

# -Chapitre n°9

## Aspects microscopiques

---

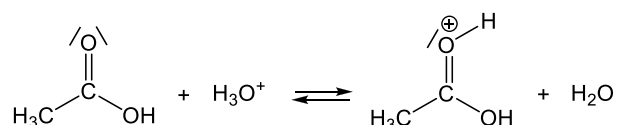
La réactivité de molécules organiques dépend des différentes fonctions présentes sur ces molécules, plus précisément de la nucléophilie (capacité à donner des électrons via un doublet non liant) et de l'électrophilie (capacité à accepter les électrons) des différents sites présents. Plusieurs types de réactions sont possibles : élimination, addition, substitution, oxydation, réduction, acide-base.

### 1. Les principales catégories de réactions

#### 1.1 Réaction acido-basique

Une réaction acido-basique correspond à un transfert de proton(s) H<sup>+</sup> entre un acide et une base.

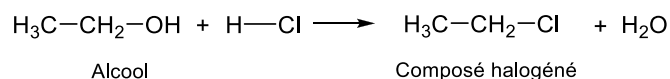
Exemple :



#### 1.2 Réaction de substitution

Une molécule subit une réaction de substitution si l'un de ses atomes ou groupe d'atomes, lié à un carbone par une liaison simple, est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.

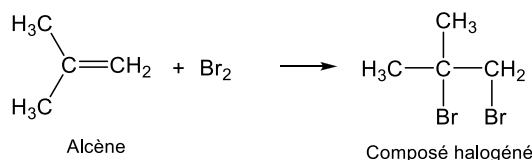
Exemple :



#### 1.3 Réaction d'addition

Une molécule possédant une liaison double subit une réaction d'addition si cette liaison double est transformée en liaison simple.

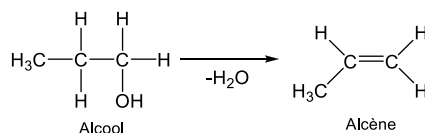
Exemple :



#### 1.4 Réaction d'élimination

Une molécule subit une réaction d'élimination si l'une de ses liaisons simples se transforme en liaison double ou si cette molécule subit une cyclisation. Il y a alors élimination d'une « petite molécule ».

Exemple : - Déshydratation d'un alcool :



## 2. Nucléophilie, électrophilie et réactivité

### 2.1 Sites nucléophiles et électrophiles

La polarité des liaisons fait apparaître dans une molécule des sites riches en électrons (**sites nucléophiles** ou **donneurs** de doublet d'électrons) et de sites pauvres en électrons (**sites électrophiles** ou **accepteurs** de doublet d'électrons).

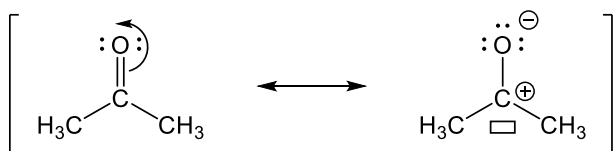
Localisation d'un site nucléophile	Exemple
- sur un atome porteur d'une charge négative	
- sur un atome porteur d'un doublet non liant	
- sur un atome porteur d'une charge partielle négative δ⁻ au sein d'une liaison polarisée	
- entre deux atomes au niveau d'une liaison multiple	

Localisation d'un site électrophile	Exemple
- sur un atome porteur d'une charge partielle positive δ⁺ au sein d'une liaison polarisée	
- sur un atome porteur d'une charge positive	

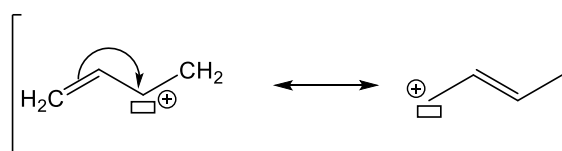
### 2.2 Mésonérie

La mésonérie est la **délocalisation d'un doublet d'électrons** sur une structure organique conjuguée. A partir de la formule de Lewis de la molécule, on peut écrire **plusieurs formes équivalentes** en déplaçant un doublet d'électrons. Parmi les formes que l'on peut écrire, la forme la plus probable est celle faisant apparaître **le moins de charge**. Le nombre de forme possible nous renseigne également sur la stabilité du composé.

Exemples : Formes mésonère de l'acétone



Forme mésonère d'un carbocation allylique



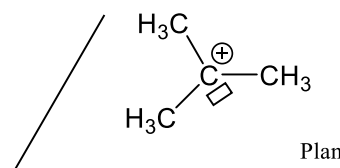
### 2.3 Réactivité

Un grand nombre de réactions chimiques met en jeu l'interaction entre un **site nucléophile** d'un réactif et un **site électrophile** d'un autre réactif. Par extension, ces deux réactifs sont qualifiés de « réactif nucléophile » et de « réactif électrophile ». Le site nucléophile donne des électrons au site électrophile.

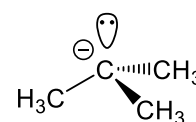
### 3. Intermédiaires réactionnels

#### 3.1 Nature et géométrie

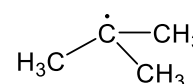
Un **carbocation** est un ion dérivé d'un composé organique qui possède une charge électrique **positive** sur un atome de carbone. C'est un intermédiaire de **courte durée de vie** qui est généré au cours d'un mécanisme réactionnel. En nomenclature VSEPR : Il s'agit de composés sous la forme AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub>, qui a une géométrie **trigonale plane**.



Un **carbanion** est un ion dérivé d'un composé organique qui possède une charge électrique **négative** sur un atome de carbone. C'est un intermédiaire de **courte durée de vie** qui est généré au cours d'un mécanisme réactionnel. En nomenclature VSEPR : Il s'agit de composés sous la forme AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>, qui a une géométrie **tétraгонаle**.



Un radical est une espèce chimique qui possède un **électron non apparié** qui le rend extrêmement réactif. C'est un intermédiaire de **courte durée de vie** qui est généré au cours d'un mécanisme réactionnel.

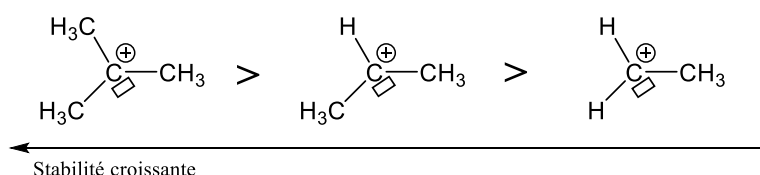


#### 3.2 Stabilité des carbocations et carbanions

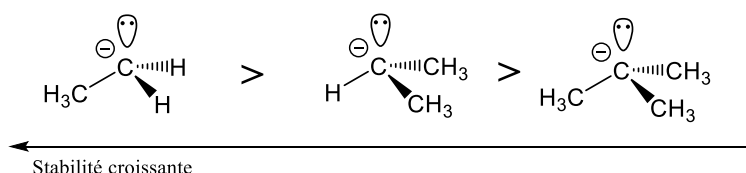
Il existe différentes classes de carbocations et de carbanions en fonction du nombre de substituants, différents de l'hydrogène, qu'ils possèdent :

- **Primaire** : Un seul substituant différent de l'hydrogène.
- **Secondaire** : Deux substituants différents de l'hydrogène.
- **Tertiaire** : Trois substituants différents de l'hydrogène.

La **stabilité** de l'intermédiaire réactionnel dépend des différents effets électroniques que produisent les substituants. Une **charge positive** est **stabilisée par les effets électroniques donneurs** :



Une **charge négative**, quant à elle, est **stabilisée par les effets électroniques attracteurs** :



### 3. Mécanismes réactionnels

#### 3.1 Notion de mécanisme réactionnel

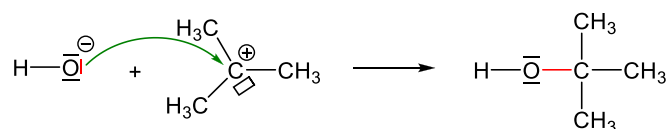
Un mécanisme réactionnel est une modélisation à l'échelle microscopique d'une transformation chimique. Il rassemble l'ensemble des **réactions élémentaires** correspondant aux étapes de la réaction. Il décrit les **ruptures** et les **formations** de liaison.

### 3.2 Formalisme de la flèche courbe

Lors de chaque étape d'une réaction, la formation et la rupture des liaisons résultent du déplacement d'un ou plusieurs **doublets d'électrons**. Ce déplacement est représenté, au sein du mécanisme réactionnel, par une **flèche courbe** qui part d'un doublet d'électrons (ou d'une liaison  $\pi$ ) du site nucléophile et qui pointe vers le site électrophile.

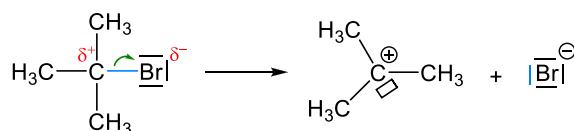
Lors de la formation d'une liaison covalente, un doublet d'électrons se déplace du site nucléophile vers le site électrophile. Ce mouvement est représenté par une flèche courbe qui part du doublet d'électrons du site nucléophile (doublet liant ou non liant) et qui pointe vers le site électrophile.

Exemple :



Lors de la rupture d'une liaison covalente, le mouvement d'électrons est représenté par une flèche courbe qui part du milieu de la liaison rompue et qui pointe vers l'atome le plus électronégatif.

Exemple :

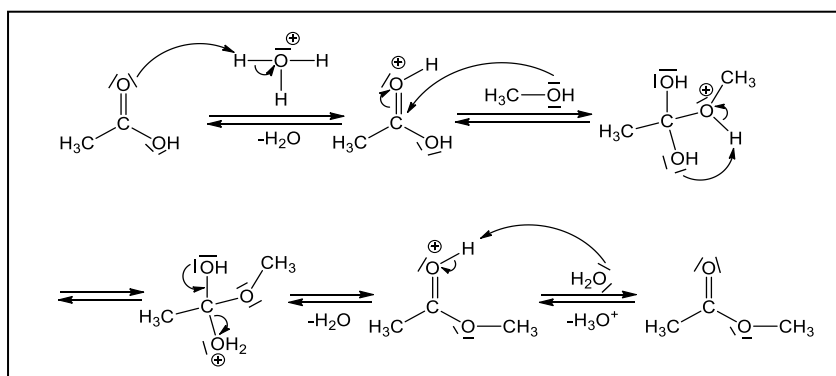


### 3.3 Exploiter un mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel rassemble de nombreuses informations sur la réaction étudiée. Il nous permet d'accéder :

- Au **nombre d'étapes de la réaction** : chaque étape est représentée par une flèche horizontale simple ou double et correspond à une réaction élémentaire.
- Aux **sites nucléophiles** et **électrophiles** qui interagissent à chaque étape et qui sont reliés par une flèche courbe
- Aux liaisons formées et rompues à chaque étape.
- A la **catégorie** de réaction élémentaire qui a lieu à chaque étape (addition, substitution, élimination, réaction acide-base).
- A la nature des **intermédiaires réactionnels** qui sont formés et consommés.
- Au rôle de **catalyseur** de la réaction : espèce consommée lors d'une étape, puis régénérée lors d'une autre étape. Cette espèce permet d'accélérer la réaction en créant, avec un des réactifs, un intermédiaire réactionnel dont l'aspect électrophile ou nucléophile est exalté.

Exemple : Mécanisme de la réaction d'estérification entre l'acide éthanóïque et le méthanol.

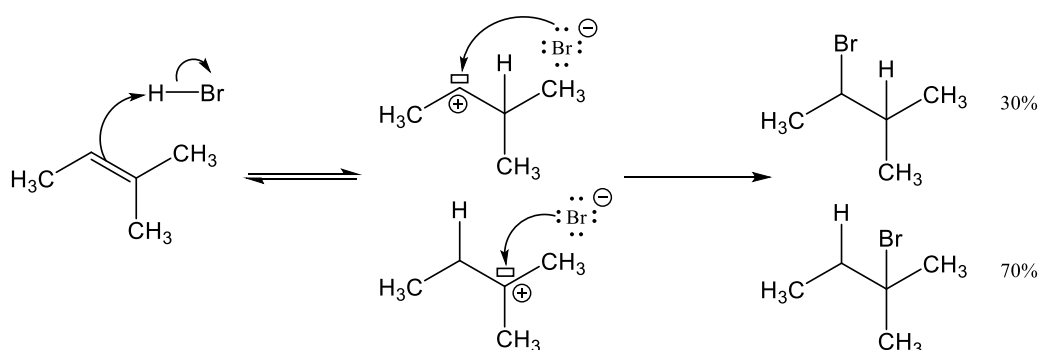


## 5. Nature des produits obtenus

### 5.1 Produit majoritaire

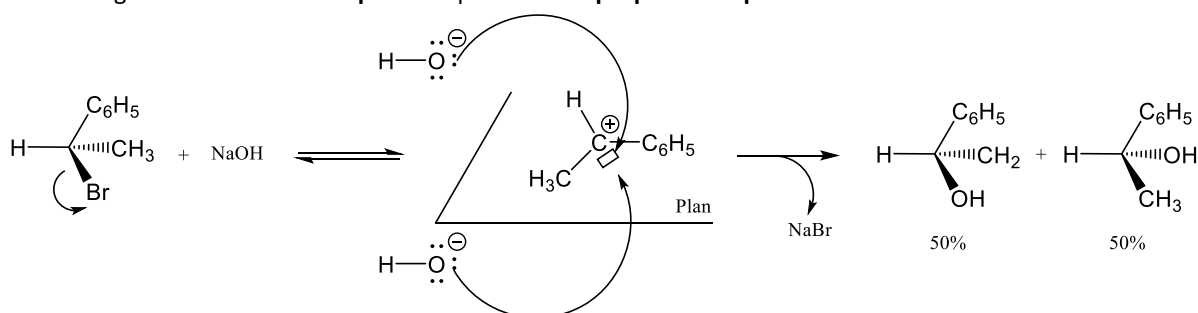
Si lors d'un mécanisme réactionnel plusieurs intermédiaires peuvent être formés, le **produit majoritaire** sera issu de **l'intermédiaire le plus stable**.

Exemple : Lors du mécanisme d'une réaction d'addition, deux carbocations peuvent être formés. Le produit issu du **carbocation tertiaire** qui est plus stable que le **secondaire** sera majoritaire.



### 5.2 Carbocation stéréogène

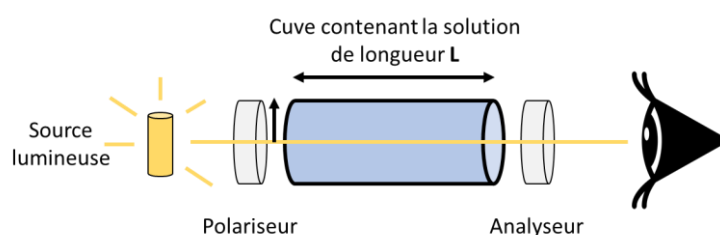
Lorsqu'au cours d'un mécanisme réactionnel on passe par un **carbocation intermédiaire stéréogène**. L'attaque du carbocation par le nucléophile se fait de manière **équiprobable**, de **part et d'autre du plan de la molécule**. On obtient alors un mélange constitué **des deux produits** possibles en **proportion équimolaire**.



Lors que la molécule possède un seul carbone stéréogène, le mélange de produits est composé, en proportion équimolaire, de chacun des énantiomères, est appelé **mélange racémique**.

### 5.3 Mesure du pouvoir rotatoire et excès énantiomérique

Un composé **chiral** possède la propriété de dévier le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement. Si la déviation se fait vers la droite on parlera de composé **dextrogyre** ou **(+)** et vers la gauche de composé **lévogyre** ou **(-)**. Le pouvoir rotatoire d'une solution est mesuré à l'aide d'un **polarimètre**.



La loi de Biot permet de relier la concentration d'une espèce en solution et son pouvoir rotatoire.

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} * L * C$$

Avec  $\alpha$  le pouvoir rotatoire en degré,  $[\alpha]_D^{20}$  le pouvoir rotatoire spécifique du composé défini à partir de la longueur d'onde de la raie D du sodium à la température de 20°C, L la longueur de la cuve en dm et C la concentration en g/mL.

Un **mélange racémique** (mélange équimolaire des deux énantiomères) possède un **pouvoir rotatoire nul**. Mais si l'un des énantiomères est présent en plus grande quantité, on peut définir l'excès énantiomérique :

$$ee = \frac{|\eta_+ - \eta_-|}{|\eta_+ + \eta_-|} * 100$$

Avec  $\eta_+$  et  $\eta_-$  les quantités des énantiomères dextrogyre (+) et lévogyre (-).