

Chapitre 14- Introduction aux mécanismes réactionnels : Polarisation des liaisons covalentes.

1-Les objectifs du chapitre.

Ce que je dois connaître

- Les caractéristiques électriques des édifices chimiques
- Les effets électriques (inductif et mésomères) et effets stériques
- Les caractéristiques des réactifs et des substrats (nucléophilie-électrophilie- acide –base de Lewis)
- Les intermédiaires réactionnels
- Les notions de contrôle cinétique, contrôle thermodynamique d'une réaction
- Les notions de chimiosélectivité- stéréosélectivité et stéréospécificité d'une réaction

Ce que je dois savoir faire

- Savoir catégoriser les solvants
- Savoir identifier les interactions intermoléculaires et expliquer les conséquences sur les propriétés macroscopiques (T° de changement d'état par exemple)
- identifier un effet inductif électrodonneur et électroattracteur- donner les propriétés de l'effet inductif et les conséquences (par exemple en spectroscopie RMN)
- Savoir repérer les différents types de système conjugués et savoir écrire les formes mésomères d'un système conjugué-
- Savoir identifier un effet mésomère donneur +M et un effet mésomère attracteur –M.
- Savoir dire ce qu'est l'effet stérique.
- savoir identifier les sites et réactifs électrophiles et nucléophiles.
- Savoir discuter de la stabilité (ou comparer)des intermédiaires réactionnels (carbocations-carboradicaux et carbanions) en fonction des effets électroniques des substituants.
- Savoir définir les termes chimiosélectivité-régiosélectivité-stéréosélectivité et (spécificité) d'une réaction.

2-Je maîtrise les définitions du chapitre

A-Polarisation des liaisons covalentes

Les effets de polarisation des liaisons covalentes sont de deux types :

-l'effet inductif qui concerne les électrons de type sigma.

-l'effet mésomère qui concerne les électrons Pi.

Ces effets inductifs sont générés par des groupes polarisants qui peuvent être des atomes (Cl, Br,..) ou des groupements d'atomes (-OH ; -CO-, -NH₂)

a-Effet inductif

Effet inductif: définition

- On appelle effet inductif la propagation de la polarisation d'une liaison simple dans la molécule à travers les liaisons covalentes simples σ .
- L'effet inductif est représenté par des flèches apposées sur les liaisons covalentes simples σ dans la molécule.
- Remarque: Les électrons σ sont peu mobiles ainsi la transmission de l'effet inductif s'atténue rapidement et devient négligeable au delà du 3^e atome de C.

Effet inductif: Classement des groupes polarisants.

- L'effet inductif que génère un groupe polarisant est soit électro-attracteur noté (-I) soit électro-donneur noté (+I)
- Lorsque le groupe polarisant déforme le nuage électronique σ en l'attirant vers lui, l'effet inductif qu'il génère est dit attracteur noté (-I). les flèches sont orientées vers le groupe polarisant.
- Lorsque le groupe polarisant déforme le nuage électronique σ en le repoussant, l'effet inductif qu'il génère est dit donneur noté (+I). dans ce cas, les flèches sont orientées à l'opposé du groupe polarisant.
- Les groupes polarisants sont classés par rapport à l'atome d'hydrogène pris comme référence (effet inductif nul) en fonction de la nature attracteur ou donneur et de l'intensité de l'effet inductif qu'ils génèrent.
- Plus le groupe polarisant est électronégatif, plus l'effet inductif attracteur est important; plus le groupe est électropositif, plus l'effet inductif est donneur.

Effet inductif: propriétés

- L'effet inductif concerne les électrons des liaisons simples σ .
- L'effet inductif augmente avec la différence d'électronégativité C-hétéroatome.
- L'effet inductif se propage dans la chaîne carbonée mais s'atténue rapidement.
- les effets inductifs sont cumulatifs.
- L'effet inductif augmente avec la ramification du groupe alkyle à taille égale(ex: l'effet inductif de (CH₃)₂CH- > CH₃-CH₂-CH₂-

b-Effet mésomère

Effet mésomère: définition

- On appelle effet mésomère d'un substituant, son orientation sur le sens du déplacement des électrons (π ou p) par mésomérie.
- L'effet mésomère peut être électrodonneur noté (+M); Dans ce cas, le sens des flèches courbes indique un déplacement des doublets d'électrons (π ou p) orienté du substituant vers le reste de la molécule.
- L'effet mésomère peut être électroattracteur noté (-M); les flèches courbes indiquent un déplacement des doublets d'électrons vers le substituant.

Effet mésomère: classement des substituants

- On prend l'éthène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) comme référence, on remplace un atome d'hydrogène par le substituant puis on lui attribue un effet +M ou -M en fonction de l'orientation qu'il produit sur le sens du déplacement des doublets électroniques par mésomérie.

Effet mésomère: propriétés

- l'intensité de l'effet mésomère est liée à l'étendu du système conjugué:
- plus le nombre de formes mésomères est important et le système conjugué grand, plus l'effet mésomère est important.
- l'effet mésomère est d'autant plus fort que l'électronégativité de l'atome qui porte le doublet non liant conjugué est faible: (effet M plus fort car l'azote moins électronégatif) $-\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{F}$ (effet M moins fort car le fluor très électronégatif retient son doublet)
- L'effet mésomère se propage sans s'affaiblir tout au long du système de liaisons conjuguées.

c-Compétition entre effet mésomère et effet inductif

Effet inductif -Effet
mésomère

- L'effet mésomère est prépondérant sur l'effet inductif car les électrons (π ou p) sont beaucoup plus mobiles que les électrons des liaisons covalentes simples σ .

Compétition Effet I/Effet M

- Dans le cas d'une compétition entre effet mésomère et effet inductif, l'effet mésomère l'emporte

Exemple de compétition
effet I/Effet M

- Soit la molécule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$
- le groupe $-\text{Cl}$ exerce un effet inducteur attracteur ($-\text{I}$) car Cl plus électronégatif que C.
- le groupe $-\text{Cl}$ a un effet mésomère donneur ($+\text{M}$), son doublet non liant peut être délocalisé en direction de la chaîne carbonée.
- Dans ce cas il y a compétition effet I/effet M: ici l'effet mésomère donneur l'emporte sur l'effet inducteur attracteur.

d-Effet stérique

Effet stérique: Définition

- L'effet de gêne stérique traduit l'impénétrabilité des atomes; chaque atome est entouré d'une sphère de van der Waals correspondant à une région interdite. l'effet de gêne stérique correspond aux fortes interactions destabilisantes se produisant à l'approche de cette région.

Effet stérique: propriété

- L'effet stérique augmente avec la taille des atomes et avec la ramification des chaînes carbonées.
- L'effet stérique joue un rôle fondamentale dans les mécanismes réactionnels.

B-Caractéristiques des réactifs ou substrats

a-Réactif nucléophile/électrophile.

Réactif nucléophile

- On appelle réactif nucléophile, un réactif riche en électrons. Il interagit avec les sites positifs (pauvres en densité électronique) d'une molécule en effectuant "des dons d'électrons"
- Exemples de nucléophiles forts: OH^- , X^- ,
- Exemples de nucléophiles faibles: H_2O , NH_3 , ROH , RNH_2 .

Réactif électrophile

- On appelle réactif électrophile un réactif qui possède un site pauvre en électrons. il interagit avec les centre négatifs (riche en électrons) d'une molécule en captant des électrons.
- Exemples de réactifs électrophiles ioniques: H^+ , X^+ , NO_2^+
- Exemples de réactifs électrophiles moléculaires: AlCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 .

Nucléophilie- Electrophilie: des concepts cinétiques

- Le pouvoir nucléophile (électrophile) d'un réactif se mesure par la vitesse de la réaction associée. plus la vitesse est grande, plus le réactif est nucléophile (électrophile)

b-Réactif acide/ base de Lewis

Acide de Lewis

- Un acide de Lewis est un édifice chimique (cation ou molécule) susceptible de capter un doublet d'électrons. Il dispose d'une lacune électronique.
- exemples: H^+ , $AlCl_3$

Base de Lewis

- Une base de Lewis est un édifice chimique (anion ou molécule) susceptible de céder un doublet d'électrons. Elle dispose d'un doublet non liant.
- Exemples: HO^- , H_2O , NH_3 .

Acide/ base de Lewis: des concepts thermodynamiques

- L'acidobasicité au sens de Lewis est un concept thermodynamique. Le pouvoir acide ou base de Lewis se mesure par détermination de constante d'équilibre de réactions associées.
- On appelle adduit de Lewis le produit de l'action d'une base de Lewis sur un acide de Lewis. il résulte du transfert d'un doublet d'électrons de la base vers l'acide de Lewis. (exemple: $AlCl_4^-$)

C-Intermédiaires réactionnels

En chimie organique, les intermédiaires réactionnels carbonés sont : les carboradicaux, les carbocations, les carbanions.

a-Les carbocations R⁺

Le carbocation R⁺: définition

- Le carbocation résulte d'une rupture hétérolytique de liaison covalente.
- Exemples: CH₃⁺ (carbocation primaire); CH₃-CH₂⁺ (carbocation primaire); (CH₃)₂CH⁺ (carbocation secondaire), (CH₃)₃C⁺ (carbocation tertiaire).

Le carbocation: structure électronique et géométrie

- Le carbocation présente un défaut de deux électrons. La règle de l'octet n'est donc pas vérifiée pour le carbone qui porte la lacune électronique.
- La géométrie VSEPR d'un carbocation autour du carbone portant la lacune électronique est la géométrie trigonale plane.

Le carbocation: Effets des substituants

- A cause de son défaut électronique pour vérifier l'octet, un carbocation est donc un édifice instable.
- Les effets inductifs donneurs (par exemple des chaînes alkyles) stabilisent les carbocations. En conséquence: un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire qu'un carbocation primaire lui même plus stable que CH₃⁺.
- Les effets mésomères donneurs stabilisent fortement les carbocations.

Les carbocations: réactivité chimique

- Les carbocations sont déficitaires en électrons. Ce sont des composés électrophiles. Ils vont attaquer les composés possédant des sites riches en électrons.

b-Les carboradicaux R°

Le carbocation R° : définition

- Le carboradical résulte d'une rupture homolytique de liaison covalente.
- Exemples: CH_3^\bullet (carboradical nullaire); $\text{CH}_3\text{-CH}_2^\bullet$ (carboradical primaire); $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\bullet$ (carboradical secondaire), $(\text{CH}_3)_3\text{C}^\bullet$ (carboradical tertiaire).

Le carboradical: structure électronique et géométrie

- Le carboradical présente un défaut d'un électron. La règle de l'octet n'est donc pas vérifiée pour le carbone qui porte le défaut électronique.
- La géométrie VSEPR d'un carboradical autour du carbone portant le défaut électronique est la géométrie tétraèdre aplati quasi plan (la répulsion est moins forte entre les doublets liants et l'électron célibataire).

Le carboradical: Effets des substituants

- A cause de son défaut électronique pour vérifier l'octet, un carboradical est un édifice instable.
- Les effets inductifs donneurs (par exemple des chaînes alkyles) stabilisent les carboradicaux. En conséquence: un carboradical tertiaire est plus stable qu'un carboradical secondaire qu'un carboradical primaire lui même plus stable que CH_3^\bullet .
- Les effets mésomères donneurs stabilisent fortement les carboradicaux.

Le carboradical: réactivité chimique

- Les carboradicaux sont déficitaires en électrons. Ce sont des composés électrophiles. ils vont attaquer les composés possédant des sites riches en électrons. ils donnent des réactions radicalaires.

c-Les carbanions R⁻

Le carbanion R⁻: définition

- Le carbanion résulte d'une rupture hétérolytique de liaison covalente.
- Exemples: CH₃⁻ (carbanion nullaire); CH₃-CH₂⁻ (carbanion primaire); (CH₃)₂CH⁻ (carbanion secondaire), (CH₃)₃C⁻ (carbanion tertiaire).

Le carbanion: structure électronique et géométrie

- Le carbanion vérifie la règle de l'octet. Un carbone porte un doublet électronique non liant.
- La géométrie VSEPR d'un carbanion autour du carbone portant le doublet électronique est la géométrie tétraédre pointu (car la répulsion entre les doublets liants et le doublet non liant est très forte).

Le carbanion: Effets des substituants

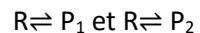
- Vérifiant l'octet, un carbanion est un édifice stable.
- Les effets inductifs donneurs (par exemple des chaînes alkyles) destabilisent les carbanions.
- Les effets mésomères donneurs destabilisent fortement les carbanions.

Les carbanions: réactivité chimique

- Les carbanions possèdent un doublet d'électrons non liant. Ce sont des composés qui se comportent en nucléophiles puissants. Ils vont attaquer les composés possédant des sites électrophiles positifs (pauvres en électrons).

D-Contrôles d'une réaction organique

On considère un réactif R pouvant évoluer de deux façons pour donner les produits P1 et P2 selon des réactions complexes :



a-Contrôle thermodynamique/ Contrôle cinétique.

Contrôle thermodynamique

- La réaction est dite sous contrôle thermodynamique si le produit majoritaire à l'équilibre est le produit le plus stable (ayant l'énergie potentielle la plus faible).
- Le contrôle thermodynamique est favorisé par des températures de réaction élevées et des durées de réaction grandes.

Contrôle cinétique

- La réaction est sous contrôle cinétique si à un instant t, le produit majoritaire est le produit qui se forme le plus rapidement.
- Le contrôle cinétique est favorisé par des températures basses, une durée de réaction faible, l'emploi d'un catalyseur sélectif, l'utilisation d'un solvant approprié.

b-Stéréosélectivité ou stéréospécificité d'une réaction

Chimiosélectivité

- Soit une molécule comportant deux fonctions chimiques différentes. si un réactif réagit sur ces différentes fonctions à des vitesses différentes, l'un des produits sera formé préférentiellement, on dit qu'il y a chimiosélectivité.

Régiosélectivité

- Si un réactif peut attaquer différemment une même fonction ou site d'une molécule, en donnant des isomères de constitution dont l'un est obtenu préférentiellement, alors, la réaction est dite régiosélective.
- La régiosélectivité peut être totale à 100% (on n'obtient qu'un seul des isomères de constitution possibles)

Stéréosélectivité

- Si une réaction peut conduire à différents stéréoisomères, mais qu'expérimentalement un stéréoisomère est obtenu préférentiellement, alors, la réaction sera dite stéréosélective.
- si le stéréoisomère est un énantiomère on parlera d'énantiosélectivité.
- si le stéréoisomère est un diastéréoisomère, on parlera de diastéréosélectivité.
- remarque: la stéréosélectivité (énantiosélectivité ou diastéréosélectivité) peut être totale à 100%.

Stéréospécificité

- Une réaction (stéréosélective) est dite stéréospécifique lorsque chaque stéréoisomère réactif conduit à un stéréoisomère produit selon:
 - A1 et A2 sont des réactifs stéréoisomères l'un de l'autre et B1 et B2 sont des produits stéréoisomères l'un de l'autre
 - stéréoisomère réactif A1 → Stéréoisomère produit B1 sélectivement
 - Stéréoisomère réactif A2 → Stéréoisomère produit B2 sélectivement.
- Suivant la relation de stéréoisomérisation entre A1 et A2 et entre B1 et B2 on parlera d'énantiospécificité ou de diastéréospécificité.