

PCSI **Document de cours chimie organique chap 3 : Réactivité en chimie organique**

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Réactivité des espèces organiques et écriture des mécanismes réactionnels</p> <p>Conséquences de la structure sur la réactivité : nucléophile, électrophile.</p>	<p>Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.</p>
<p>Modélisation microscopique d'une transformation : mécanisme réactionnel, acte élémentaire, molécularité, complexe activé, intermédiaire réactionnel.</p>	<p>Distinguer l'équation chimique symbolisant une réaction chimique de l'équation traduisant un acte élémentaire.</p> <p>Distinguer un intermédiaire réactionnel d'un complexe activé.</p> <p>Tracer et commenter un profil énergétique correspondant à un acte élémentaire ou à plusieurs actes élémentaires successifs.</p> <p>Donner la loi de vitesse d'une réaction se déroulant en un seul acte élémentaire.</p>
<p>Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>
<p>Formalisme des flèches courbes.</p>	<p>Utiliser le formalisme des flèches courbes pour rendre compte d'un acte élémentaire et le relier aux caractères nucléophile et électrophile des entités.</p>
<p>Synthèse organique en laboratoire</p> <p>Déroulement expérimental d'une synthèse organique : étapes de transformation, de séparation, de purification et de caractérisation. Détermination du rendement.</p>	<p>Mettre en œuvre un protocole expérimental sur un exemple simple et représentatif d'une synthèse organique en laboratoire. Justifier et réaliser les différentes étapes de cette synthèse.</p>

Lu dans les derniers rapports

- Les effets électroniques de quelques groupements sont parfois erronés : il est parfois attribué un effet donneur au groupe carbonyle et évoqué maladroitement un effet « attracteur » d'un oxygène chargé négativement. (Centrale)
- Les candidats confondent charge formelle et lacune électronique. Cela les amène parfois à ajouter une charge +1 sur une espèce neutre telle que BH₃, ou inversement ne pas attribuer de charge +1 à un carbocation car il y a déjà une lacune sur l'atome de carbone. (CCP)
- Pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe tous les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence dans au moins une étape du mécanisme. (Mines-Ponts)

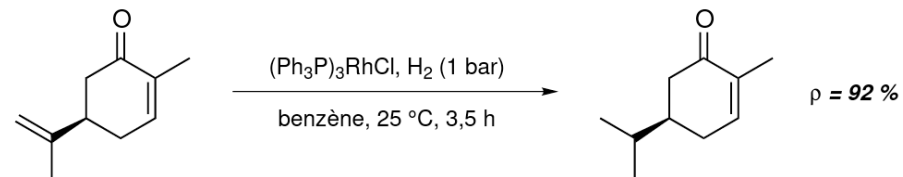
Doc 1. Nucléophilie comparée

Facteurs favorisant la nucléophilie	
la charge , formelle ou partielle, de l'entité ou du site	$\ominus \text{I} \ominus - \text{H} > \text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H}$ <i>espèce chargée</i>
la disponibilité du (des) doublet(s) non liant(s) de l'entité (faible encombrement stérique, faible délocalisation)	$-\text{O} \ominus > \text{---} \text{O} \ominus$ <i>moins encombré</i>
la polarisabilité de l'atome portant le(s) doublet(s) non liant(s), correspondant à une électronégativité relativement faible	$\text{I} \ominus > \text{Br} \ominus > \text{Cl} \ominus$ <i>plus polarisable</i>

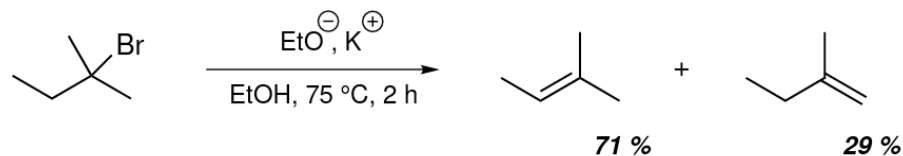
Doc 2. Électrophilie comparée

Facteurs favorisant l'électrophilie	
la charge , formelle ou partielle, de l'entité ou du site	$\text{---} \oplus > \text{---} \overset{-\delta}{\text{Cl}} \text{---} \overset{+\delta}{\text{C}}$ <i>charge formelle positive</i> <i>charge partielle positive</i>
la disponibilité du site (faible encombrement stérique, faible délocalisation de la charge et/ou de la lacune)	$\text{---} \oplus > \left[\text{---} \overset{+}{\text{C}} \text{---} \right] \longleftrightarrow \text{---} \text{C} \text{---} \oplus$ <i>charge positive délocalisée par mésomérie</i>

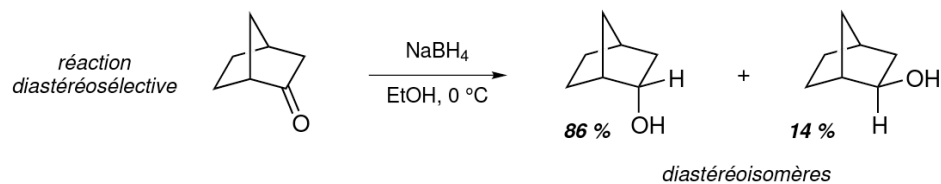
Doc 3. Exemple de chimiosélectivité



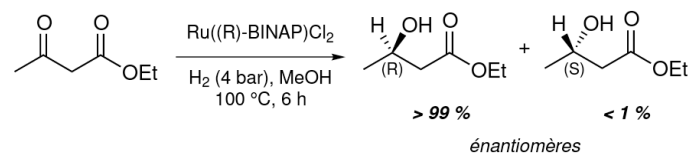
Doc 4. Exemple de régiosélectivité



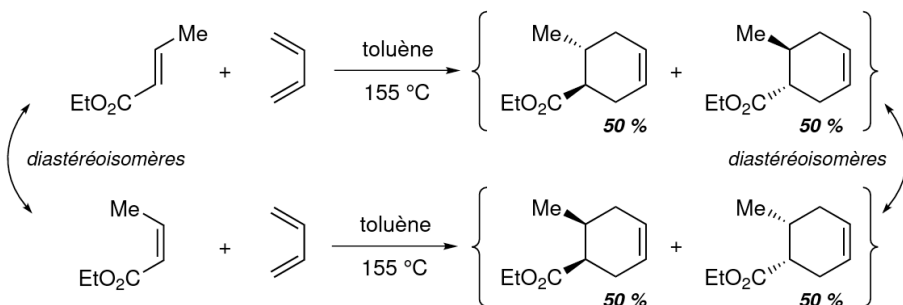
Doc 4. Exemple de stéréosélectivité



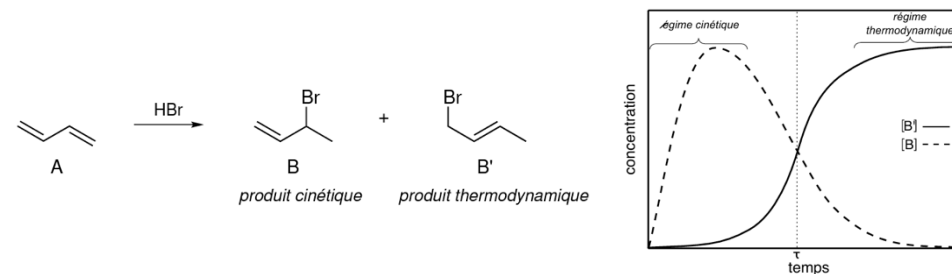
réaction énantiosélective



Doc 5. Exemple de stéréospécificité



Doc 6. Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

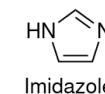


Méthode 1 : Identifier le site le plus basique d'une molécule neutre

1. Identifier les **sites** pouvant être responsables de la basicité de la molécule.
2. Pour chaque site identifié, dessiner l'**acide conjugué correspondant**.
3. Comparer la **stabilité relative** des acides conjugués trouvés. Le **site le plus basique** de la molécule est celui qui conduit à l'**acide le plus stable**.

Exemple d'application

Lequel des atomes d'azote de l'imidazole correspond au site le plus basique ?



Si l'azote de gauche est protoné	Si l'azote de droite est protoné
Aucune délocalisation de la charge positive n'est possible :	Deux formes mésomères délocalisent la charge positive :
	entité chimique plus stable

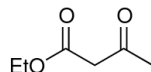
L'atome d'azote de droite est donc le site le plus basique de l'imidazole.

Méthode 2 : Identifier les atomes d'hydrogène les plus acides d'une molécule neutre

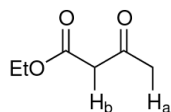
1. Identifier les **atomes d'hydrogène** pouvant être responsables de l'acidité de la molécule.
2. Pour chaque type d'hydrogène identifié, dessiner la **base conjuguée correspondante**.
3. Comparer la **stabilité relative** des bases conjuguées trouvées. Les **atomes d'hydrogène les plus acides** de la molécule sont ceux qui conduisent à la **base la plus stable**.

Exemple d'application

Quels sont les atomes d'hydrogène les plus acides de la molécule ci-contre ?



L'acidité de la molécule peut être due aux atomes d'hydrogène H_a et H_b .



Si H_a est arraché	Si H_b est arraché
Deux formes mésomères délocalisent la charge négative :	Trois formes mésomères délocalisent la charge négative :

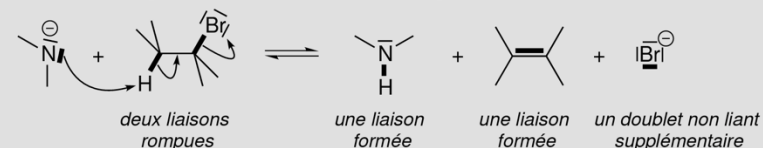
Lorsqu'un atome d'hydrogène H_b est arraché, la base conjuguée est plus stable. Les atomes d'hydrogène H_b sont donc les plus acides.

Méthode 3 : Employer le formalisme des flèches courbes pour écrire un mécanisme

Le **formalisme des flèches courbes**, déjà employé pour l'écriture des formes mésomères, permet de mettre en évidence la **réorganisation des doublets d'électrons** au cours d'une étape élémentaire lors de l'écriture d'un **mécanisme réactionnel**.

Une **flèche courbe** a pour point de **départ** un **doublet électronique**. Elle peut arriver :

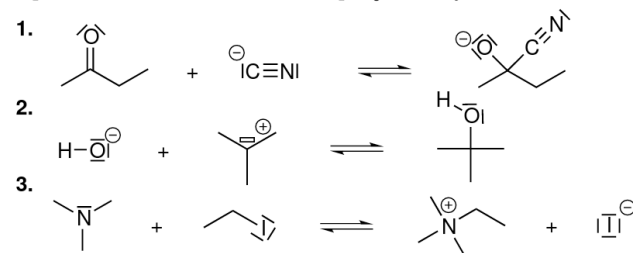
- sur un atome pour **former une liaison simple** ;
- sur un atome après **rupture d'une liaison** – celui-ci gagne alors un doublet non liant ;
- entre deux atomes après **rupture d'une liaison** pour **former une liaison supplémentaire**.



Quand l'arrivée d'une flèche courbe entraîne la **formation d'une liaison**, il y a souvent **départ d'une autre flèche courbe et rupture d'une autre liaison** pour éviter le non respect des règles de l'octet et du duet.

Exemple d'application

Compléter les étapes élémentaires suivantes en plaçant les flèches courbes.



Les flèches courbes vont d'un doublet porté par le site nucléophile vers le site électrophile.

