

CHAPITRE 3. Réactivité

3.1 Les réactions en chimie organique

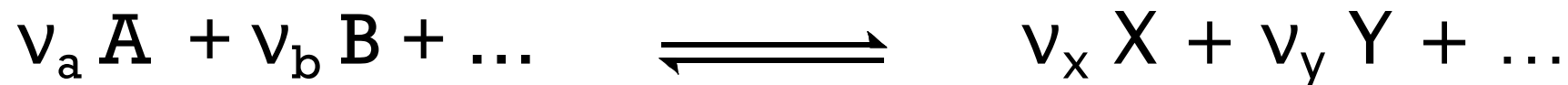
3.2 Nucléophiles et électrophiles

3.3 Modifications de la densité électronique sur un
atome ou groupe d'atomes

3.4 Acidité et basicité en chimie organique

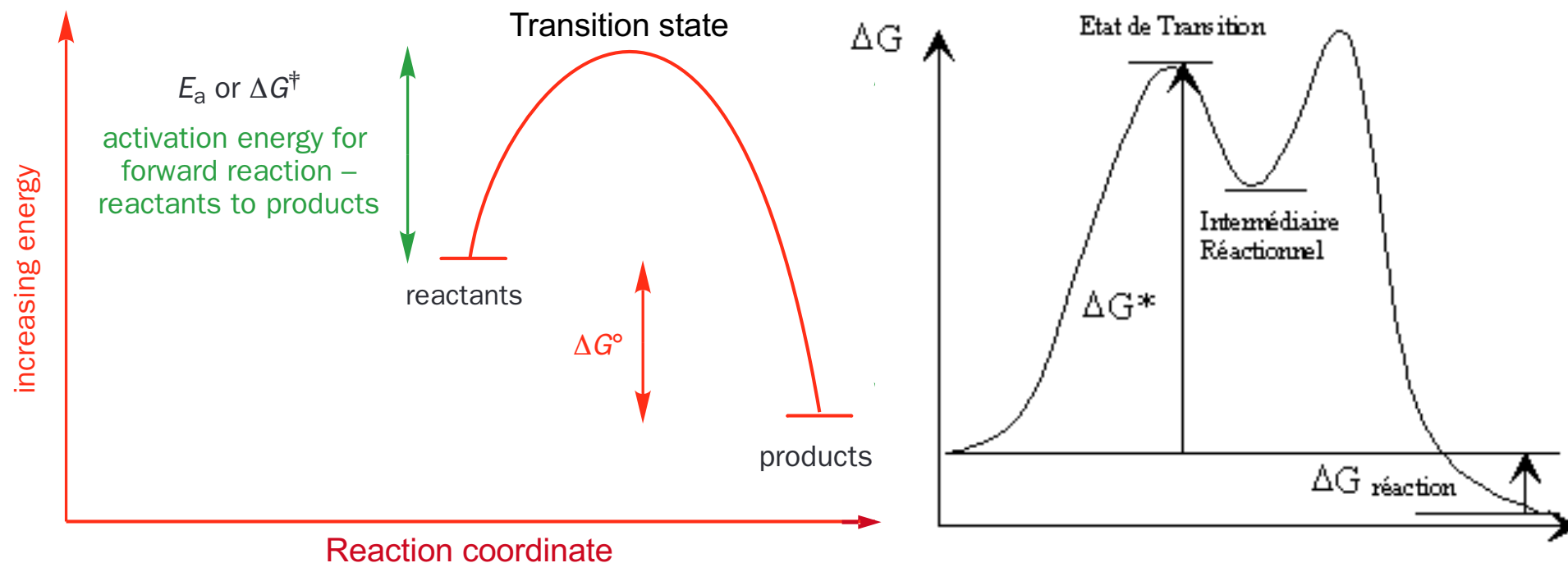
3.5 Facteurs qui influencent l'acidité et la basicité

3.1 Les réactions en chimie organique



Cinétique, thermodynamique... Tout est d'application.

Les diagrammes énergétiques

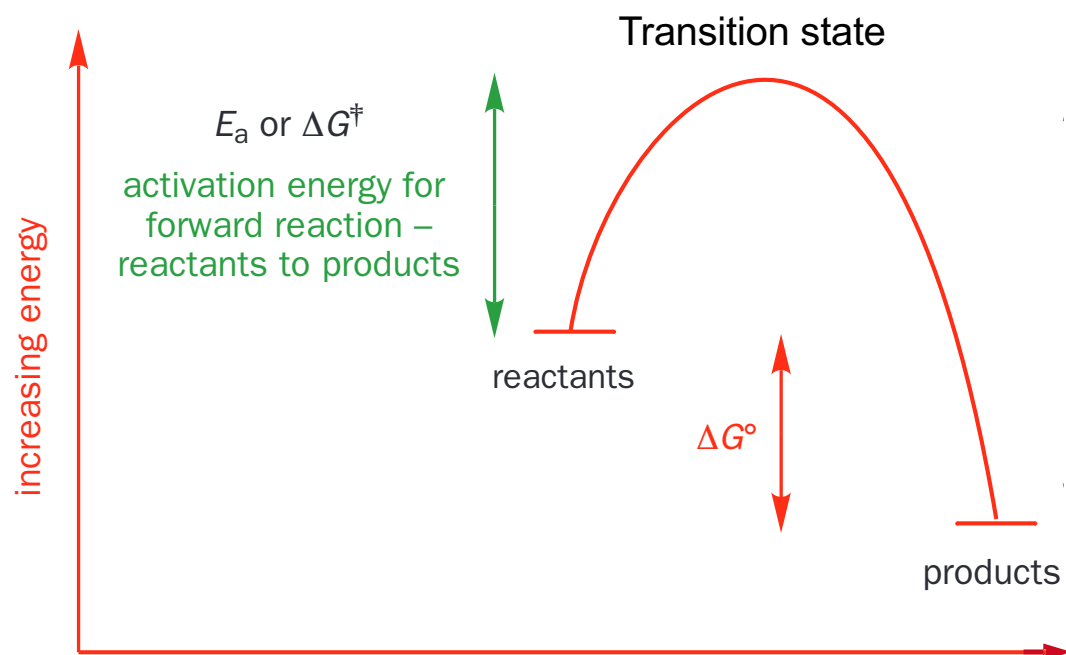


$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

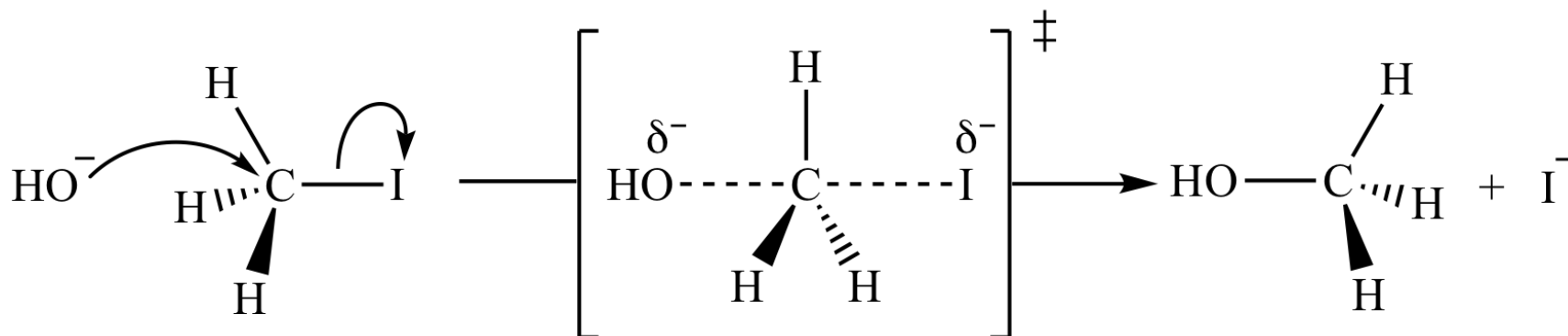
$\Delta G > 0$: endergonique

$\Delta G < 0$: exergonique

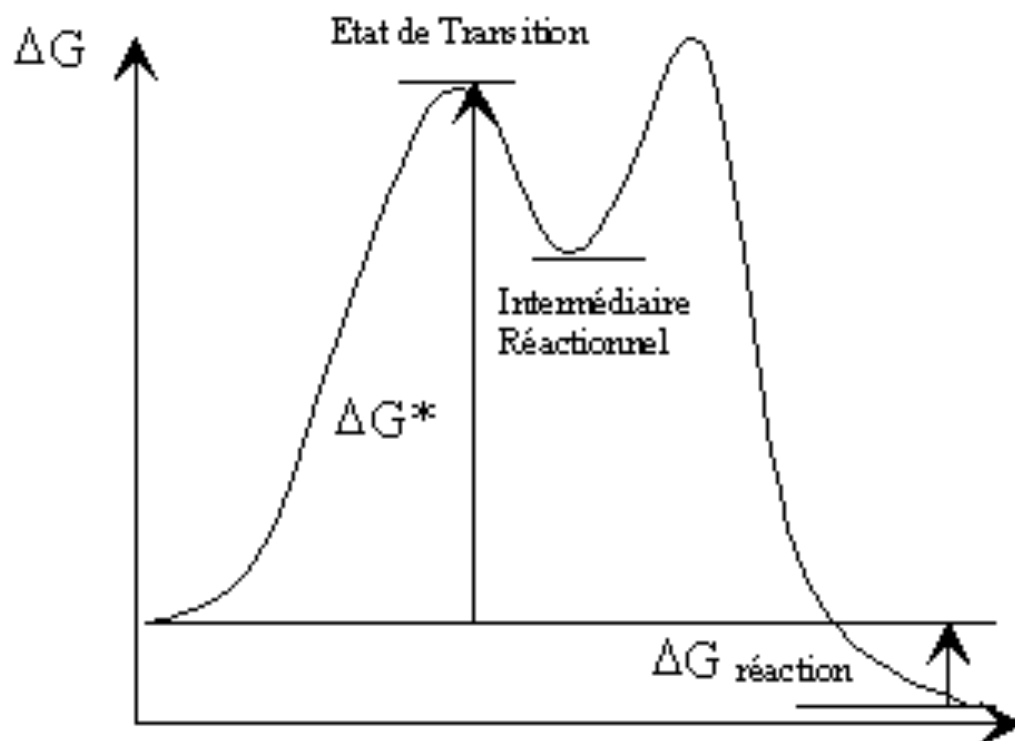
Les diagrammes énergétiques



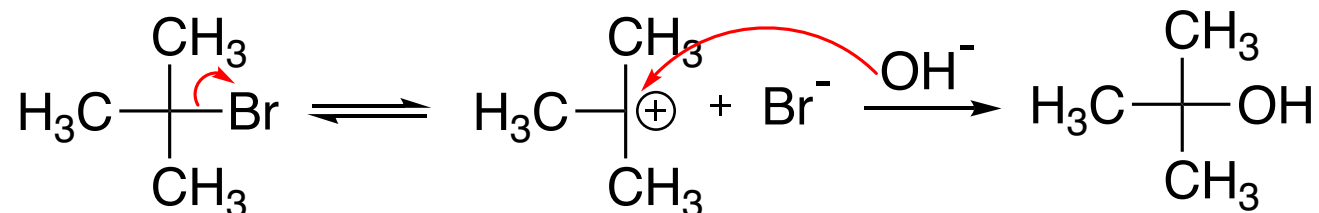
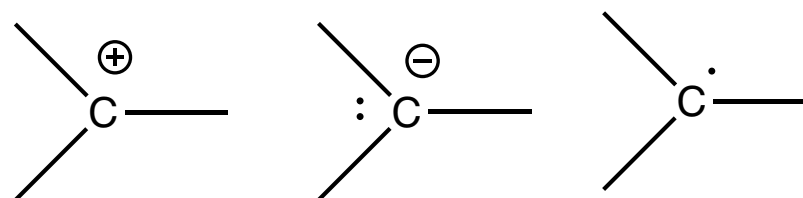
Etat de transition: état non stable (complexe activé) par lequel passent les espèces participant à une réaction avant la formation des produits ou d'un intermédiaire. Non observable



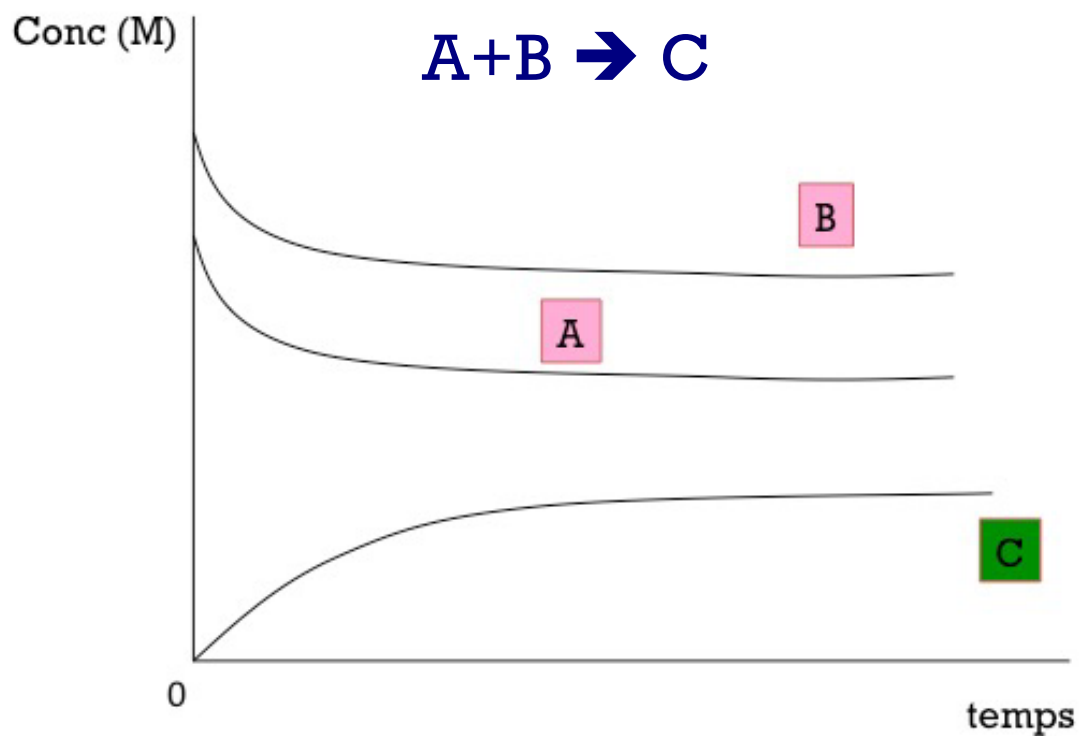
Les diagrammes énergétiques



Intermédiaire réactionnel: composé observable mais à durée de vie courte



Les diagrammes cinétiques



$$\text{Vitesse} = k [A]^x [B]^y$$

Loi d'Arrhénius :

$$k = A \exp (-E_a / RT)$$

$$E_a \searrow \rightarrow k \nearrow$$

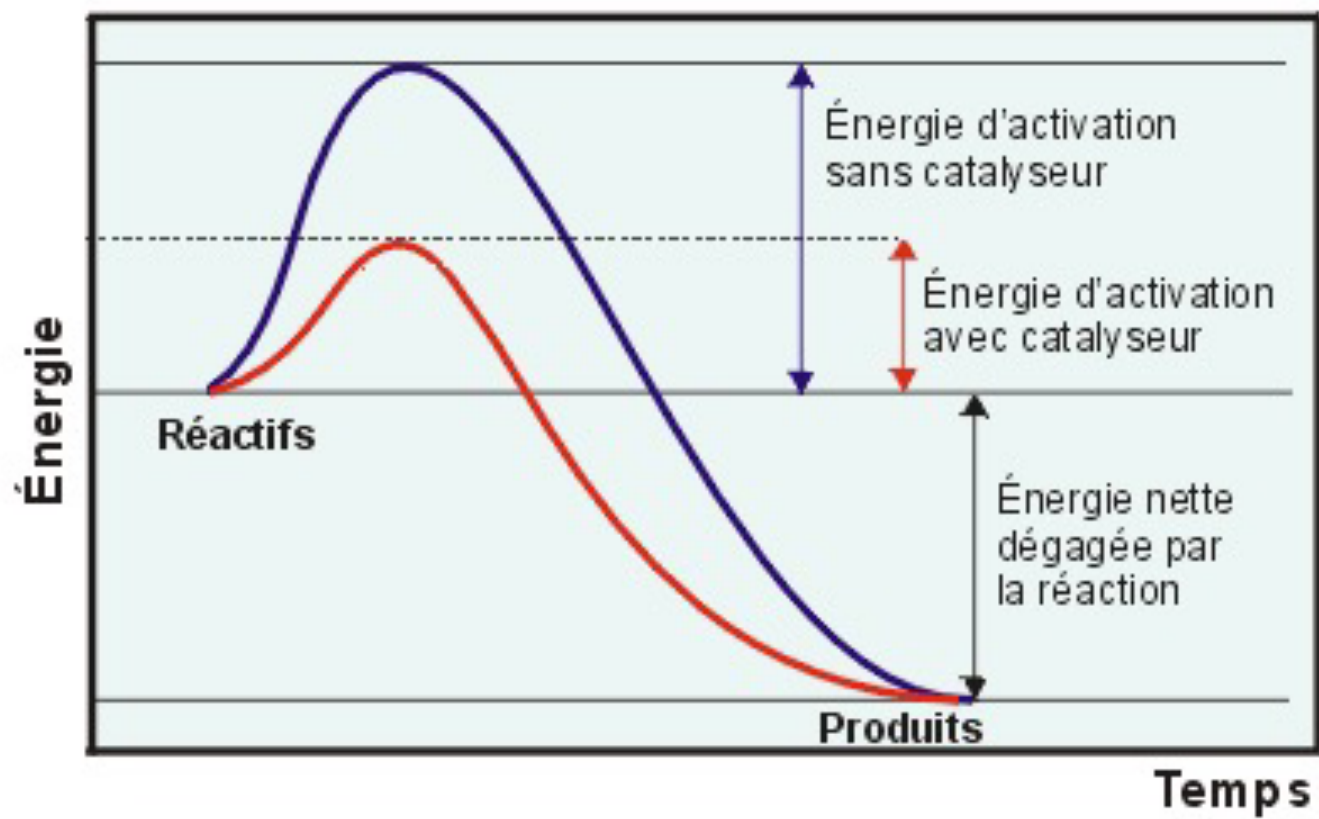
$$T \nearrow \rightarrow k \nearrow$$

La catalyse

Un catalyseur est une substance « étrangère » à la réaction dont la présence augmente fortement la vitesse.

Un catalyseur agit sur la vitesse de la réaction mais ne modifie jamais K ou la position de l'équilibre !!

Les concentrations à l'équilibre ne sont donc pas modifiées par l'ajout d'un catalyseur mais l'équilibre est plus « vite » atteint.



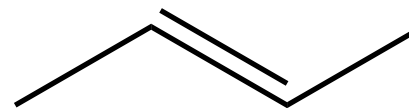
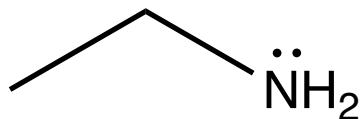
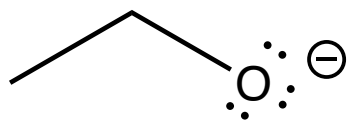
3.2 Nucléophiles et électrophiles

Un *nucléophile* (Nu ou Nu⁻) est une espèce riche en électrons ayant tendance à donner un doublet d'électrons. C'est une base de Lewis.

Espèce portant une charge négative

Espèce neutre portant un doublet libre

Espèce neutre portant des électrons π (double liaison)



Le caractère nucléophile caractérise de manière relative l'effet d'un nucléophile sur les vitesses de réaction

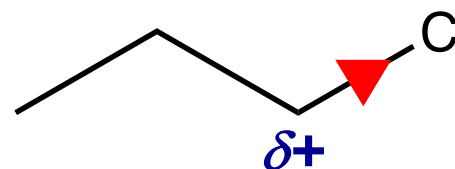
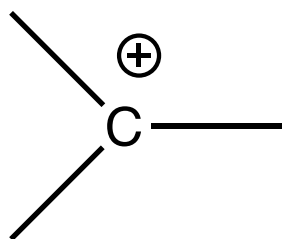
= caractéristique cinétique

!! Ne pas confondre nucléophilie et basicité !!

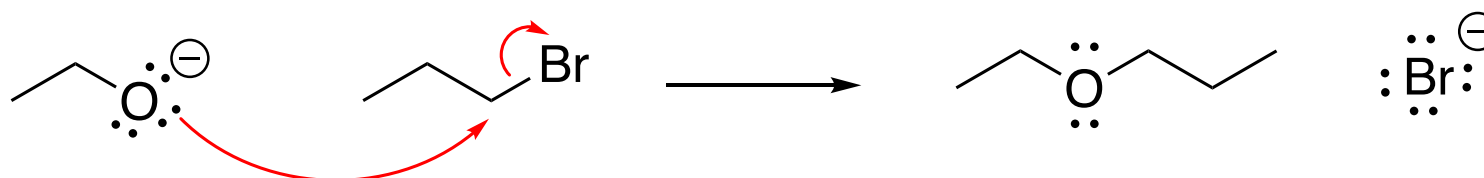
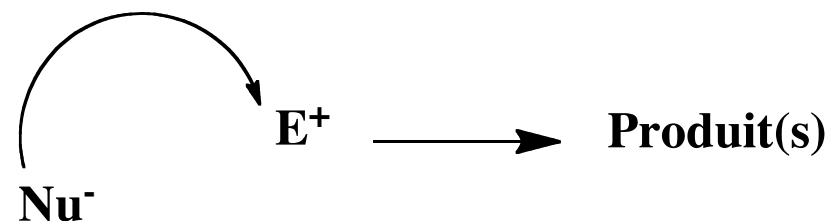
Basicité = caractéristique thermodynamique

Un électrophile (E ou E^+) est un réactif pauvre en électrons ayant tendance à capturer un doublet d'électrons. C'est un acide de Lewis.

Espèce portant une charge positive ou un δ^+



Un nucléophile va donc réagir avec un électrophile



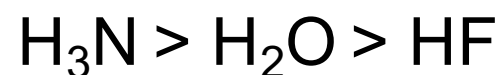
La force du nucléophile

Elle dépend de :

- l'électronégativité de l'atome***
- l'état de charge de l'atome***
- l'encombrement stérique***
- la taille (polarisabilité)***

La force du nucléophile

Electronégativité de l'atome



Electronégativité >< nucléophilie

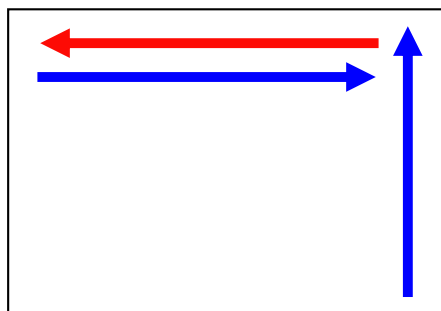
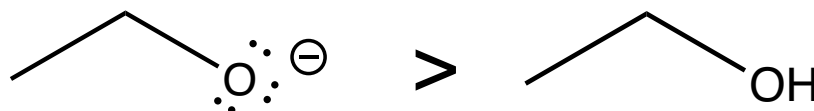
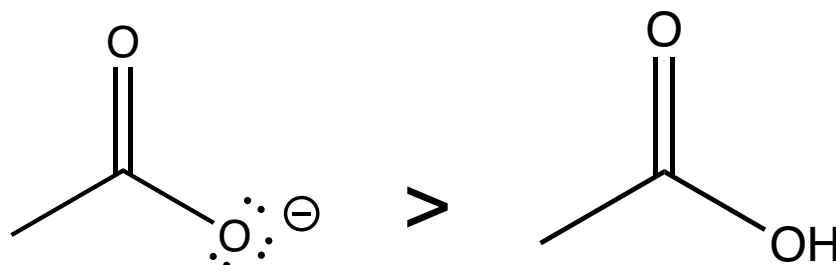
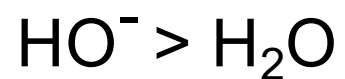


Tableau périodique

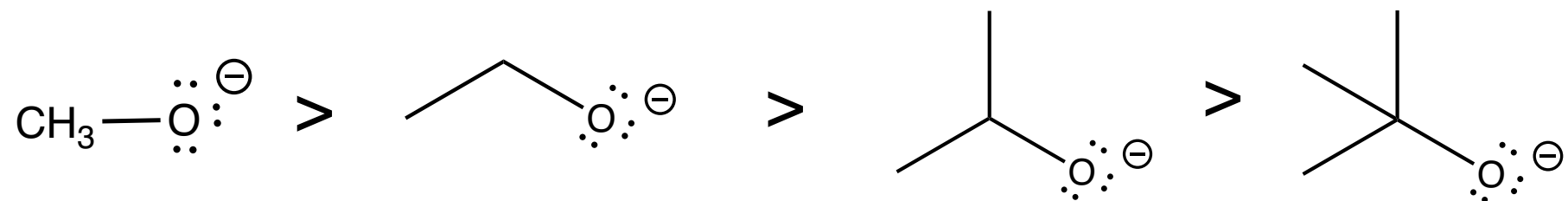
La force du nucléophile

Etat de charge de l'atome



La force du nucléophile

Encombrement stérique



La force du nucléophile

Taille (polarisabilité)

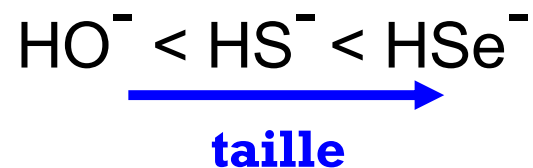
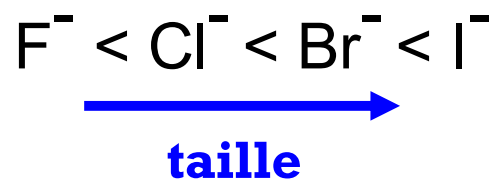
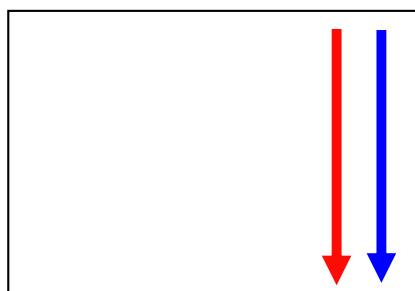
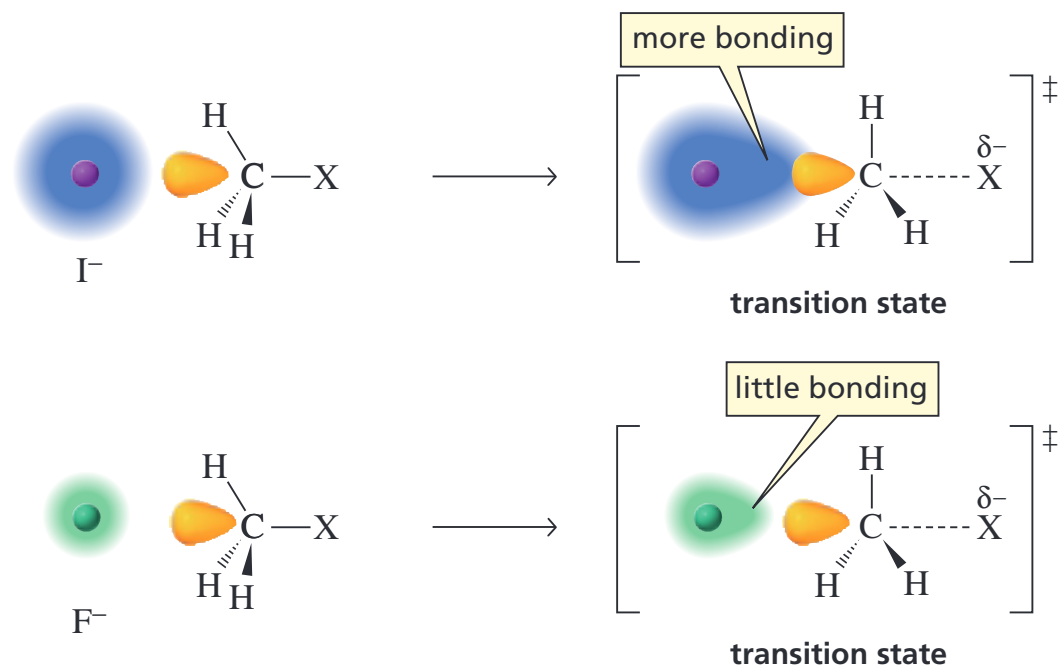


Tableau périodique



nucléophilie

taille

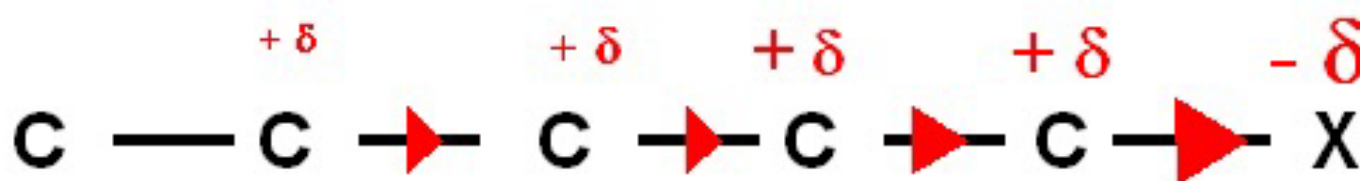


3.3 Modification de la densité électronique sur un atome ou groupe d'atomes

L'effet inductif

Déformation du nuage électronique (polarisation de la liaison) induite par une différence d'électronégativité entre deux atomes.

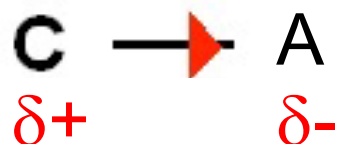
Il se propage le long des liaisons σ et l'effet diminue avec la distance.



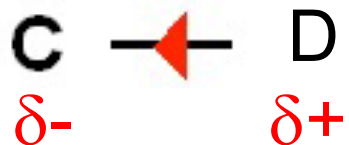
L' effet inductif

2 catégories:

effet inductif attracteur: **-I**

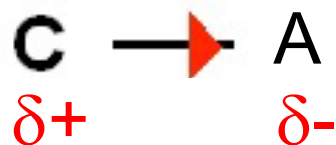


effet inductif donneur: **+I**



L' effet inductif

Effet inductif attracteur: -I

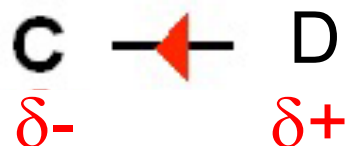


En général groupes contenant des atomes plus électronégatifs que le carbone:



L' effet inductif

Effet inductif donneur: +I



En général groupes contenant des atomes moins électronégatifs que le carbone:



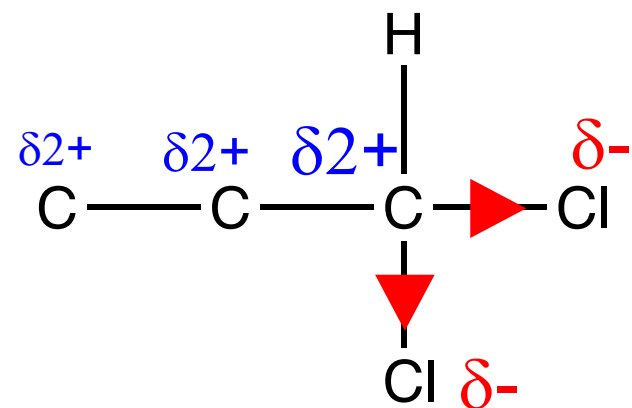
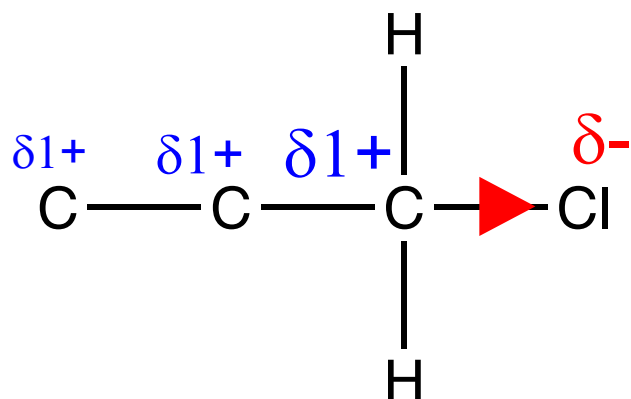
L' effet inductif

Intensité dépend de:

Electronégativité du groupement

Nombre de groupements

Distance (3-4 liaisons max)



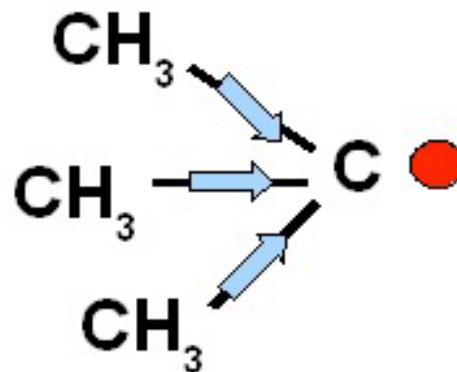
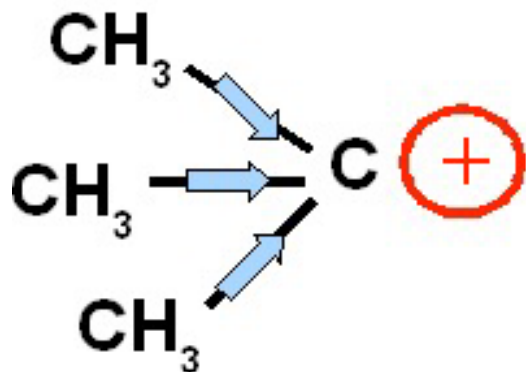
L'effet inductif

Effet sur la réactivité: stabilisation des intermédiaires réactionnels

Carbocations et radicaux par +I



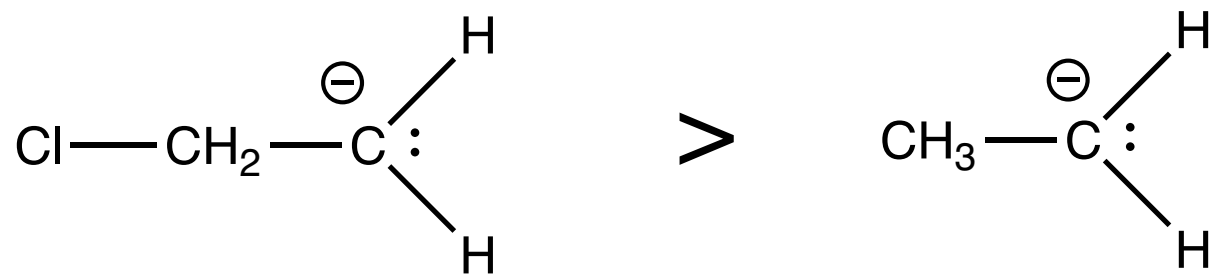
—————→ stabilité



L'effet inductif

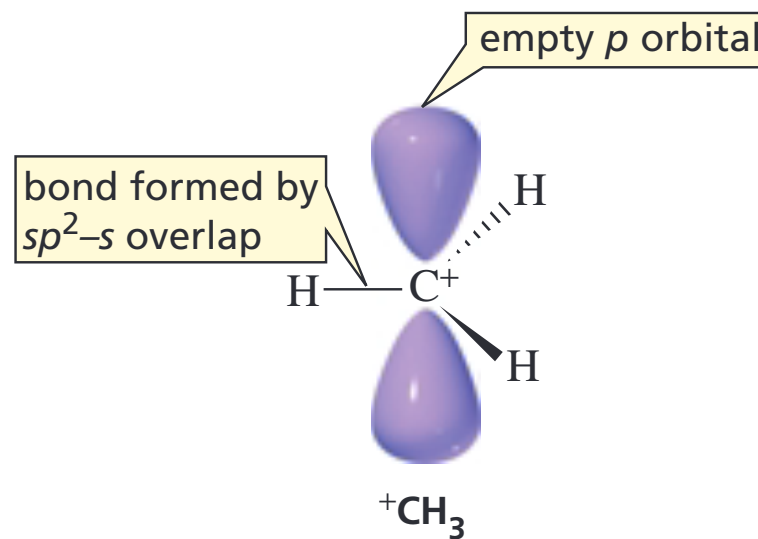
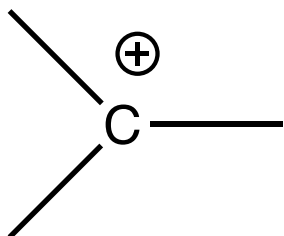
Effet sur la réactivité: stabilisation des intermédiaires réactionnels

Carbanions par -I

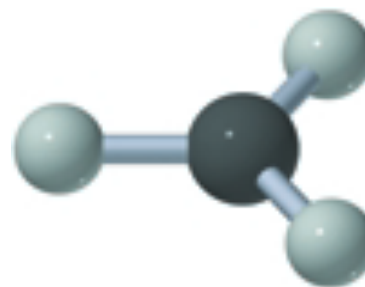


Géométrie des carbocations, carbanions et radicaux

Carbocations: sp^2

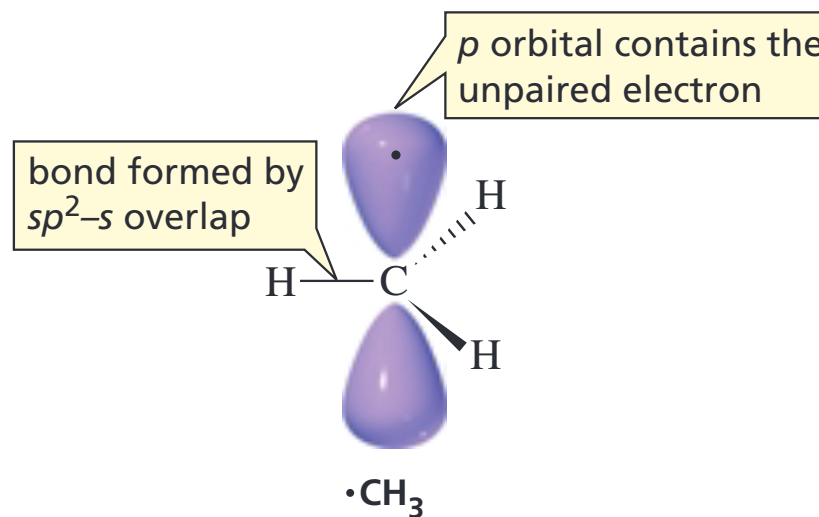
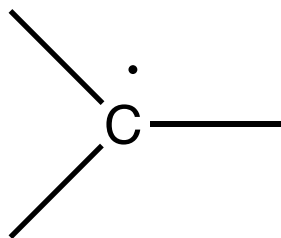


Trigonal plan

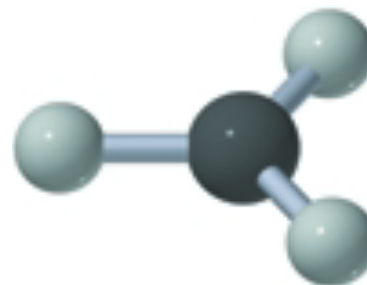


Géométrie des carbocations, carbanions et radicaux

Radicaux: sp^2

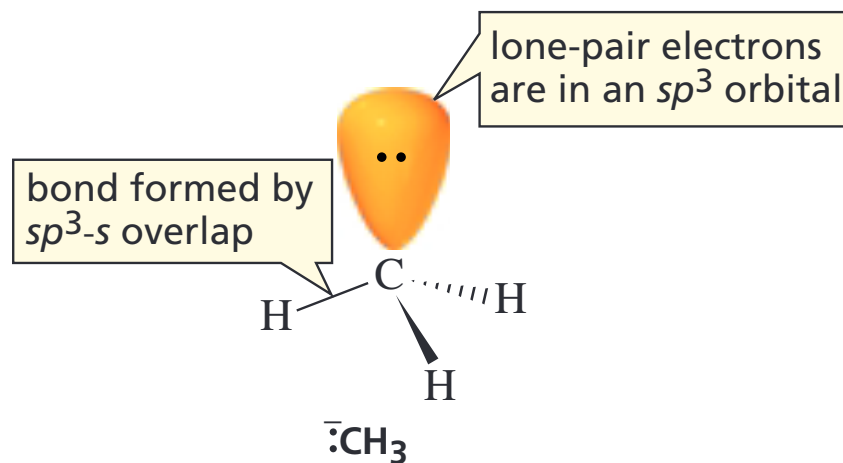
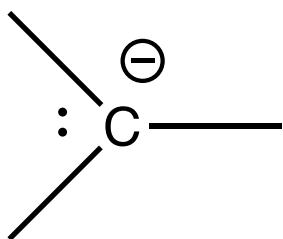


Trigonal plan

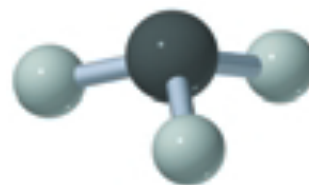


Géométrie des carbocations, carbanions et radicaux

Carbanions: sp^3

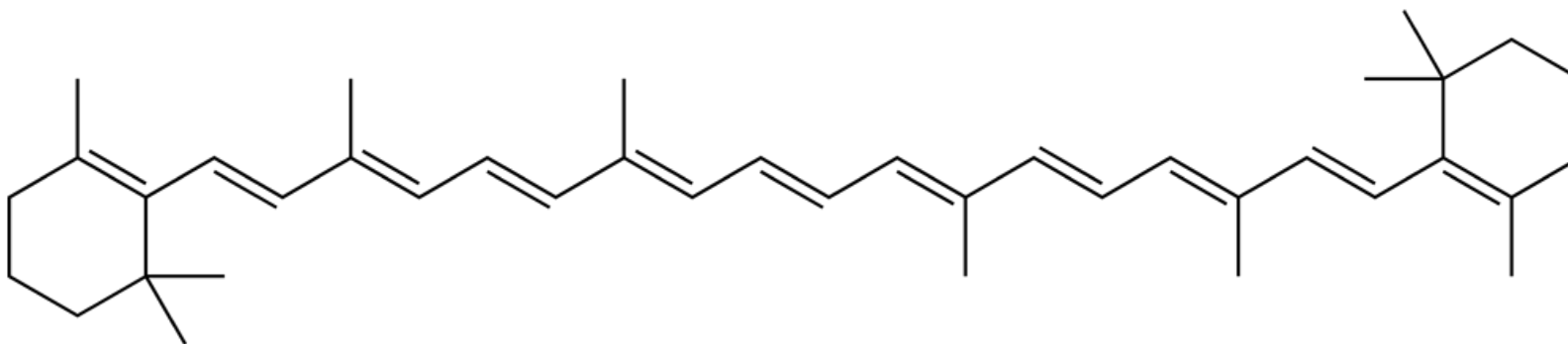


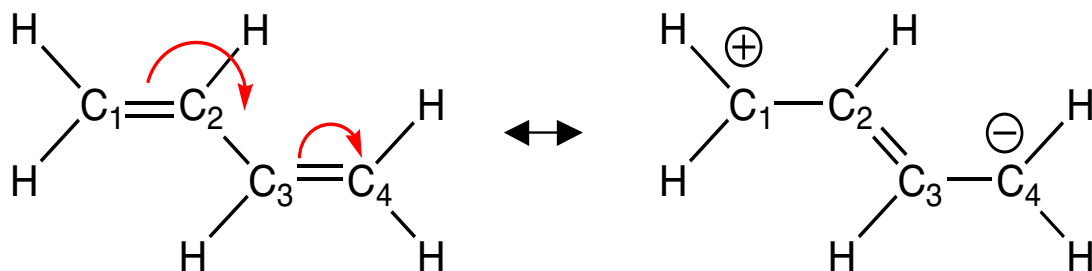
Trigonal pyramidal



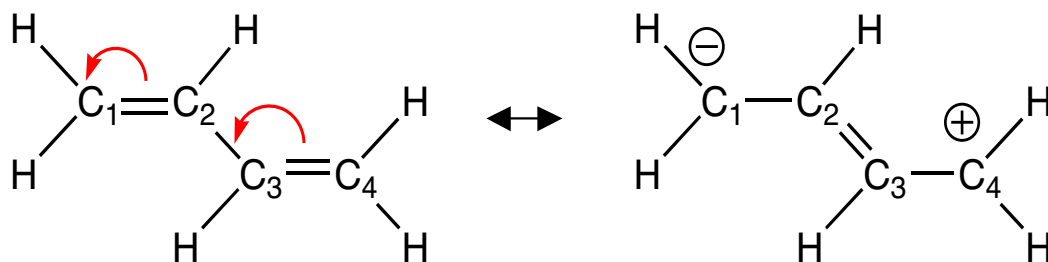
La conjugaison – effet mésomère

Il s'agit d'une délocalisation électronique (mésomérie) impliquant des liaisons π . Un système conjugué est un système qui présente une alternance de doubles et de simples liaisons (tous les carbones sont hybridés sp^2).

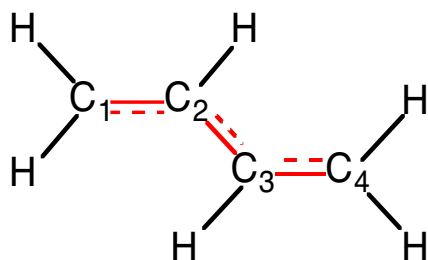




**Formes limites de
résonance ou
formes mésomères**

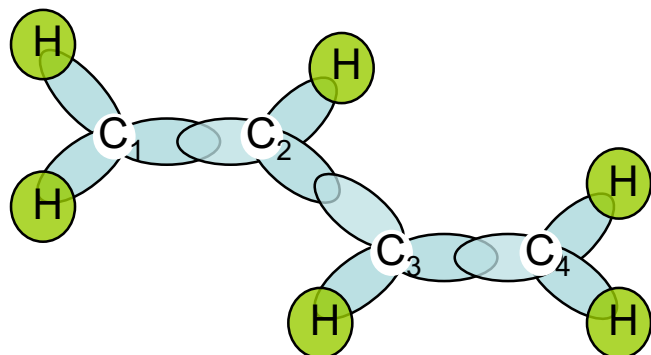


"imaginaire"

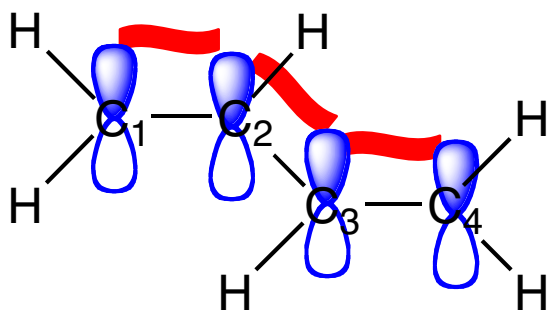
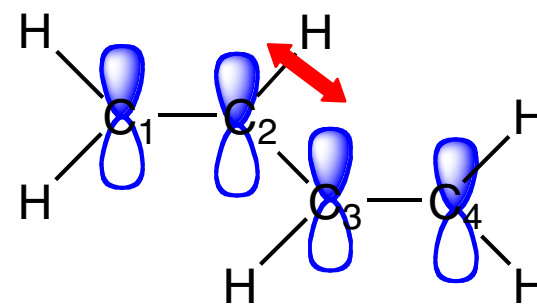
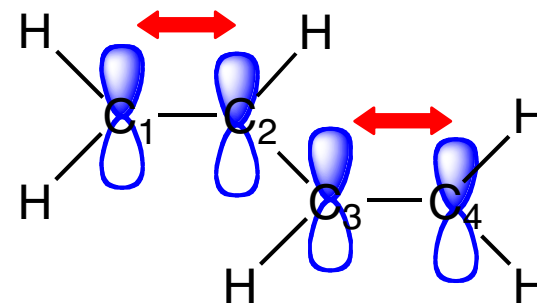


**Hybride de résonance
"réel"**

Squelette σ

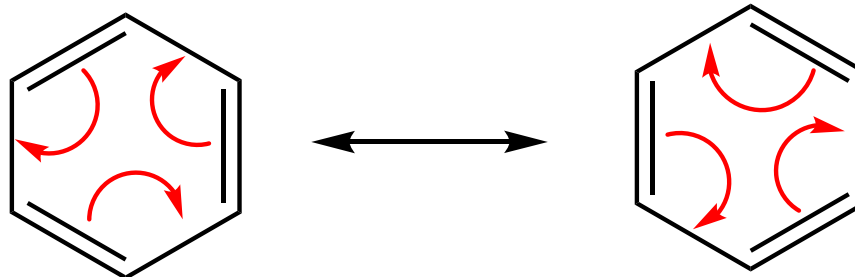


Squelette π

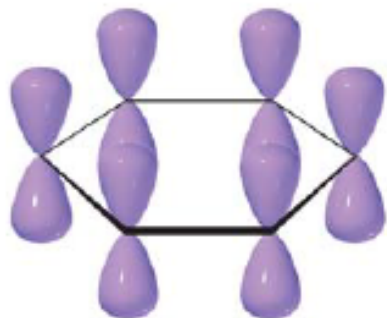


Hybride de résonance

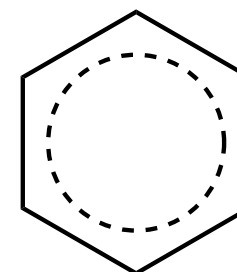
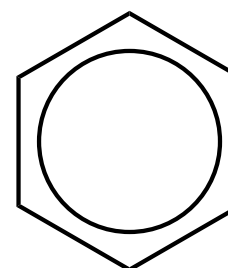
Benzène



b.



c.



Hybride de résonance

C—C
1.54 Å

C≡C
1.39 Å

C=C
1.34 Å

Energie de stabilisation ou énergie de résonance est définie comme la différence entre l'énergie réelle de la molécule (l'hybride de résonance) et l'énergie calculée de la forme limite la plus stable. (≈ 152 kJ/mol pour le benzène)

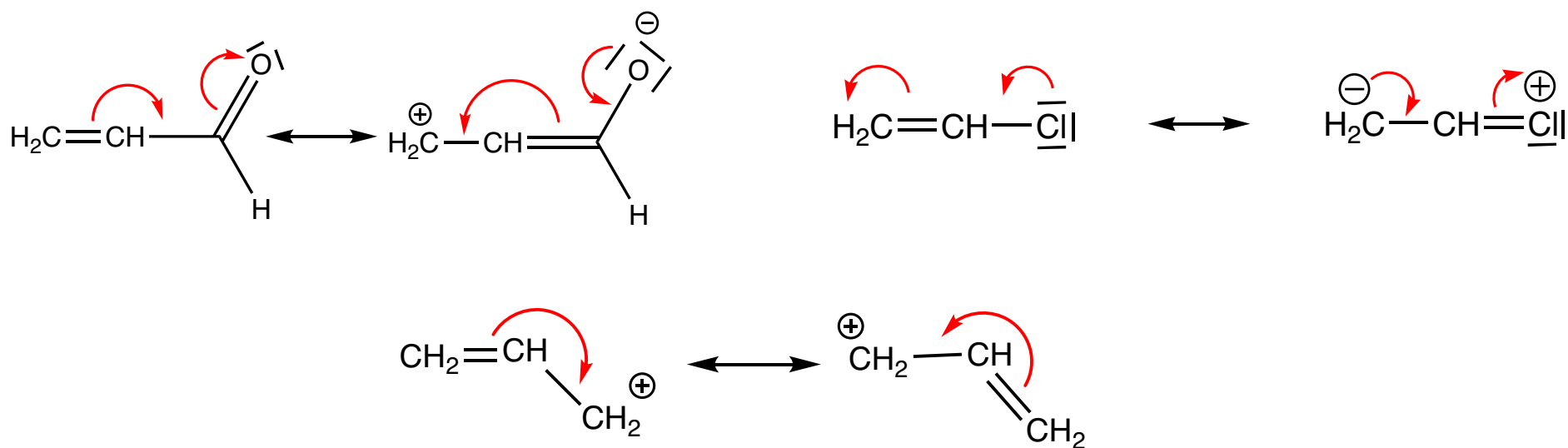
Plus une molécule a de formes limites de résonance **stables plus elle est stable**

Mésomérie (résonance) peut impliquer:

Électrons π

Doublet libre

Vacance électronique (charge +)



Règles pour écrire les formes de résonances :

Respecter la règle de l'octet

Pas de déplacement d'atome (uniquement e⁻)

La charge globale ne change pas

Délocalisation toujours vers atome sp² (ou sp)

Toutes les formes mésomères n'ont pas la même importance. Forme plus importante (stable) quand:

- 1. Respecte la règle de l'octet pour un maximum d'atomes (C, N, O, F)**
- 2. Respecte les préférences électroniques ($O^+ > < O^-$)**
- 3. Minimise l'apparition de charge**

Effet mésomère : effet produit sur une molécule par un groupement possédant des formes de résonances

Effet mésomère donneur: +M

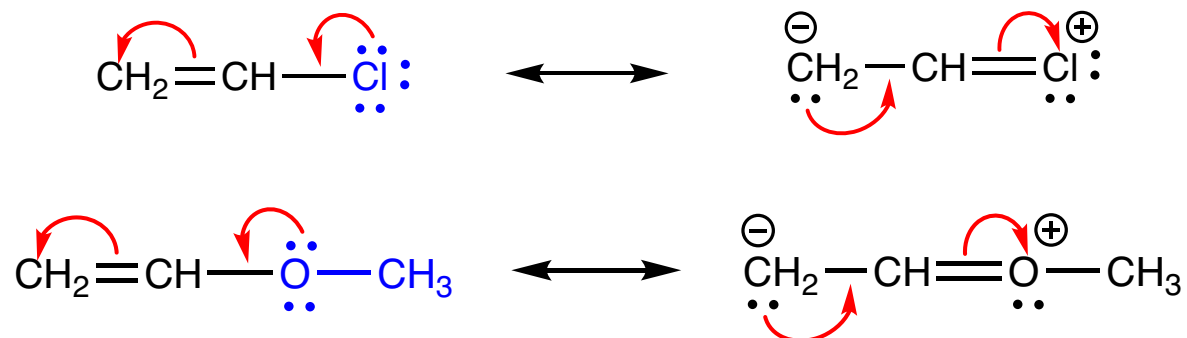
Enrichi la molécule en électrons

Effet mésomère accepteur: -M

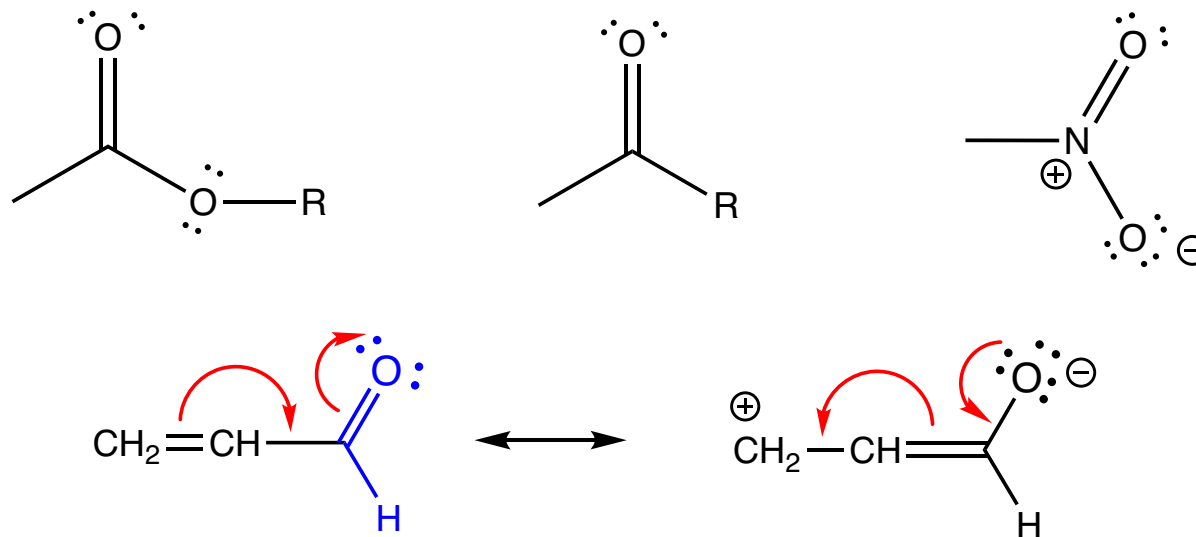
Appauvri la molécule en électrons

Effet mésomère donneur: +M

-Cl, -Br, -OCH₃, -OH, -NH₂



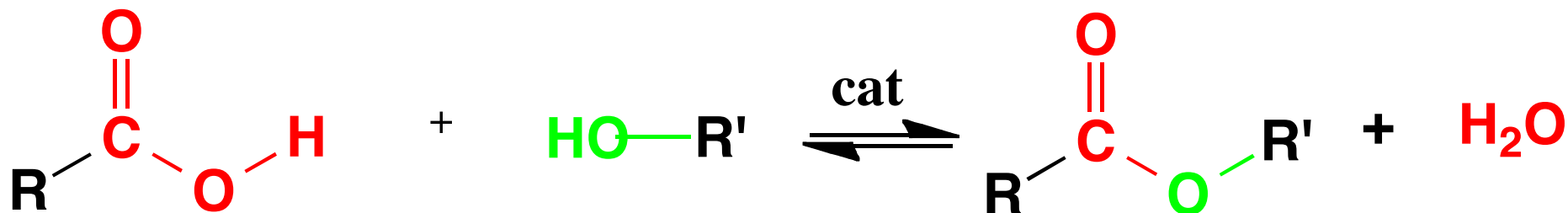
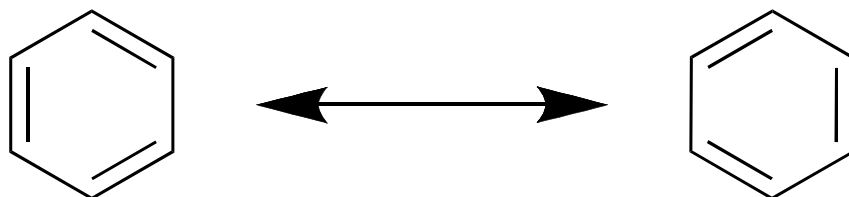
Effet mésomère accepteur: -M



Remarques

\longleftrightarrow : traduit un mouvement d'électrons au sein d'une molécule

\rightleftharpoons : traduit un mouvement d'électrons et d'atome(s) (molécules distinctes) ou un équilibre conformationnel



3.4 Acidité et basicité en chimie organique

Théories de Brönsted-Lowry et Lewis

1) Brönsted-Lowry: un acide est un composé de type H_nA qui peut transférer un H^+ à une base B.

2) Lewis: un acide/une base est un accepteur/donneur d'électrons.

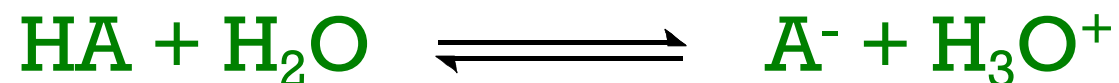
Exemples

CH_3COOH est un acide de Brönsted car il peut transférer un proton H^+ à une base

AlCl_3 est un acide de Lewis car il peut accepter une paire électronique

NH_3 est une base de Brönsted car il peut capter un proton H^+ d'un acide mais aussi une base de Lewis car il peut donner une paire électronique

Force des acides et des bases dans l'eau



$$K = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

+ $\text{p}K_a$ petit (K_a grand) \rightarrow + acide fort

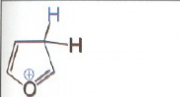
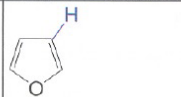
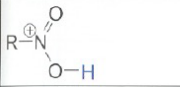
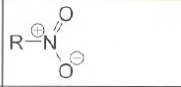
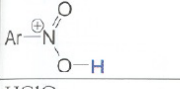
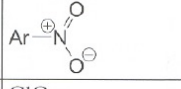
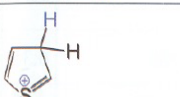
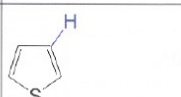
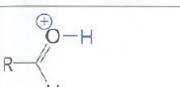
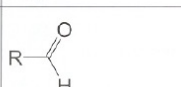
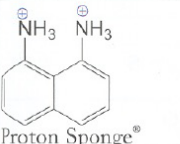
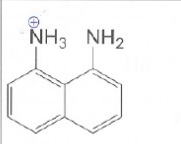
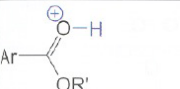
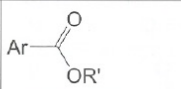
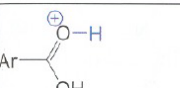
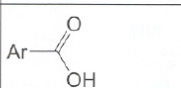
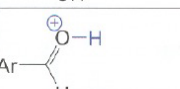
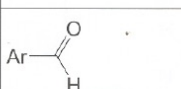
Généralement $10^{-60} < K_a < 10^{15}$

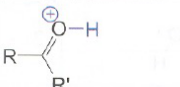
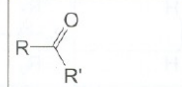
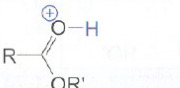
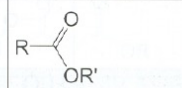
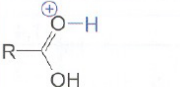
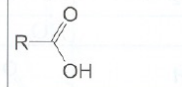
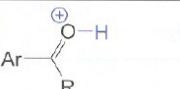
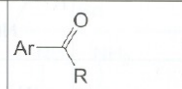
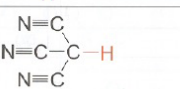
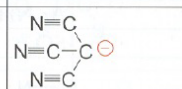
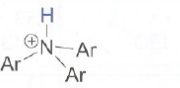
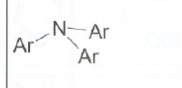
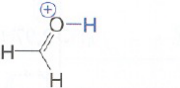
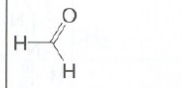
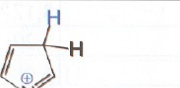
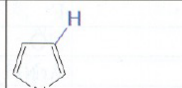
Exemples

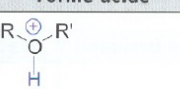
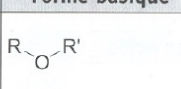
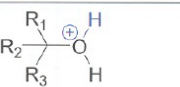
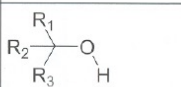
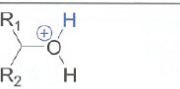
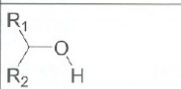
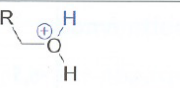
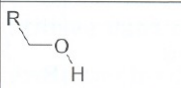
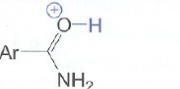
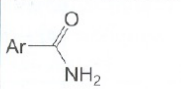
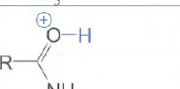
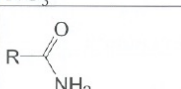


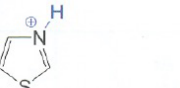

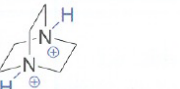

$\text{CH}_3\text{COOH} : K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}, \text{pKa} = 4.76$

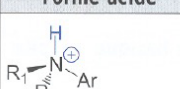
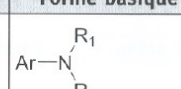
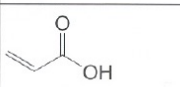
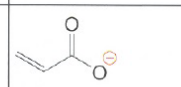
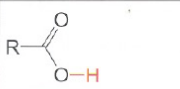
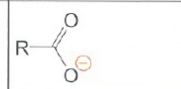
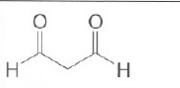
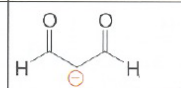
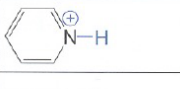
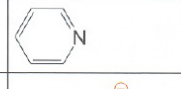
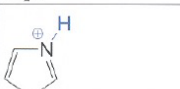
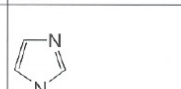
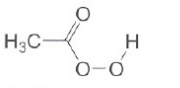
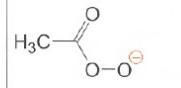
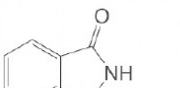
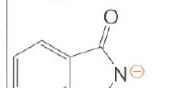
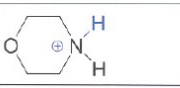
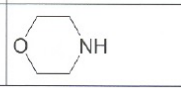
$\text{HNO}_2 : K_a = 4.6 \cdot 10^{-4}, \text{pKa} = 3.34$

Tables de pKa

Forme acide	Forme basique	pKa
		-13
		-12
		-11
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
HI	I ⁻	-10
R-C≡N ⁺ -H	R-C≡N	-10
		-10
		-10
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	
HBr	Br ⁻	-9
		-9
		-7,4
		-7
		-7
HCl	Cl ⁻	-7

Forme acide	Forme basique	pKa
RSH ₂ ⁺	RSH	-7
		-7
Ar-S(=O)(OH) ₂	Ar-S(=O)(O ⁻) ₂	-6,5
		-6,5
Ar-O ⁺ H ₂	Ar-OH	-6,4
		-6
		-6
Ar-O ⁺ H-R	Ar-O-R	-6
		-5
		-5
		-4
		-3,8

Forme acide	Forme basique	pKa
		-3,5
		-2
		-2
		-2
H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1,74
		-1,5
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1,4
		-0,5
		0,8
Ar ₂ NH ₂ ⁺	Ar ₂ NH	1
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,99
		2,53
		2,97
HF	F ⁻	3,17
HNO ₂	NO ₂ ⁻	3,29
ArNH ₃ ⁺	ArNH ₂	3-5

Forme acide	Forme basique	pKa
		3-5
		4,25
		4-5
		5
		5,29
CF ₃ SO ₂ NH ₂	CF ₃ SO ₂ NH ⁻	6,3
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,35
H ₂ S	HS ⁻	7
		7
X-C ₆ H ₄ -SH	X-C ₆ H ₄ -S ⁻	6-8
		8,2
		8,30
		8,36

N. Rabasso, Chimie Organique, Editions De Boeck, 2006

Tables de pKa

Forme acide	Forme basique	pKa
	DABCO	8,82
		8,88
		9
		9
		9
HCN	CN ⁻	9,2
NH ₄ ⁺	NH ₃	9,24
		9,95
		8-11
		10
		10
		10-11
RNH ₃ ⁺	RNH ₂	10-11
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	10,33
		10,66

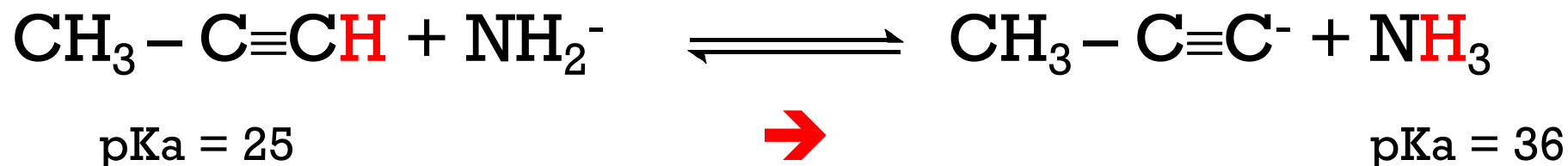
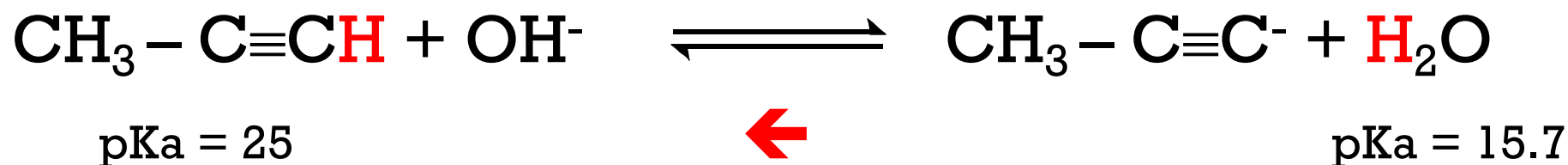
Forme acide	Forme basique	pKa
RSH	RS ⁻	10-11
		11
		11
NC-CH2-CN	NC-CH2-CN ⁻	11
		11
MeOOH	MeOO ⁻	11,5
HOOH	HOO ⁻	11,6
		12
		12
		12,5
		13
		13,5
		14,52
CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	15,2
H ₂ O	OH ⁻	15,74

Forme acide	Forme basique	pKa
		16
		16
		16
		16,5
		16,5
		17
		17
		19-20
		20
		23
		24,5
		25
		25
		25
		26

Forme acide	Forme basique	pKa
		31,5
		31,5
		33
		33,5
H ₂	H ⁻	35
<i>i</i> Pr ₂ NH	<i>i</i> Pr ₂ N ⁻	36
NH ₃	NH ₂ ⁻	38
		40
		43
		43
		44
		46
CH ₄	CH ₃ ⁻	48
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ ⁻	50
		51
		> 51

N. Rabasso, Chimie Organique, Editions De Boeck, 2006

Utilité des pK_a



Remarques :

- irréversible si $\Delta pK_a > 4$
- la notion de pK_a est également utilisée en parlant de bases, il s'agit alors du pK_a de l'acide conjugué de cette base.

3.5 Facteurs qui influencent l'acidité et la basicité



Un acide (HA) est d'autant plus fort que sa base conjuguée (A⁻) est stable

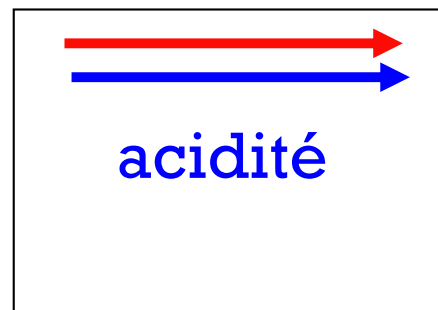
Base conjuguée (A⁻) stable → Ka ↗ → pKa ↘

1) Atomes

Sur une même ligne: **électronégativité** domine

	pKa	χ
CH ₄	> 55	C : 2.5
NH ₃	36	N : 3.0
H ₂ O	15.7	O : 3.5
HF	3.2	F : 4.0

Tableau périodique



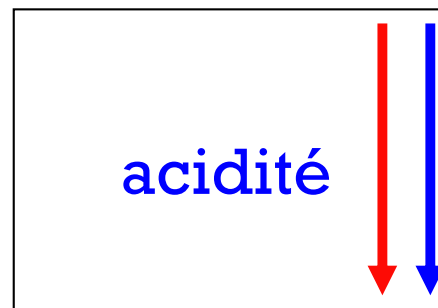
1) Atomes

Dans la même colonne: **taille** domine

	pKa
HF	3.2
HCl	- 8
HBr	- 9
HI	- 10

 **taille**

Tableau périodique



2) Résonance (mésomérie / délocalisation électronique)

	pKa
Cyclohexanol	17.0
Phénol	10.0



↗ Délocalisation

↗ Acidité

3) Effet inductif

	pKa
CH ₃ -COOH	4,75
CH ₂ Cl-COOH	2,87
CHCl ₂ -COOH	1,25
CCl ₃ -COOH	0,70



↗ Effet inductif **capteur**

↗ Acidité

4) Orbitales

	pKa	
CH ₃ -CH ₃	> 55	sp ³
CH ₂ =CH ₂	44	sp ²
CH≡CH	25	sp



↗ Caractère “s”

↗ Acidité

Ordre d'importance des facteurs :

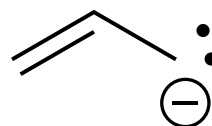
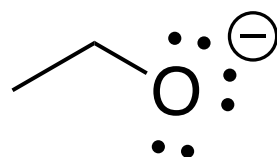
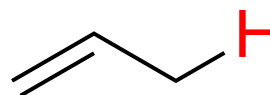
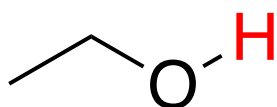
ARIO

Atome

Résonance

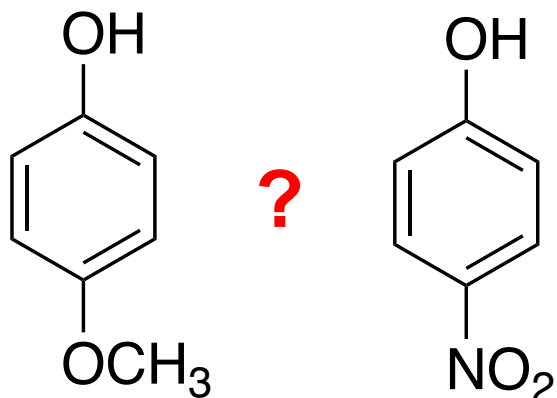
Inductif

Orbitale



Les groupements capteurs ↗ acidité / ↘ basicité

Les groupements donneurs ↘ acidité / ↗ basicité



A la fin de ce chapitre, je dois être capable de:

- Comprendre les notions d'état de transition, d'intermédiaire réactionnel, d'énergie d'activation et de catalyseur
- Comprendre les notions de nucléophile et d'électrophile
- Déterminer la force relative de différents nucléophiles
- Comprendre l'effet inductif et savoir reconnaître le type d'effet inductif d'un groupe fonctionnel donné
- Discuter l'influence de l'effet inductif sur la stabilité des intermédiaires réactionnels
- Comprendre l'effet mésomère et savoir reconnaître le type d'effet mésomère d'un groupe fonctionnel donné
- Dessiner les formes de résonances d'une molécule donnée et discuter la stabilité relative de ces différentes formes
- Comprendre la notion d'acide et de base organiques
- Utiliser les pKa pour déterminer le sens d'une réaction acide-base
- Déterminer la force relative de différents acides et bases