

CHIMIE ORGANIQUE: FICHE CONCEPTS

ECRITURE D'UNE EQUATION BILAN EN CHIMIE ORGANIQUE

En chimie organique, une réaction a pour objectif la transformation d'une molécule organique en une autre.

Le bilan est donc parfois écrit en ne faisant apparaître avant et après la flèche que les molécules organiques.

Les autres réactifs peuvent être indiqué sur la flèche. Les autres produits peuvent apparaître sur ou sous la flèche, précédé d'un signe - . Ils peuvent même ne pas apparaître du tout.

Le solvant, les catalyseurs éventuels ainsi que la température, les proportions ou le temps de réaction peuvent être indiqué sur ou sous la flèche. Réactif inorganique

Exemple:

Souvent, une réaction fait intervenir une molécule organique que l'on modifie (ajout de fonction, modification de fonction, allongement de chaîne...) à l'aide de réactifs, organiques ou inorganiques. La molécule organique de départ peut être appelée substrat.

II. REACTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

Le moteur des réactions en chimie organique (hormis les réactions radicalaires) est la rencontre entre un électrophile et un nucléophile :

On appelle électrophile (« qui aime les électrons ») une espèce chimique capable d'accepter un doublet d'électron pour former une liaison avec un autre réactif (qui est forcément nucléophile). Ex: H

On appelle nucléophile (« qui aime les noyaux ») une espèce chimique capable de donner un doublet d'électron pour former une liaison avec un autre réactif (qui est forcément électrophile). Ex : HO

Remarque: La notion de nucléophilie/électrophilie est une notion cinétique: bon nucléophile => réaction rapide.

Les réactions du cours de CPGE sont en général sous contrôle cinétique : on s'intéressera donc à la nucléophilie ou à l'électrophilie des réactifs.

Par extension, on parle de « site électrophile » (zone déficitaire en électrons sur un réactif qui va donc attirer un doublet), et de « site nucléophile » (zone riche en électrons sur un réactif qui va donc céder un doublet).

Exemple:

Effets électroniques (notion très importante)

Un substituant électro-attracteur va appauvrir le carbone en densité électronique donc le rendre électrophile. Il existe deux types d'effets électro-attracteur :

Effet inductif attracteur (- I)

L'atome de carbone est lié à un atome très électronégatif. Il porte donc l'excès de charge positive δ^+ . Cette effet s'atténue avec la distance.

site électrophile
$$\begin{array}{c|c}
 & & & \\
 & & & \\
\hline
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\
 & & & \\$$

Effet mésomère attracteur (- M)

Un substituant est capable d'attirer et de porter un doublet non liant et ainsi diminuer la densité électronique sur les autres atomes.

Un substituant électro-donneur va enrichir le carbone en densité électronique donc le rendre nucléophile. Il existe deux types d'effets électro-donneur :

Effet inductif donneur (+ I)

L'atome de carbone est lié à un atome moins électronégatif que lui. Il porte donc l'excès de charge négative δ^- . (exemple dans les organomagnésiens R-Mg-X).

Effet mésomère donneur (+ M)

Un substituant porteur d'un doublet non liant peut le céder pour renforcer la densité électronique sur les autres atomes.

Remarque: quand le groupement a deux effets antagonistes, c'est en général l'effet mésomère qui l'emporte sur l'effet inductif.

Repérer les sites électrophiles et nucléophiles

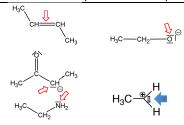
- > En observant la densité électronique :
- Doublet non liant ou liaison multiple = site potentiellement nucléophile
- Lacune électronique = site électrophile

> En étudiant la polarisation des liaisons :

- δ^{+} : site électrophile;

- δ : site nucléophile

➤ En écrivant des formules mésomères pour faire apparaître des doublets nonliants ou des lacunes électroniques



$$H_3C$$
 Mg
 Br
 H_3C
 CH_2
 Br
 H_3C
 CC
 CI

III. SELECTIVITE

1. Régiosélectivité

Une réaction est dite **régiosélective** si, pouvant donner deux (ou plusieurs) isomères de constitution, elle en donne un (ou certains) majoritairement.

Exemple:

2. Stéréosélectivité

Une réaction est dite **stéréosélective** si, pouvant donner plusieurs stéréoisomères de configuration, elle en donne certains majoritairement (voire exclusivement).

Exemple:

$$P_h$$
 P_h P_h

On peut préciser :

- Si on peut obtenir plusieurs diastéréoisomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite diastéréosélective.
- Si on peut obtenir plusieurs énantiomères et certains sont obtenus majoritairement, la réaction est dite énantiosélective (plus rare car plus difficile !).

Remarque : pour montrer la stéréosélectivité d'une réaction, il faut représenter les réactifs et les produits en 3D.

Exemple:
$$+ Br-Br \xrightarrow{25 \text{ eC}} + Br \xrightarrow{H_3C} + Br \xrightarrow{H_3C} + H_3C \xrightarrow{H_4} + H_3C \xrightarrow{H_5} + H_5C \xrightarrow{H_5}$$

On obtient un couple d'énantiomères et pas leurs diastéréoisomères, donc cette réaction est diastéréosélective.

3. Stéréospécificité

Une réaction est dite stéréospécifique si la configuration des produits dépend de celle des réactifs.

<u>Remarque 1</u> : pour <u>montrer</u> la stéréospécificité d'une réaction, il faut choisir deux réactifs de configurations différentes et montrer que les produits obtenus à partir de chacun des deux réactifs sont alors de configurations différentes.

<u>Remarque 2</u> : une réaction stéréospécifique est nécessairement stéréosélective.

Déterminer la sélectivité des réactions suivantes

Substitution électrophile aromatique :

Substitution nucléophile SN₂:

Remarque : Doit-on représenter les molécules en 3D lorsque l'on écrit un mécanisme ?

Tout dépend de ce que l'on veut montrer :

• Si la réaction dont on écrit le mécanisme n'est pas stéréosélective, et/ou que l'on ne cherche pas à préciser la stéréochimie des réactifs ou des produits, on peut représenter le mécanisme en 2D.

Attention, cela ne signifie pas que toutes les molécules sont planes, mais simplement que l'on ne s'intéresse pas à leur stéréochimie!

• Si la réaction est stéréosélective, et/ou que l'on cherche à connaître la stéréochimie des produits, il faut représenter toutes les molécules en 3D.