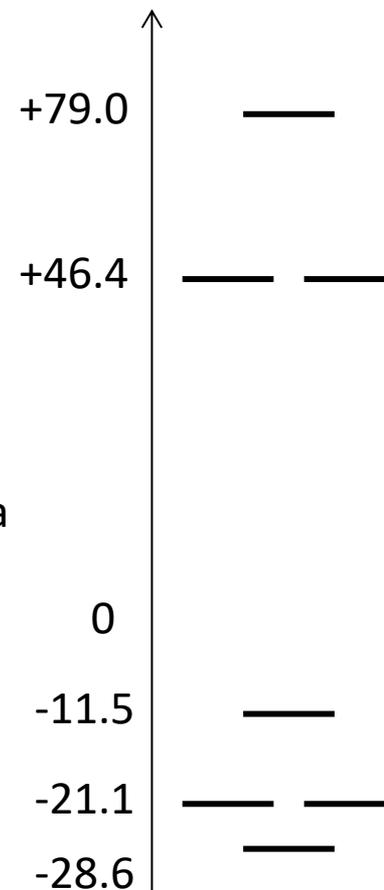
- Que faut-il faire ?



- Effet électronique des CH₃ :
- Conséquence sur l'énergie des OF :
- D'une manière générale un groupement donneur d'e- monte l'énergie des OF (et réciproquement pour un groupe accepteur)
- Qui est le plus réactif vis-à-vis d'une A_N :
- D'une manière générale les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones, car le C est meilleur électrophile. Cependant cette électrophilie est passable.
- ⇒ Il faut activer la fonction C=O ! Comment ?

8- cas des radicaux

- Ex CH_3 encore appelé $\text{CH}_3\bullet$
- Diagramme d'OM :
- Il existe au moins 1 orbitale partiellement remplie. On l'appelle la **SOMO** (Singly Occupied MO)
- Cette OM peut jouer le rôle d'HO et de BV cela dépend de l'autre réactif :
 - D'HO alors le radical est dit nucléophile et réagira avec la BV de l'autre réactif
 - De BV alors le radical est dit électrophile et réagira avec la HO de l'autre réactif

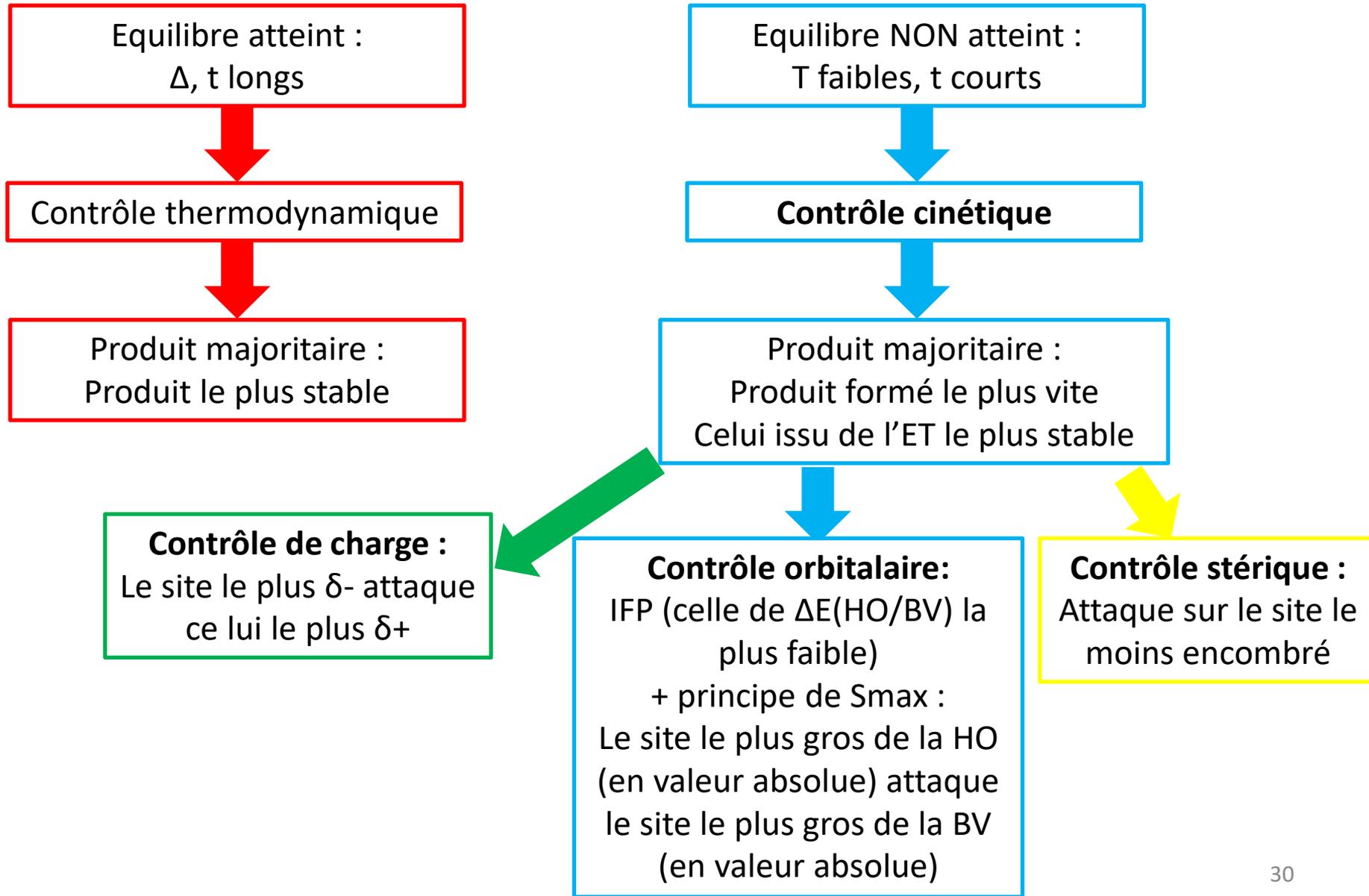


9- calculs

Tous les calculs (énergies et formes des OM) ont été réalisés à l'aide du logiciel libre et gratuit JIMP2

<http://www.chem.tamu.edu/jimp2/index.html>

En résumé



Ce que vous devez savoir ou savoir faire :

- connaître les effets électroniques des différents groupes (+M, -M, +I, -I)
- postulat de Hammond (énoncé et applications)
- contrôle thermo / contrôle cinétique : COP
- contrôle cinétique stérique
- contrôle cinétique de charge
- contrôle cinétique orbitalaire : énoncé du th. de Fukui, application à la détermination de la régiosélectivité, la directionnalité d'une attaque, la comparaison de réactivité
 - identifier la HO et la BV
 - identifier l'interaction frontalière prépondérante lors de la réaction d'un nucléophile sur un électrophile
 - dessiner une OM à partir du tableau de décomposition en CLOA
 - interpréter les ruptures ou formations de liaison en terme de transfert électronique