

Activité S1.16 : Quelques facteurs importants pour les réactions de chimie organique

Définitions générales

Nucléophile

Un nucléophile est un atome riche en électron ou possédant une paire libre d'électrons, qui est susceptible d'être attirée par les atomes possédant une charge partielle positive. Il peut être chargé ou pas. La nucléophilie représente la force d'un nucléophile, c'est-à-dire sa capacité à réagir plus rapidement en donnant son doublet, elle est quantifiable par sa constante de vitesse dans des conditions opératoires données.

Exemples : les ions halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), les ions hydroxyde HO^- , l'eau H_2O , etc.

Électrophile

Un électrophile est un atome pauvre en électron ou possédant une lacune électronique, qui est susceptible d'être attirée par les atomes possédant une paire libre ou une liaison multiple. Il peut être chargé ou pas.

Exemples : le proton H^+ , les carbocations, les radicaux, les atomes de carbone chargés partiellement positivement (δ^+) car ils sont liés à des atomes très électronégatifs (liaisons $C-X$, $C-O$, $C=O$, etc.)

Stabilité des carbocations

On appelle carbocation toute espèce carbonée possédant un carbone trivalent avec une lacune électronique. On a une variation d'énergie potentielle ΔE_p plus ou moins grand lors de la formation d'un carbocation, par exemple pour la réaction de rupture hétérolytique d'une liaison carbone-halogène suivant la réaction : $R-X \rightarrow R^+ + X^-$

Carbocations	Classe	ΔE_p (kJ.mol ⁻¹)
$^+CH_3$	0 ^{aire}	1310
$^+CH=CH_2$	II ^{aire} vinylique	1200
$^+CH_2-CH_3$	I ^{aire}	1150
$^+CH_2-CH=CH_2$	I ^{aire} allylique	1070
$^+CH(CH_3)_2$	II ^{aire}	1030
$^+CH_2-C_6H_5$	I ^{aire} benzylique	970
$^+C(CH_3)_3$	III ^{aire}	960
$^+CH(CH_3)C_6H_5$	II ^{aire} benzylique	945

Plus un carbocation possède de substituants alkyles plus son énergie potentielle est basse et plus il est stable.

Par exemple, on constate qu'un carbocation tertiaire, noté III^{aire}, (carbone chargé lié à 3 autres atomes de carbone) $^+C(CH_3)_3$ est plus stable qu'un carbocation secondaire, noté II^{aire}, (carbone chargé lié à 2 autres atomes de carbone et un atome d'hydrogène) $^+CH(CH_3)_2$ lui-même plus stable qu'un primaire, noté I^{aire}, (carbone chargé lié à un atome de carbone et 2 atomes d'hydrogène) $^+CH_2CH_3$; le moins stable est le carbocation nullaire 0^{aire} $^+CH_3$.

En conclusion, on a :

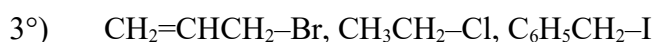
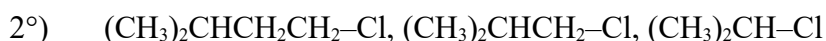


Si le carbone chargé est lié à une double liaison ou un groupe phényle, la délocalisation des doublets et l'existence de formes mésomères engendrent une stabilisation plus importante qu'un simple groupe alkyle :



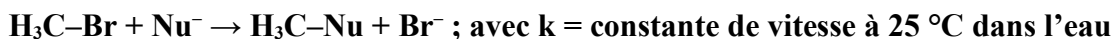
activité 16.1 Classe et stabilité des carbocations

Pour chaque groupe séparé de molécules, dessiner le carbocation issu de la rupture hétérolytique de la liaison carbone halogène ($\text{C-X} \rightarrow \text{C}^+ + \text{X}^-$), indiquer la classe du carbocation ainsi formé et classer ces carbocations par ordre de stabilité.



Force d'un nucléophile

On définit la nucléophilie qui représente la capacité d'un nucléophile à réagir plus rapidement (concept cinétique), cela peut se traduire expérimentalement par une constante de vitesse plus grande par rapport à une molécule de référence comme l'eau :



Nu ou Nu ⁻	H ₂ O	NO ₃ ⁻	F ⁻	H ₃ C-CO ₂ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	HO ⁻	I ⁻	NC ⁻
k(Nu) / k(H ₂ O)	1	10	100	500	500	3 160	15 900	50 200	126 000

En l'absence des valeurs expérimentales, on peut utiliser les critères qualitatifs suivants dans l'ordre décroissant de leur importance (avec > = « plus réactif que ») :

- ⇒ la nucléophilie augmente avec la charge (ex. : HO⁻ > H₂O) ;
- ⇒ la nucléophilie augmente avec la basicité, c'est-à-dire quand le pKa augmente, sauf exceptions (ex. : HO⁻ > CH₃CO₂⁻) ;
- ⇒ la nucléophilie augmente avec la polarisabilité, c'est-à-dire quand le rayon atomique de l'atome qui porte la paire libre augmente (ex. : I⁻ > Br⁻ > Cl⁻) ;
- ⇒ l'encombrement stérique du nucléophile autour de la paire libre diminue la nucléophilie ;
- ⇒ la solvatation de la paire libre diminue la nucléophilie.

activité 16.2 Nucléophilie : facteurs qualitatifs

Classer les membres de chaque groupe d'espèce ci-dessous dans l'ordre de nucléophilie, expliquer brièvement les réponses.

- H₂O, HO⁻
- HO⁻, CH₃CO₂⁻
- Br⁻, Cl⁻, F⁻, I⁻
- H₃C-S⁻, (H₃C)₃C-S⁻

Sélectivité et spécificité d'une réaction

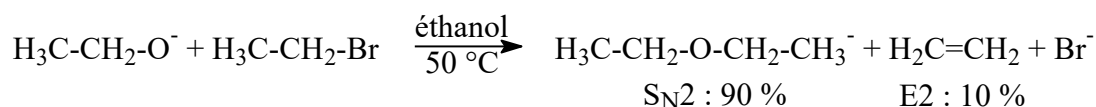
Sélectivité

Une réaction est dite sélective, si elle conduit à la formation exclusive ou préférentielle d'un produit particulier. On peut alors calculer le pourcentage de sélectivité en calculant le rapport entre la différence des pourcentages du produit majoritaire et du produit minoritaire et la somme des pourcentages du produit majoritaire et du produit minoritaire :

$$\% \text{ sélectivité} = \frac{\% \text{ Maj} - \% \text{ min}}{\% \text{ Maj} + \% \text{ min}} \times 100$$

Chemiosélectivité

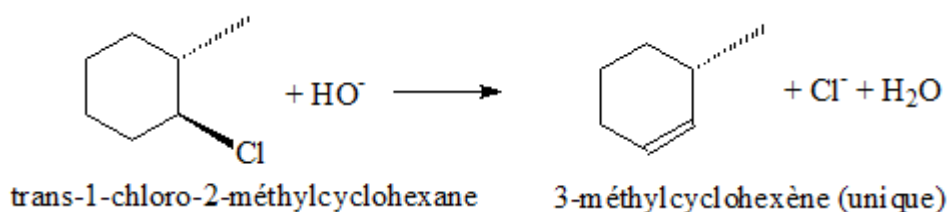
Une réaction est dite chemiosélective, si elle conduit à la formation exclusive ou préférentielle d'un produit particulier qui n'est pas un isomère de constitution ou de configuration des autres produits.



N.B. : on n'obtient 90 % d'éthoxyéthane, la réaction est $\frac{90-10}{100} \times 100 = 80\%$ chemiosélective.

Régiosélectivité

Une réaction est dite régiosélective, si elle conduit à la formation exclusive ou préférentielle d'un produit d'isomérisie de position particulière (ou régioisomère particulier).

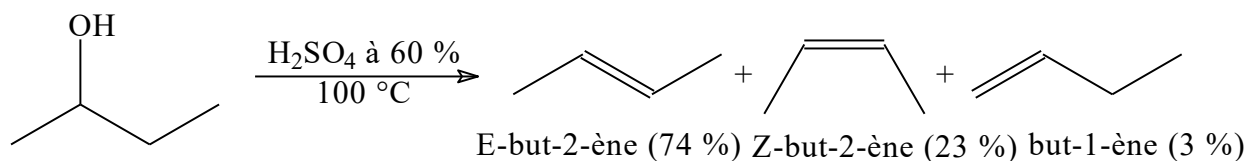


N.B. : on n'obtient pas de 1-méthylcyclohexène, la réaction est 100 % régiosélective.

Stéréosélectivité

Une réaction est dite stéréosélective, si elle conduit à la formation exclusive ou préférentielle d'un produit de stéréochimie de configuration particulière (ou stéréoisomère particulier).

On peut avoir une réaction énantiosélective (énantiosélectivité = énantiomère particulier) ou diastéréosélective (diastéréosélectivité = diastéréoisomère particulier).

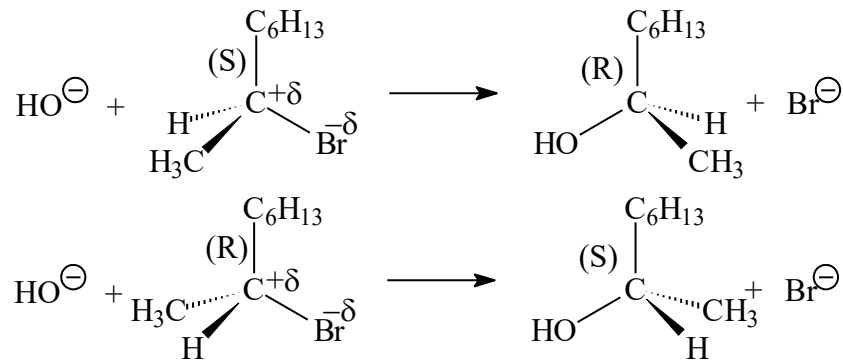


N.B. : on obtient le (E)-but-2-ène à 74 % et le (Z)-but-2-ène à 23 %, la réaction a une diastéréosélectivité de $\frac{74-23}{74+23} \times 100 = 53\%$

On remarque qu'il y a aussi $(74 + 23) = 97\%$ de but-2-ène pour 3 % de but-1-ène, donc elle a aussi une régiosélectivité de 94 %.

Stéréospécificité

Une réaction est dite stéréospécifique, si la stéréochimie de configuration du ou des produits formés dépend de celle du réactif de départ ; en pratique, pour un couple de réactifs stéréoisomères, elle conduit à la formation exclusive ou préférentielle d'un couple de produits stéréoisomères.



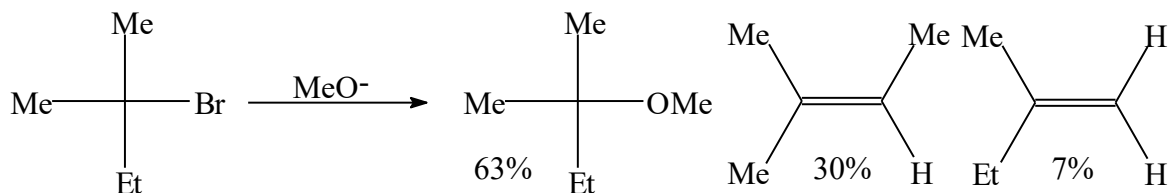
Une réaction stéréospécifique est obligatoirement stéréosélective.

On peut avoir une réaction énantiospécifique (énantiospécificité = énantiomère particulier) ou diastéréospécifique (diastéréospécificité = diastéréoisomère particulier).

activité 16.3 Sélectivité

Nommer les produits des réactions suivantes. Que peut-on dire de leur(s) sélectivité(s) ? Justifier les termes utilisés.

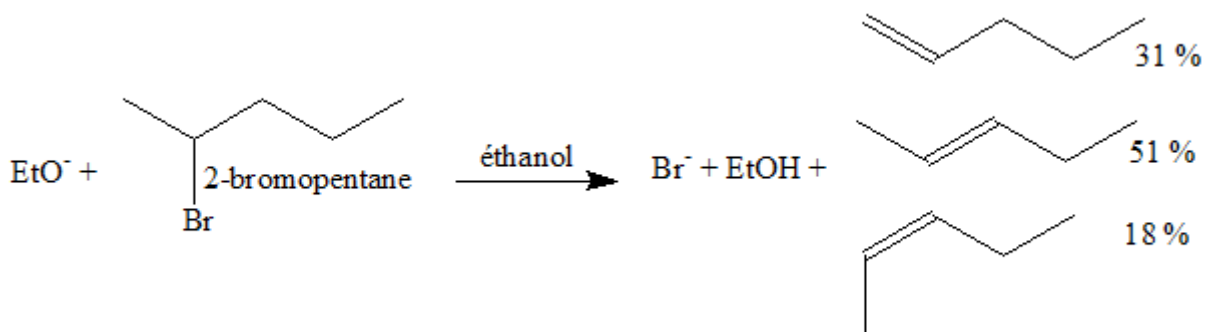
1°) Compétition substitution nucléophile – élimination : chemiosélectivité et régiosélectivité



2-bromo-2-méthylbutane

N.B. : MeO^- est le réactif qui transforme le substrat organique.

2°) Élimination bimoléculaire : régiosélectivité et stéréosélectivité



N.B. : EtO^- est le réactif qui transforme le substrat organique.