

# Chimie Organique 1

## 4TBX 209 U

**Théories électroniques, structurales et  
grands principes de la chimie organique**  
**Réactivité de quelques composés  
aliphatiques et aromatiques**

Denis Deffieux ([denis.deffieux@u-bordeaux.fr](mailto:denis.deffieux@u-bordeaux.fr))

Jean-Luc Pozzo ([Jl.pozzo@ism.u-bordeaux1.fr](mailto:Jl.pozzo@ism.u-bordeaux1.fr))

# Objectif : comprendre la réactivité des molécules organiques



## Structure de ces molécules

**Paul Arnauld :**

Chapitres 1-3

4-5, 12, 26

8-10, 12, 13-14

### Partie I. (5 cours)

#### Structure géométrique

Liaison chimique :  
La liaison covalente du  
carbone : structure des alcanes

Isomérisie de conformation  
Ethane, butan-2-ol  
Cyclohexane  
Sucres – forme cyclique

Stereochimie  
Enantiomérisie  
Diastéréoisomérisie

### Partie II. (5 cours)

Introduction à la notion de  
réactivité - Structure  
électronique

Types de réactions  
Profils de réaction

Effets électroniques :  
Effets inductifs  
Effets mésomères

Types de réactifs :  
Bases et Acides  
Nucléophiles et Electrophiles  
Intermédiaires réactionnels

### Partie III. (6 cours)

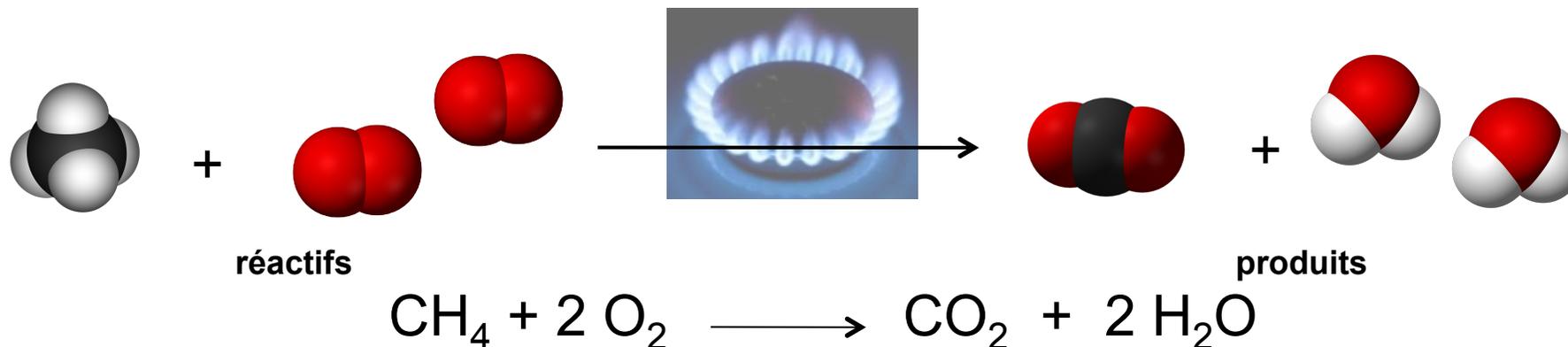
#### Réactivité :

- des alcanes
- des alcènes
- des alcynes
- des aromatiques
- des composés halogénés
- des organomagnésiens

# Partie II

## Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

### 1 : Cas de la combustion du méthane

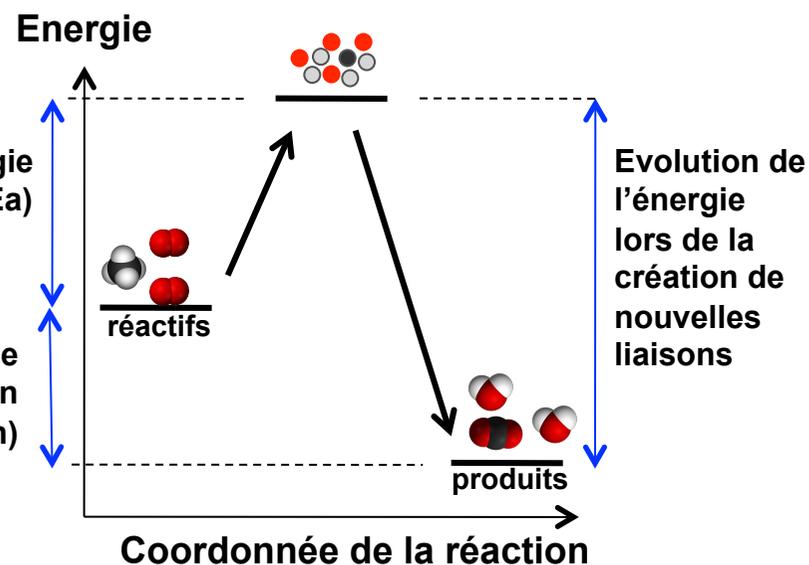


- Conservation de la matière
- Conservation de l'énergie

*Diagramme d'énergie  
(réaction exothermique)*



Energie libérée  
au cours de la réaction  
( $\Delta H$ , enthalpie de réaction)

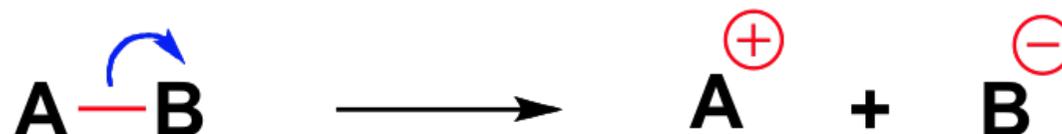


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

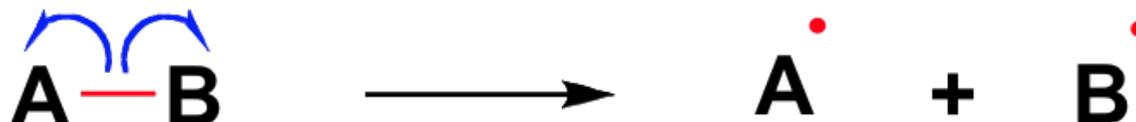
## 2. Rupture et création de liaisons

La rupture d'une liaison covalente ( $\sigma$ ) entre deux partenaires A-B, peut se produire de deux façons :

➤ soit de façon **hétérolytique** et les deux électrons de la liaisons sont réassignés à un seul partenaire (B dans le cas ci-dessous) – La réaction est dite **ionique** ou **polaire**



➤ soit de façon **homolytique** et un électron reste avec chacun des partenaires – la réaction est dite **radicalaire**



**En général, la nature de la rupture (homolytique ou hétérolytique) dépend de la polarisation de la liaison  $\sigma$**

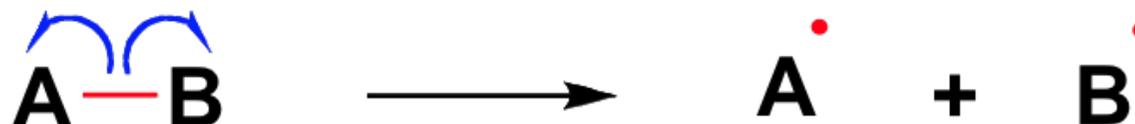
# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 2. Rupture et création de liaisons

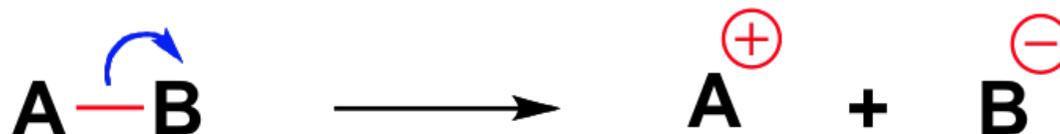
- Les flèches courbées indiquent les liaisons qui se rompent et celles qui se créent



- Une flèche dite « hameçon » indique une rupture homolytique de liaison



- Une flèche dite « normale » indique une rupture hétérolytique de liaison



# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 2. Rupture et création de liaisons

### Polarisation de la liaison $\sigma$ et électronégativité

Si la différence d'électronégativité entre deux atomes formant une liaison est supérieur à 0,3 et inférieur à 2.0, la liaison covalente est dite **polarisée** et des charges partielles  $\delta(+)$  et  $\delta(-)$  sont créés en raison de la distribution non symétrique des électrons de la liaison :



H 2,2								He
Li 1	Be 1,5	B 2	C 2,5	N 3	O 3,5	F 4		Ne
Na 0,9	Mg 1,3	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,2		Ar
K 0,8	Ca 1					Br 3		
						I 2,7		

- Si les électronégativités sont égales (i.e. la différence d'électronégativité est égale à 0), la liaison covalente est dite **non polarisée**
- Si la différence d'électronégativité est égale ou supérieur à 2, la liaison est dite **ionique**

# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 2. Rupture et création de liaisons



En général, la nature de la rupture (**homolytique** ou **hétérolytique**) dépend de la polarisation de la liaison  $\sigma$

La nature de la rupture peut dépendre également :

### ➤ Nature des réactifs

- acide-base au sens de Brønsted ( $\text{AH}$  ;  $\text{B}^{\ominus}$ )
- acide-base au sens de Lewis ( $\text{A}^{\ominus}$  ou  $\text{A}^{\oplus}$  ;  $\bar{\text{B}}$  ou  $\text{B}^{\ominus}$ )
- Nucléophiles, électrophile ( $\text{Nu}^{\ominus}$  ;  $\text{E}^{\oplus}$ )

### ➤ Intermédiaires réactionnels

- Carbocations, carbanions, radicaux libres ( $\text{C}^{\oplus}$  ;  $\text{C}^{\ominus}$  ;  $\text{C}^{\cdot}$ )

### ➤ Rôle du solvants

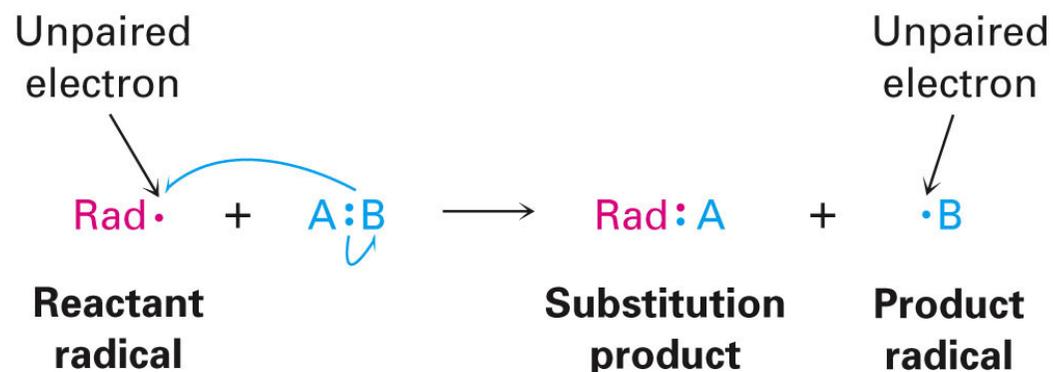
- polaire, apolaire protique, aprotique

# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 2. Rupture et création de liaisons

### Réactions radicalaires

- Ce type de réactions est moins fréquent que les réactions de type ionique
- Une **espèce radicalaire** réagit pour compléter à 8 électrons la couche de valence
  - Une **espèce radicalaire** peut rompre une liaison d'une autre molécule pour s'associer à un nouveau partenaire donnant un produit de substitution (B substitué par Rad)
  - Une **espèce radicalaire** peut s'ajouter sur un alcène pour donner une nouvelle espèce radicalaire, causant une réaction d'addition

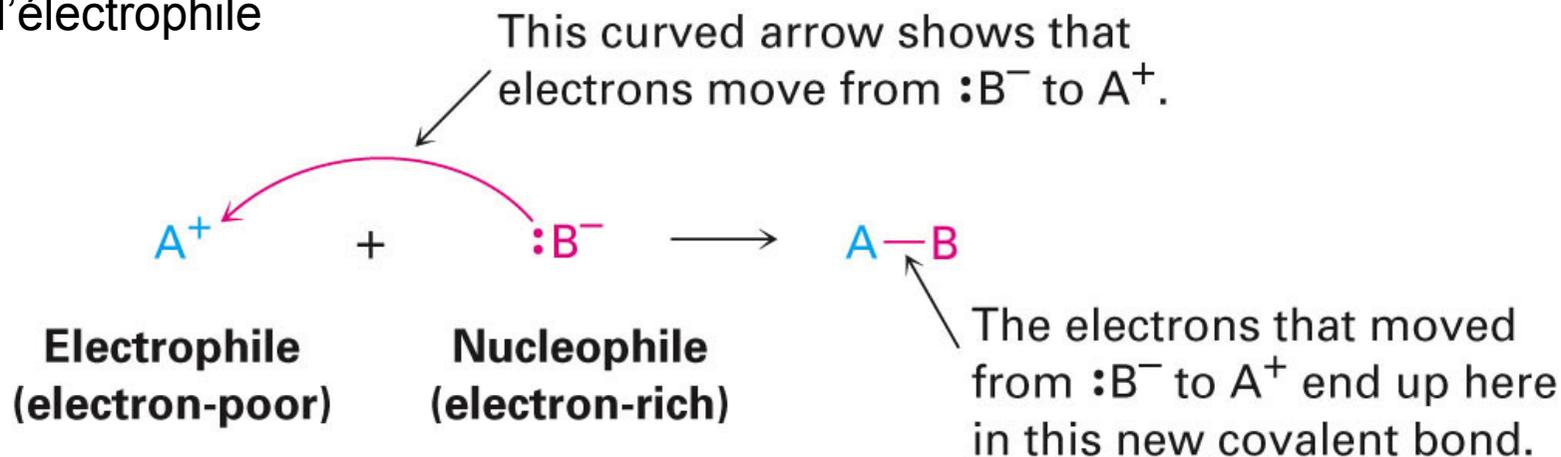


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 2. Rupture et création de liaisons

### Réactions ioniques

- Un **électrophile**, une espèce pauvre en électrons, se combine avec un **nucléophile**, une espèce riche en électrons
- Un **nucléophile** ( $\text{Nu}^-$ ) est une espèce chimique qui fournit les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.
- Un **électrophile** ( $\text{E}^+$ ) est une espèce chimique qui accepte les deux électrons qui vont former la nouvelle liaison.
- Un **électrophile** est un **acide de Lewis**. Un **nucléophile**, une base de **Lewis**
- L'association des deux est indiquée par une flèche qui part du nucléophile et arrive à l'électrophile



# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

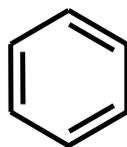
## 3. Réactifs électrophiles et nucléophiles

### Exemples de réactifs nucléophiles

#### Anions



#### Molécules neutres (présence d'électrons $\pi$ ou n)

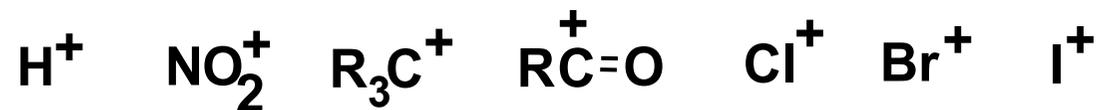


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 3. Réactifs électrophiles et nucléophiles

### Exemples de réactifs électrophiles

#### Cations



#### Molécules neutres (présence d'une lacune électronique)

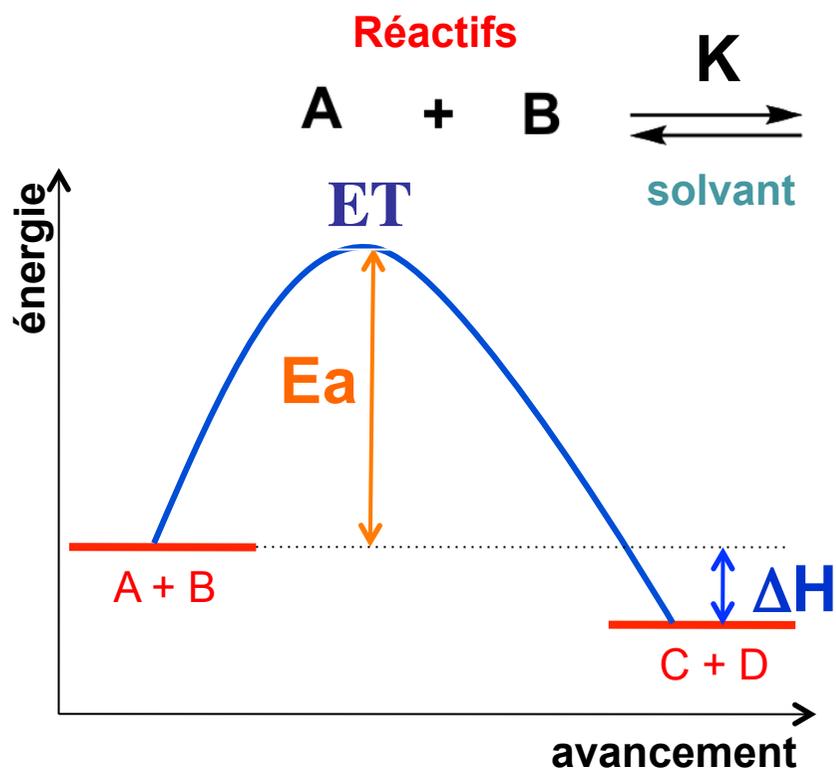


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

### a. Réaction en une étape ou concertée

La réaction s'accomplit en un **seul acte**, à la suite d'une collision qui déclenche à la fois la rupture et la formation des liaisons et s'accompagne d'un **état de transition ET**. Un tel processus est appelé « **réaction élémentaire** ».



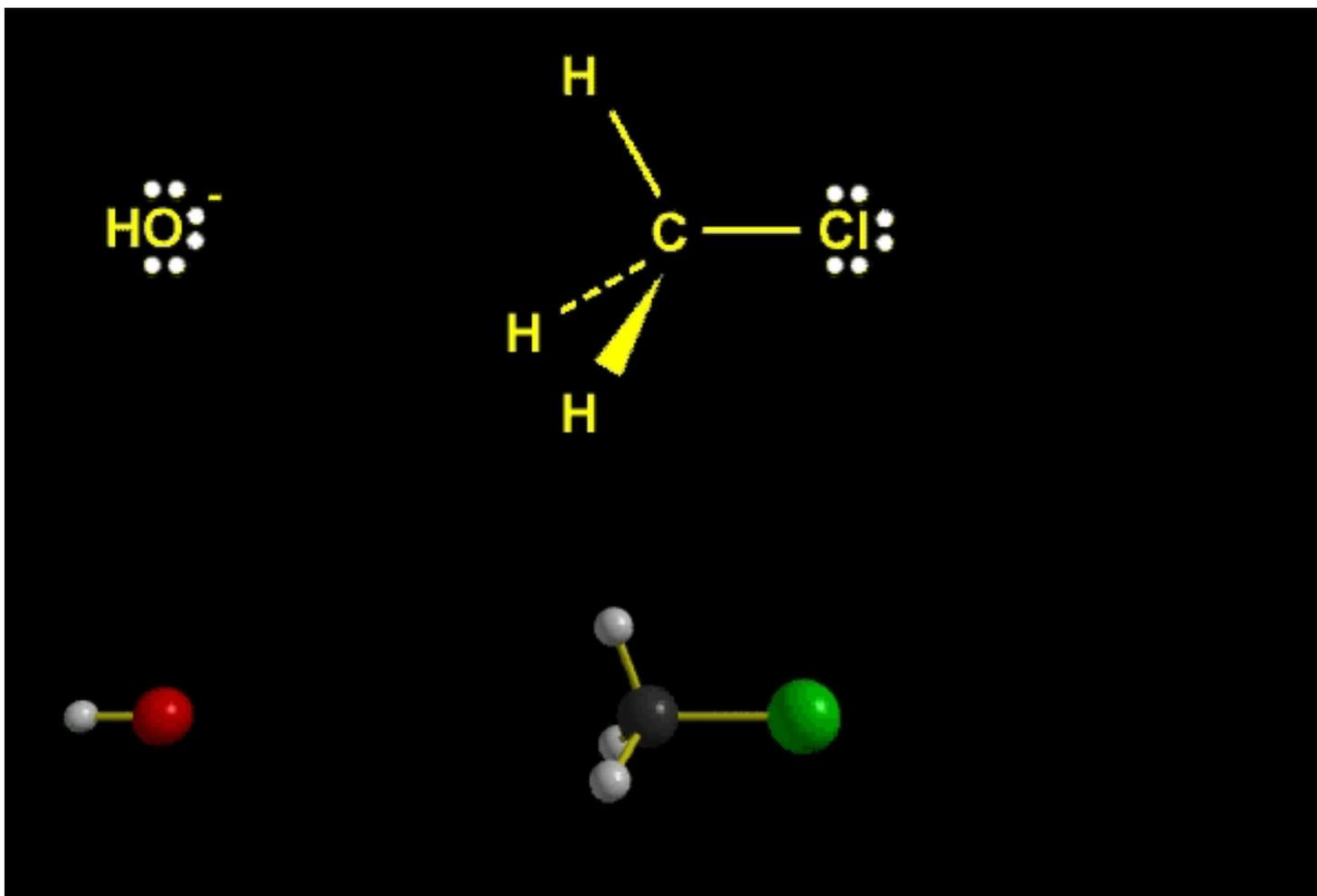
➤ La variation d'enthalpie  $\Delta H$  est principalement reliée aux changements d'énergie de liaisons au cours de la réaction

➤ L'énergie d'activation  $E_a$  est relative à la cinétique de la réaction (loi d'Arrhenius)

# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

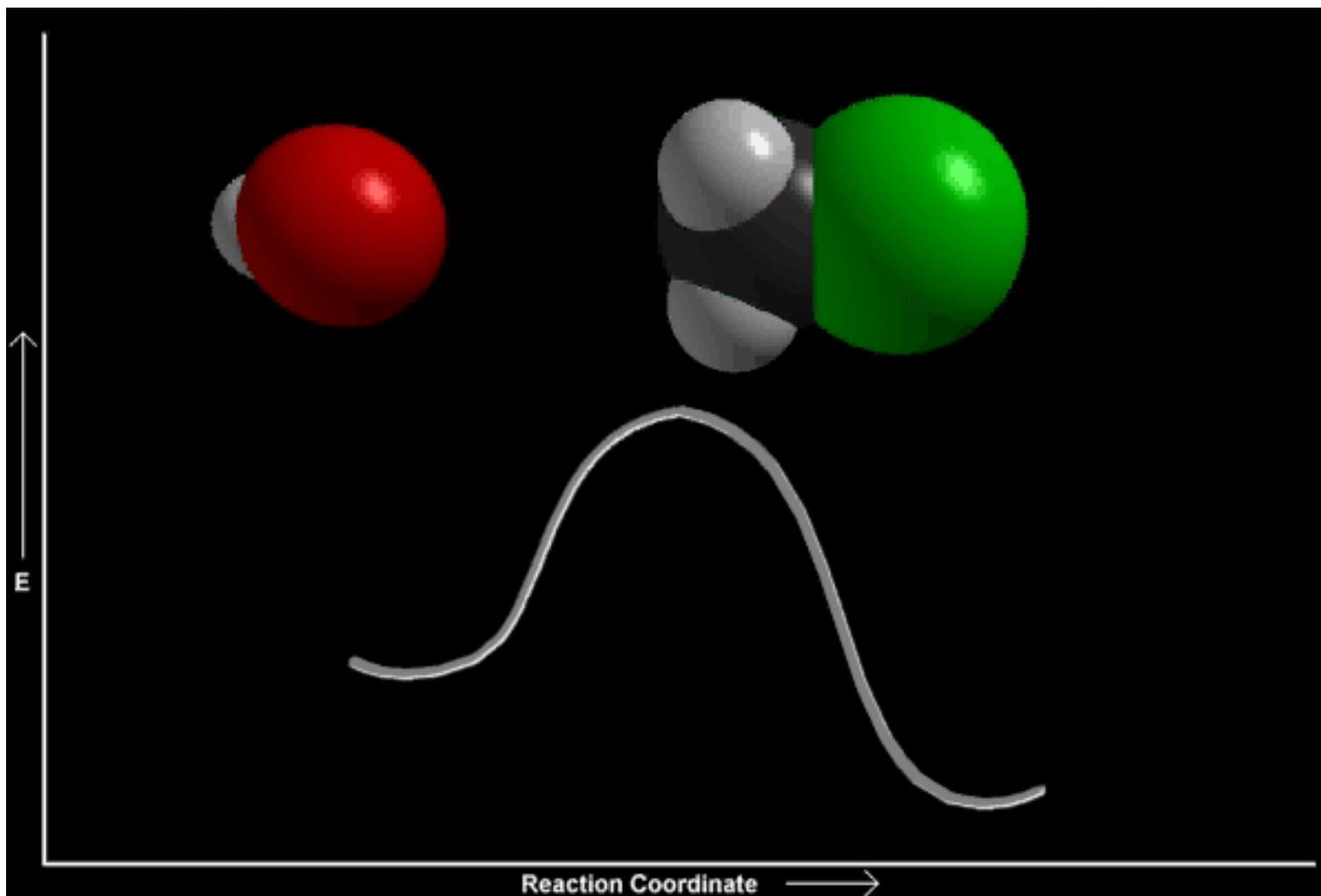
### a. Réaction en une étape ou concertée



# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

### a. Réaction en une étape ou concertée



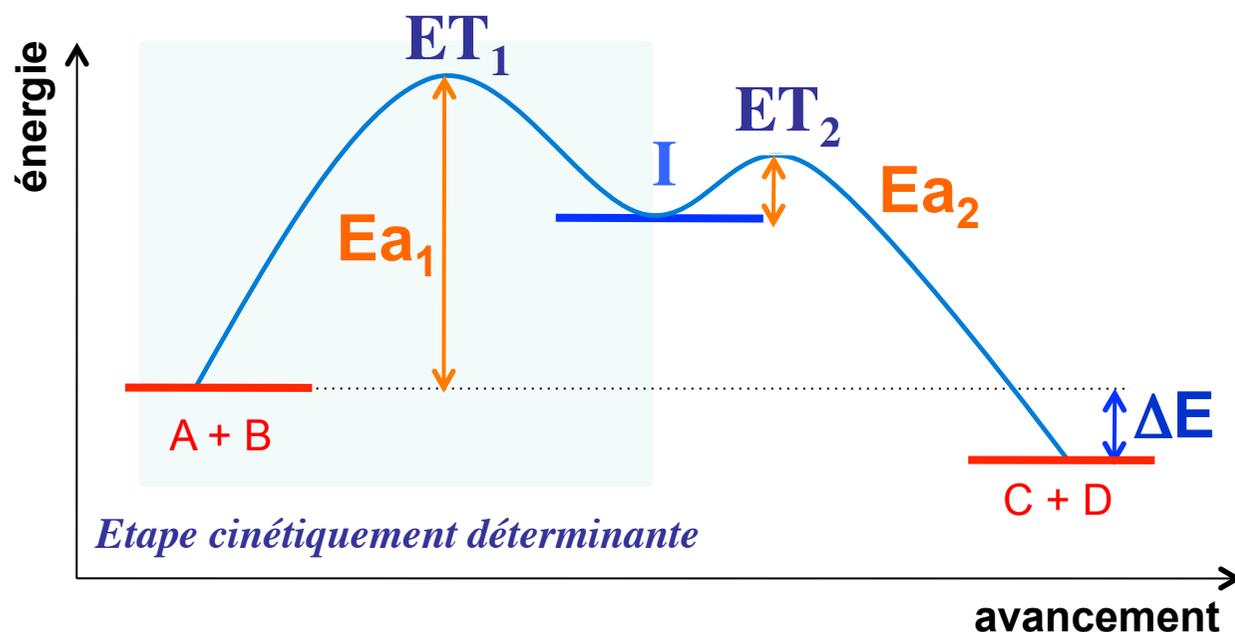
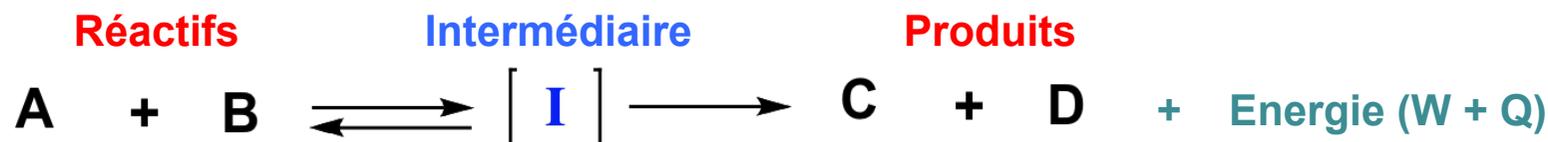
# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

### b. Réaction multiétape ou complexe

Beaucoup de réactions s'effectuent en deux ou plusieurs étapes, par une succession d'actes élémentaire qui conduisent à la formation d'espèces intermédiaires.

Ce sont alors « **des réactions complexes** » ou multi-étapes.



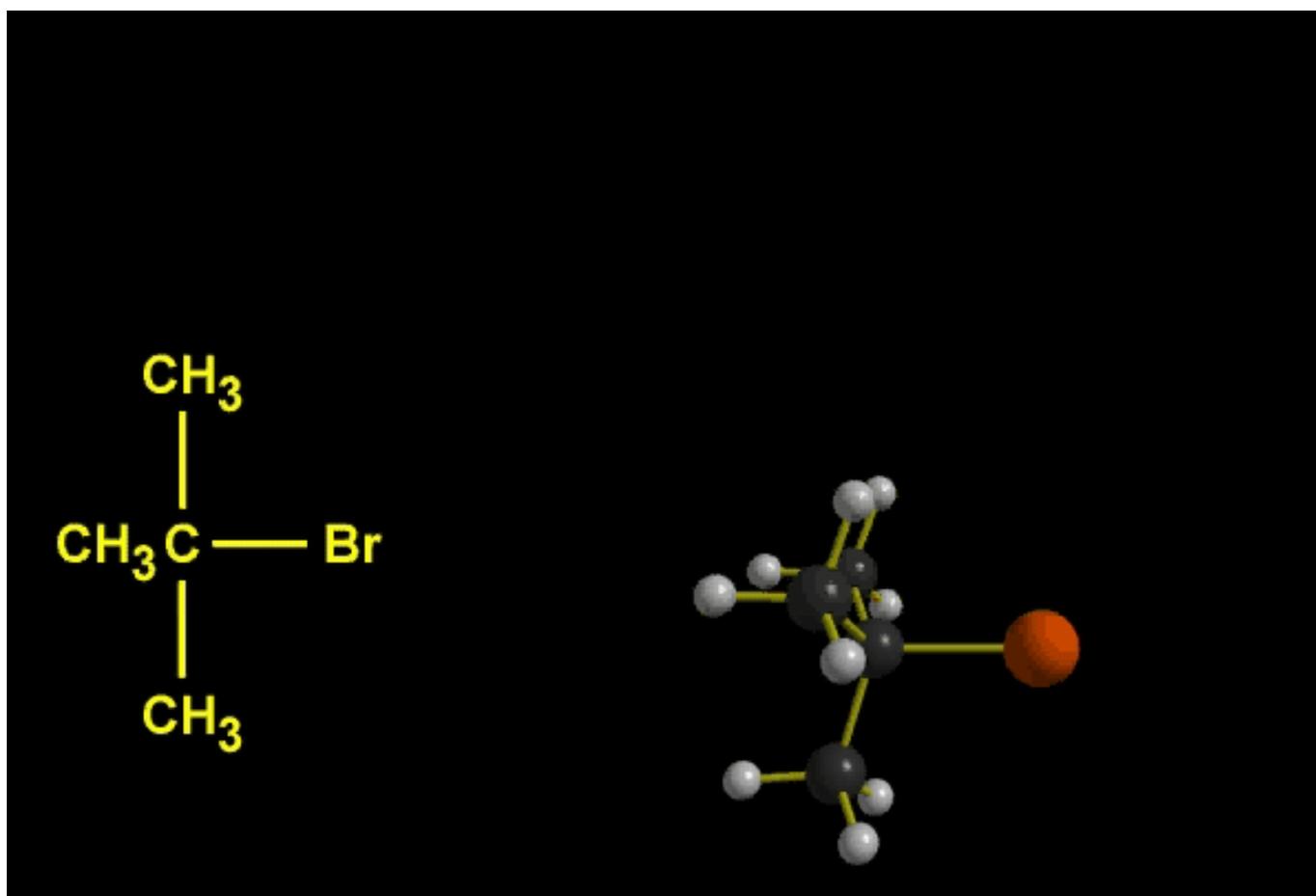
-L'intermédiaire réactionnel **I** est une espèce à courte durée de vie qui n'est généralement pas isolée.

- Elle sera très sensible à son environnement électronique (effet I et M)

# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

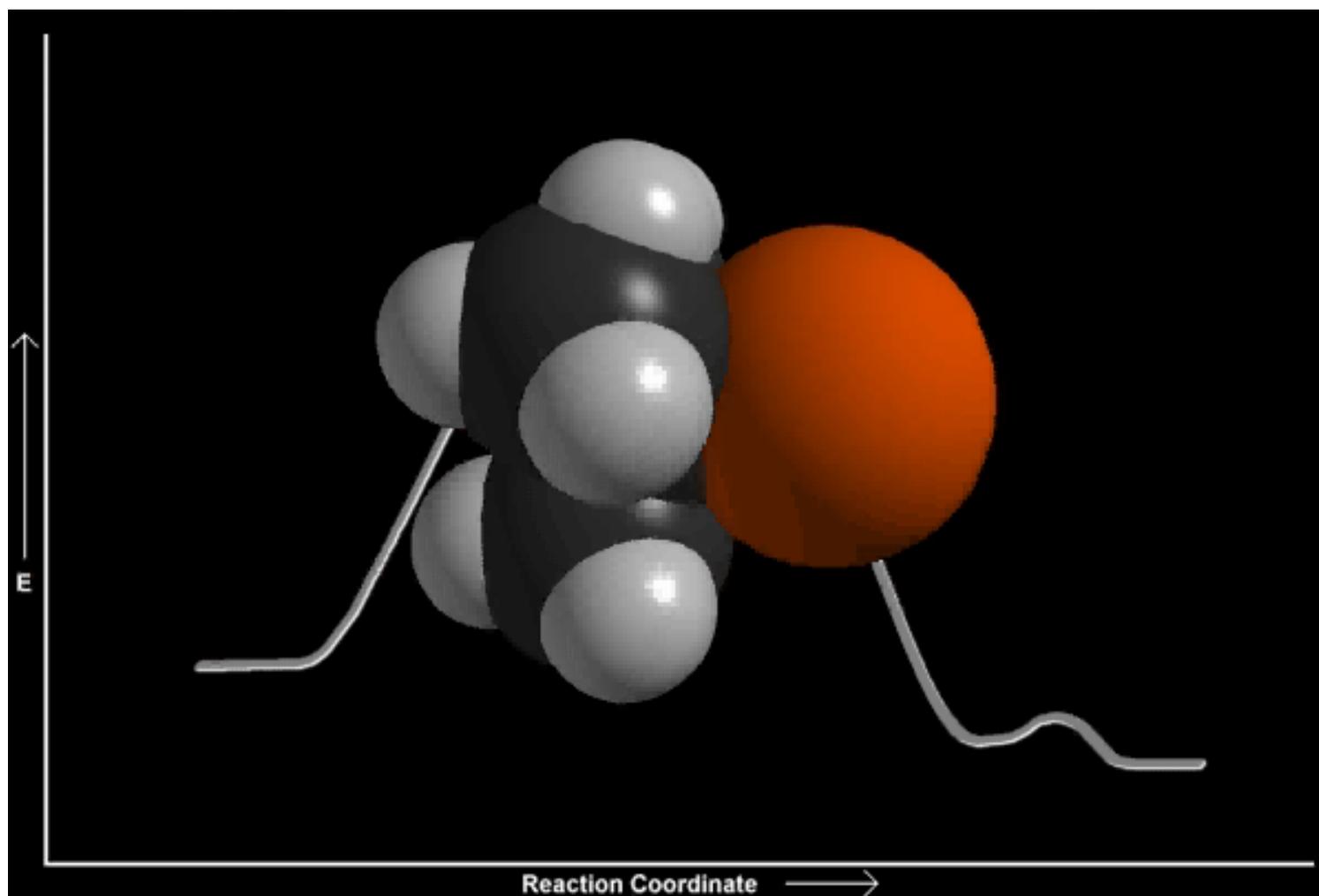
### b. Réaction multiétape ou complexe



# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

### b. Réaction multiétape ou complexe

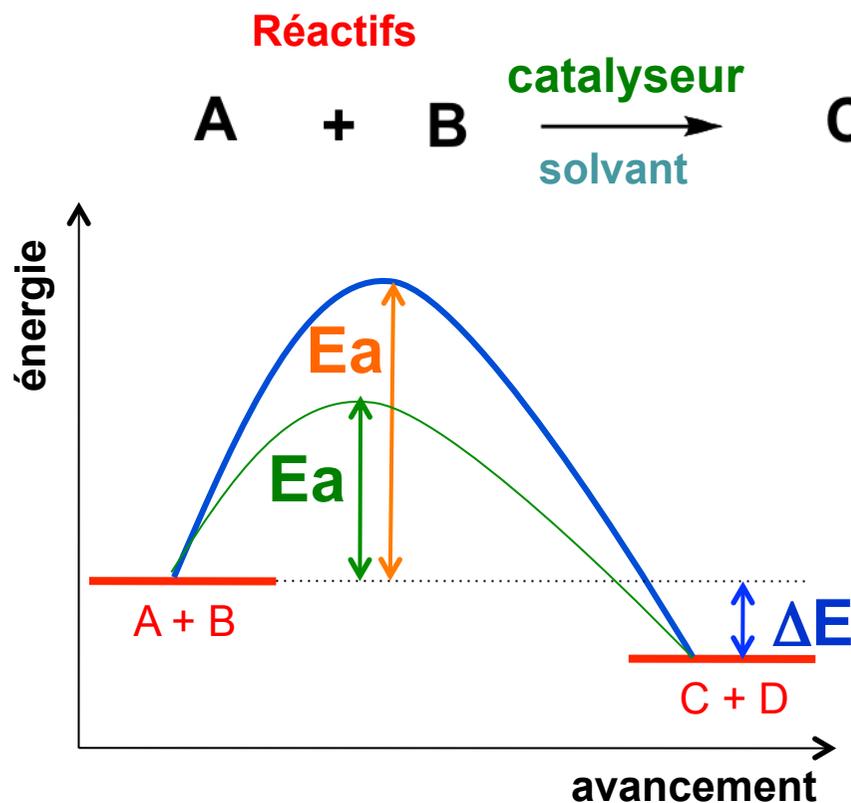


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 4. Profils de réaction

### c. Réaction catalysée

Un catalyseur est un corps qui, par sa présence dans un système capable d'évoluer chimiquement, accélère la transformation sans participer à son bilan et en général sans être modifier lui-même.



Par conséquent :

- il ne change pas la constante d'équilibre (pas d'impact sur  $\Delta E$ ),

- il diminue l'énergie d'activation  $E_a$  ( $E_a \rightarrow E_a$ ) et par conséquent le chemin réactionnel.

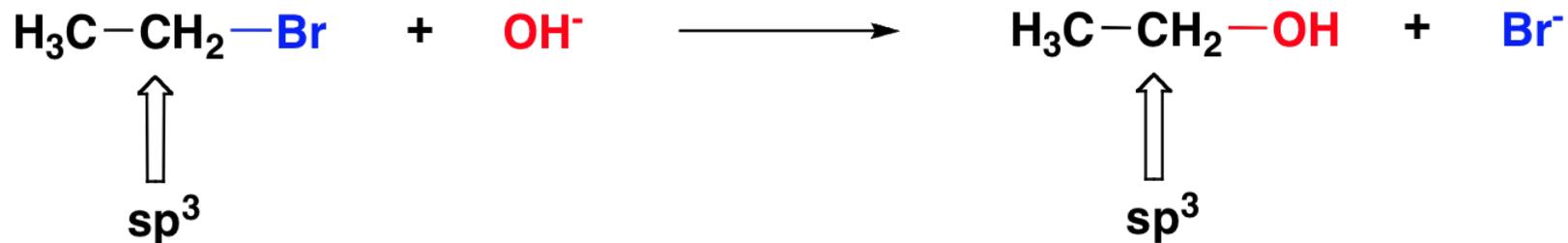
- Les **enzymes** sont des **catalyseurs** biochimiques

# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 5. Types de réaction

### Réaction de substitution

- Dans les **réactions de substitution** un atome ou groupe d'atomes est remplacé par un autre. Le degré de substitution du carbone reste inchangé

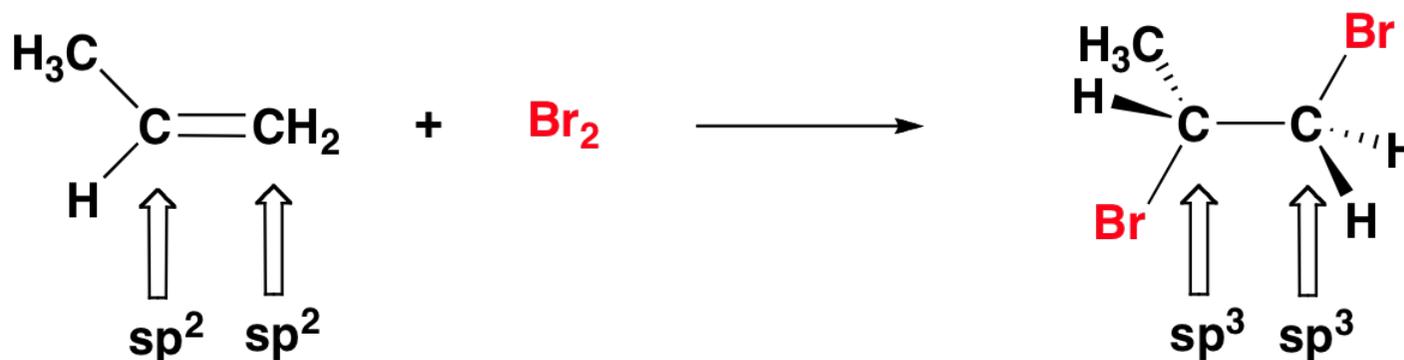


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 5. Types de réaction

### Réaction d'addition

- Les **réactions d'addition** impliquent un accroissement du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution du carbone s'accroît

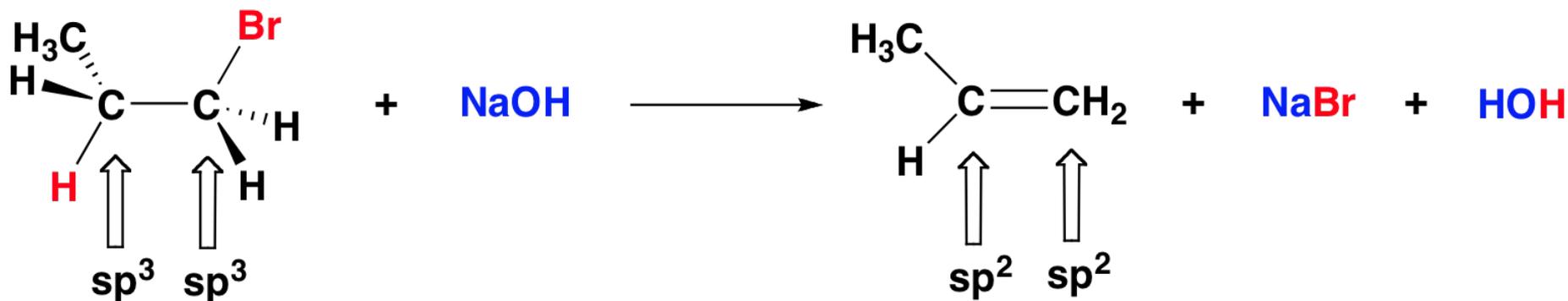


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 5. Types de réaction

### Réaction d'élimination

- Les **réactions d'élimination** impliquent une diminution du nombre de substituants liés à l'atome de carbone. Le degré de substitution du carbone décroît

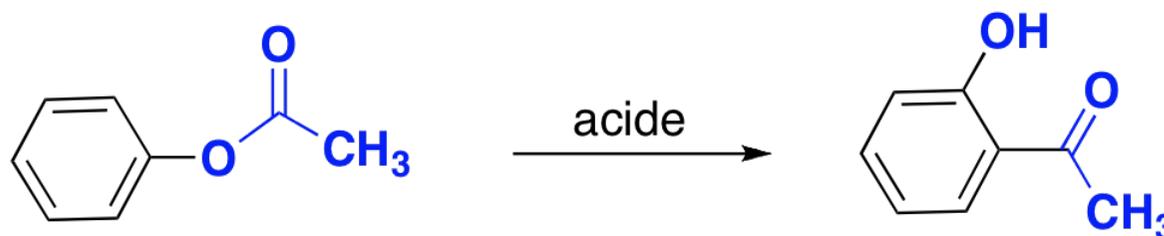


# Chapitre 1 : Description générale de la réaction chimique

## 5. Types de réaction

### Réaction de transposition (ou de réarrangement)

- Dans les **réactions de transposition**, il y a réarrangement du squelette carboné



Réaction de Fries

## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 1. Rappel : électronégativité

Apparition de charges partielles  $\delta(+)$ ,  $\delta(-)$ , dues à la différence d'électronégativité des 2 atomes liés :

$\delta(+)$  H --- F  $\delta(-)$

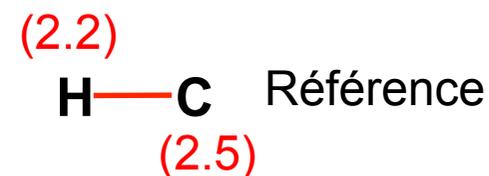
<b>H</b> 2,2							<b>He</b>
<b>Li</b> 1	<b>Be</b> 1,5	<b>B</b> 2	<b>C</b> 2,5	<b>N</b> 3	<b>O</b> 3,5	<b>F</b> 4	<b>Ne</b>
<b>Na</b> 0,9	<b>Mg</b> 1,3	<b>Al</b> 1,6	<b>Si</b> 1,9	<b>P</b> 2,2	<b>S</b> 2,6	<b>Cl</b> 3,2	<b>Ar</b>
<b>K</b> 0,8	<b>Ca</b> 1					<b>Br</b> 3	
						<b>I</b> 2,7	

## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

- Polarisation d'une liaison transmise à plusieurs liaisons voisines
- La polarisation est induite par un atome ou groupe d'atomes (substituant) exerçant un effet inductif

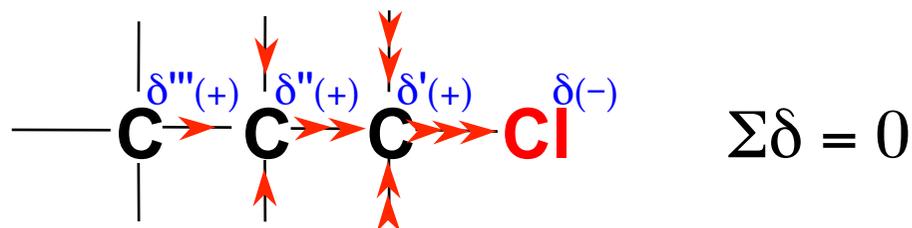
**Effet inductif -I (attracteur d'électrons)**

**Effet inductif +I (donneur d'électrons)**



### a. Effet inductif -I

Effet électrostatique induit par un substituant (atome ou groupe d'atomes) plus électronégatif que le C (2.5) et qui se propage, avec amortissement, sur 3 à 5 liaisons



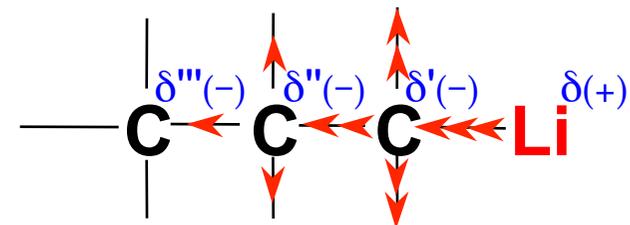
## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 2. Effet inductif **-I** de quelques substituants

$\text{---C}^{\text{(4)}}\text{---F}$	$\text{---C}^{\text{(3,2)}}\text{---Cl}$	$\text{---C}^{\text{(3)}}\text{---Br}$	$\text{---C}^{\text{(2,7)}}\text{---I}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---CXH}_2$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---CX}_2\text{H}$
$\text{---C}^{\text{---}}\text{---CX}_3$	$\text{---C}^{\text{(3,5)}}\text{---OH}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---OR}$	$\text{---C}^{\text{(3)}}\text{---NH}_2$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---NHR}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---NR}_2$
$\text{---C}^{\text{(2,6)}}\text{---SH}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---SR}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---CO}_2\text{H}$	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{---C} \\ \diagup \\ \text{---} \end{array} \text{---C=N---R}$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---C}\equiv\text{N}$	$\begin{array}{c} \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---R}$
$\text{---C}^{\text{---}}\text{---N}^+\text{O}^-$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---C}^+$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---O}^+$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---S}^+$	$\text{---C}^{\text{---}}\text{---N}^+$	$\begin{array}{c} \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C} \end{array}$

## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 2. Effet inductif **+I**



Si le substituent est électro donneur (< **2.2**), il développe, une charge partielle positive et il exerce un effet inductif **+I**

<b>Anions:</b>				
<b>Métaux:</b>				
<b>Non metals:</b>				
<b>Alkyles</b>				

## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 2. Effets inductifs **+I** et **-I**

groupes à effet **-I** (électro-attracteur) :

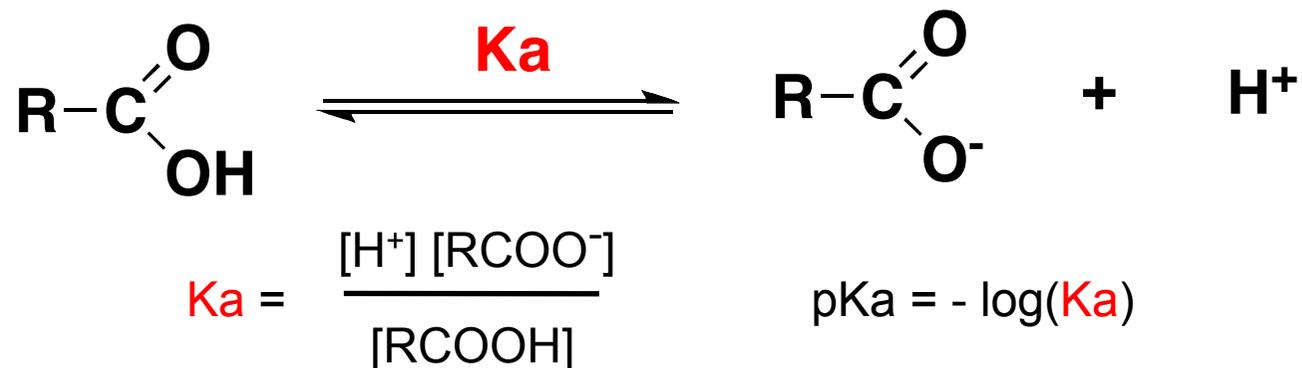


groupes à effet **+I** (électro-donneur) :



## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 3. Conséquences de l'effet inductif

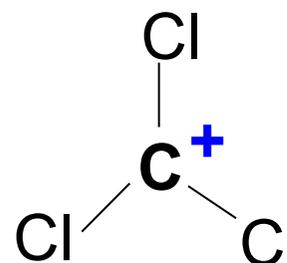
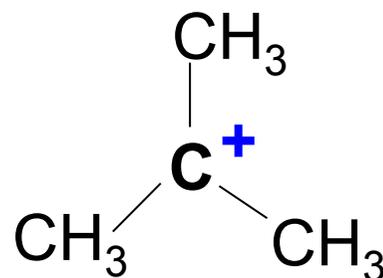
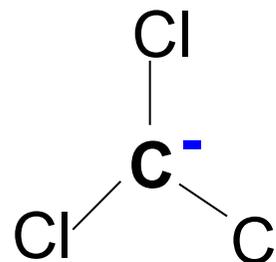
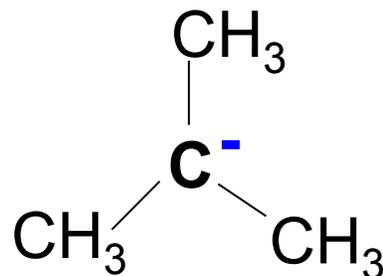


Un effet **-I** augmente l'acidité, un effet **+I** diminue l'acidité



## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

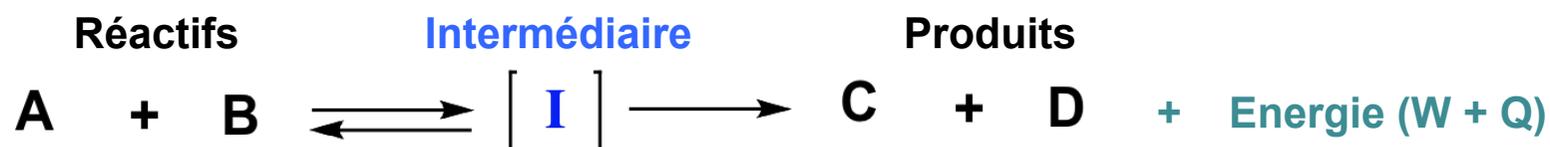
### 3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge



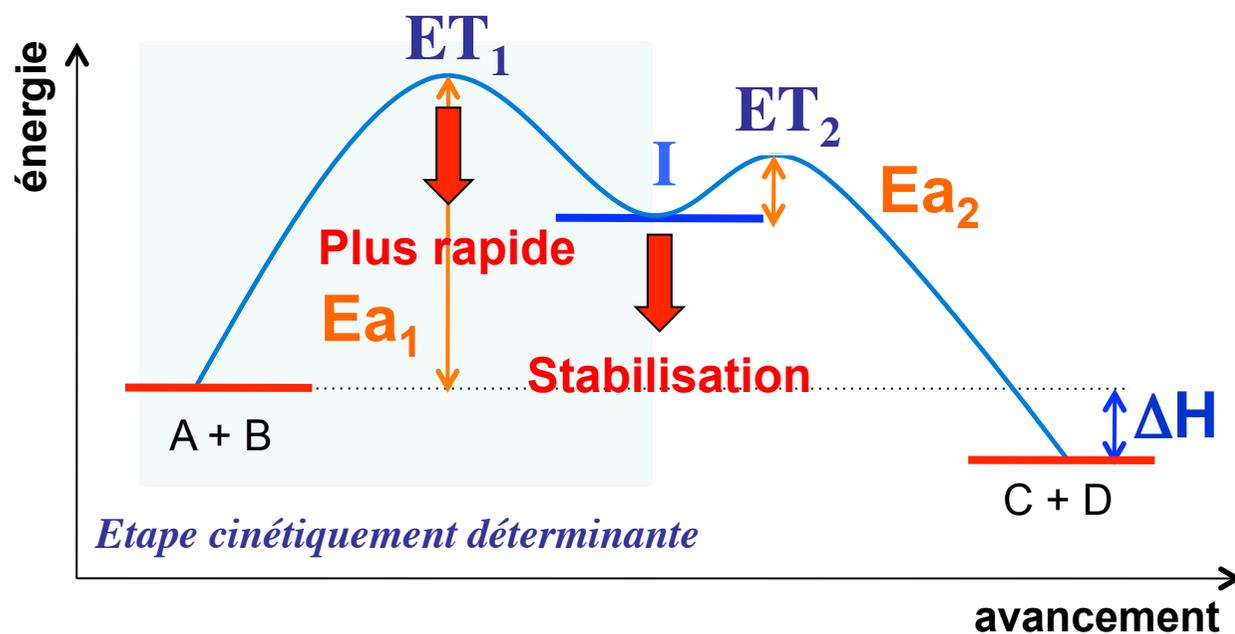
## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge

#### Réaction multiétape ou complexe



### Postulat de Hammond



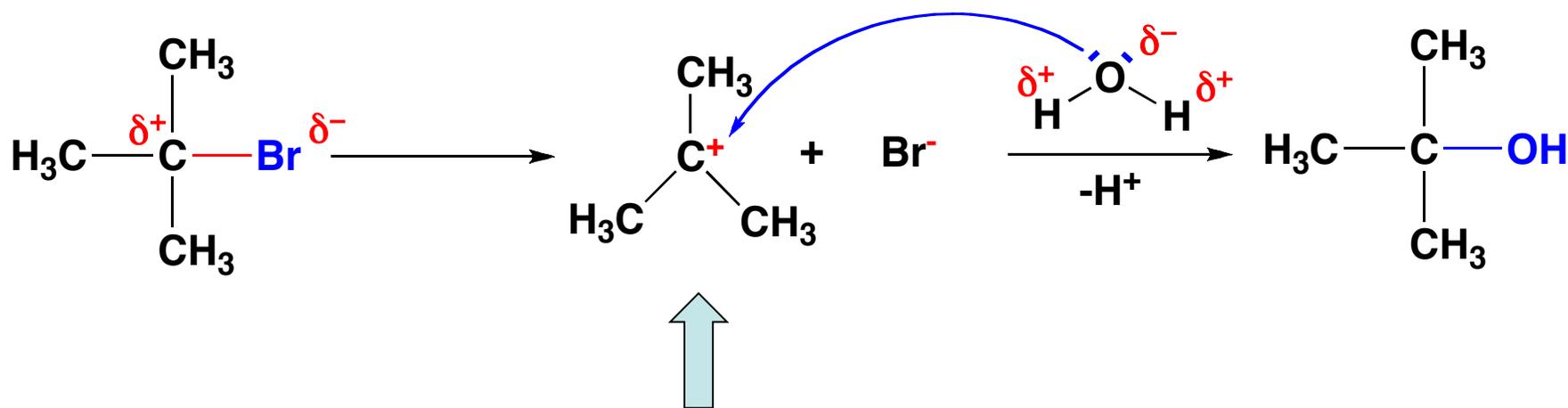
➤ L'intermédiaire réactionnel **I** est une espèce à courte durée de vie qui n'est généralement pas isolée.

➤ - **I** est très sensible à son environnement électronique (effet I et M)

## Chapitre 2 : effets inductifs (+I / -I)

### 3. Conséquences de l'effet I sur la stabilisation d'une charge

#### Exemple de la substitution nucléophile : SN1



Stabilisation du carbocation par 3 effets **+ I** des méthyles

## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

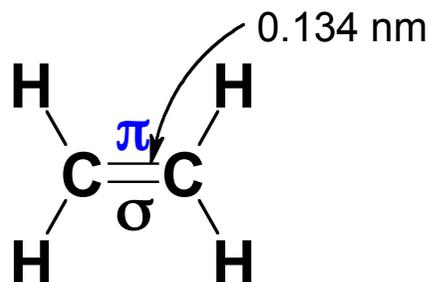
Il existe dans certains cas un effet stabilisant beaucoup **plus fort** que l'effet inductif : **l'effet mésomère\***

\*Sauf dans le cas des **halogènes**

## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

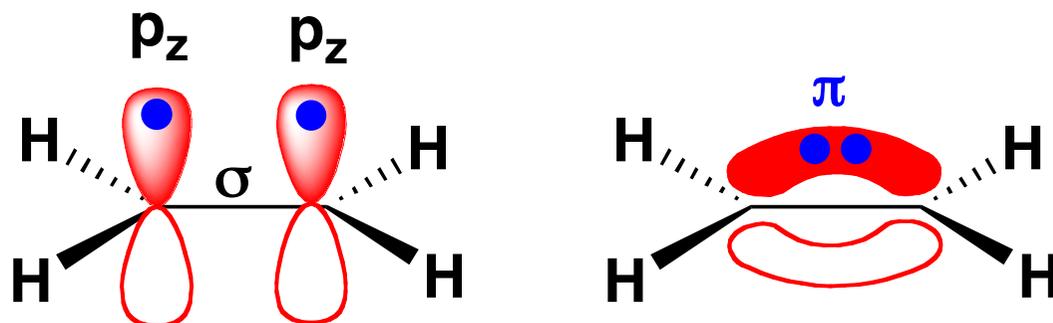
### 1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

#### a. Ethylène



Formule de LEWIS

Carbones hybridés  $sp^2$



C-C : 350 kJ/mol

C=C : 610 kJ/mol

Liaisons  $\sigma$  formées par fusion axiale :  $sp^2 + sp^2$  (C-C) ou  $sp^2 + s$  (C-H)

Liaison  $\pi$  formée par fusion latérale des orbitales  $p_z$  non hybridées

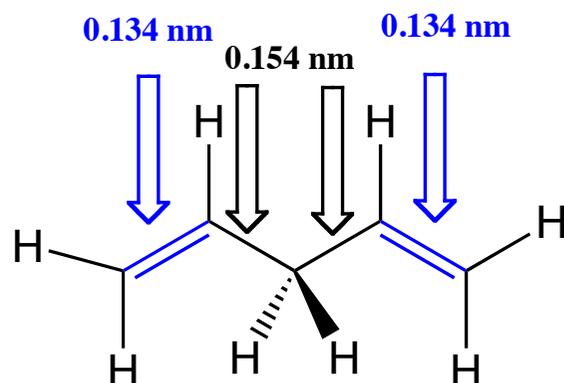
La règle du recouvrement maximum (stabilisation maximum) nécessite que les orbitales  $p_z$  soient parallèles

- le squelette  $\sigma$  est plan et rigide
- diastéréoisomérisation Z/E

## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

### 1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

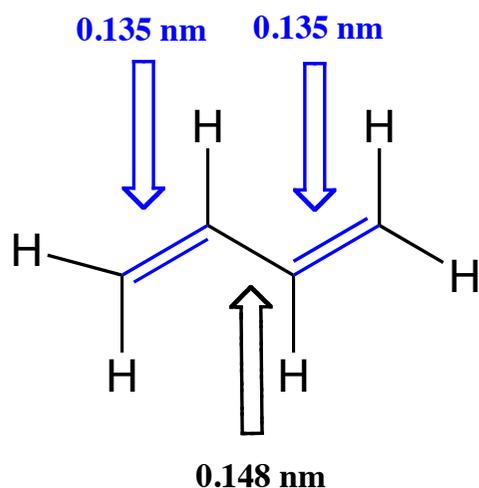
#### b. Diènes



#### Penta-1,4-diène

Les liaisons doubles et simples ne sont pas alternées

⇒ Les  $\text{C}=\text{C}$  sont **indépendantes**



#### Buta-1,3-diène

Les liaisons doubles et simples sont alternées

⇒ Les  $\text{C}=\text{C}$  sont **"conjuguées"**

#### Conclusion

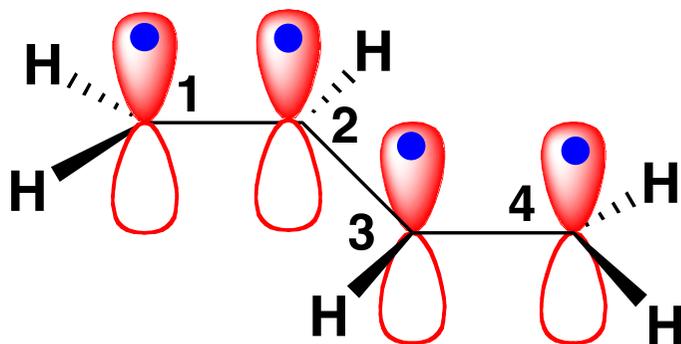
⇒ La représentation de LEWIS est insuffisante

⇒ **Mésomérie**

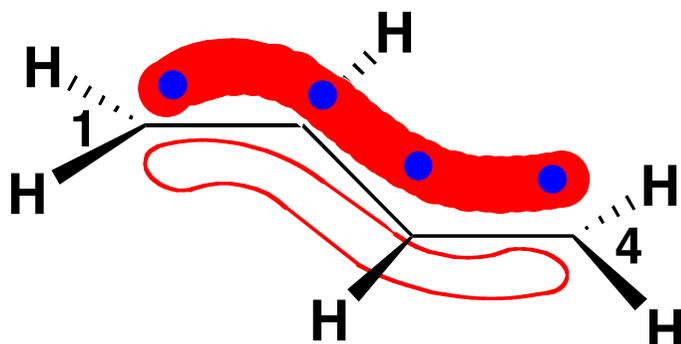
## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

### 1. Répartition électronique dans les systèmes insaturés

#### c. Buta-1,3-diène



Orbitales moléculaires  $\pi$  délocalisées  
(conjugaison)



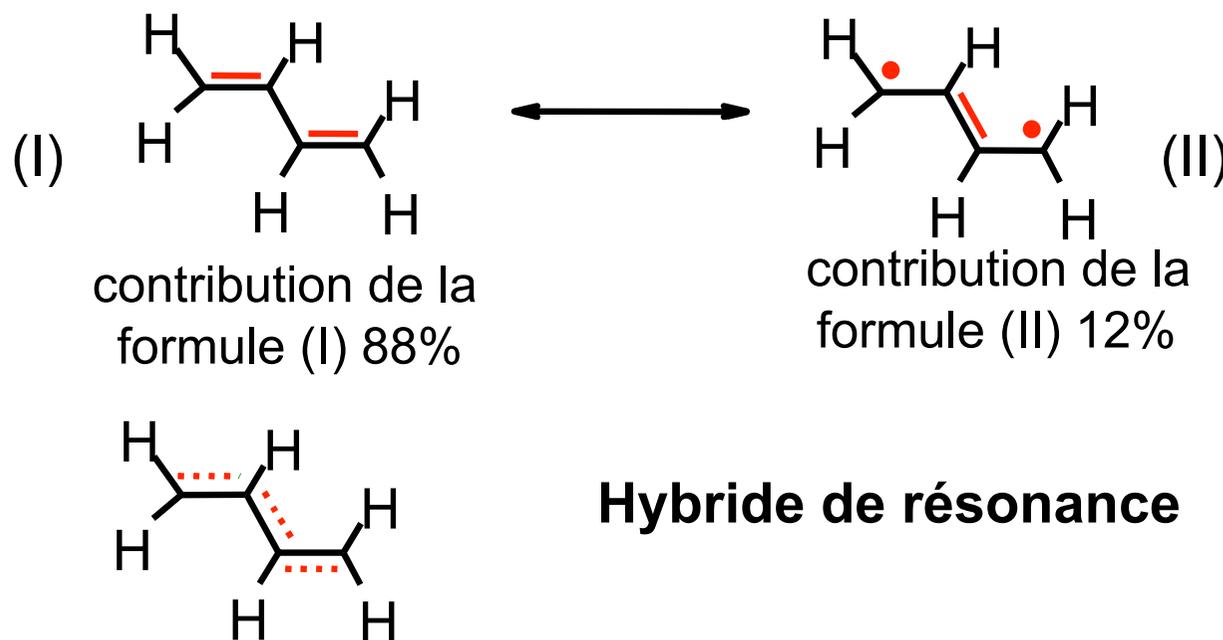
#### Conséquences :

- le diène est plus stable
- le squelette  $\sigma$  est plan et rigide car les axes des orbitales  $p_z$  sont parallèles (recouvrement maximum)

## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

### 2. Méthode de la mésomérie

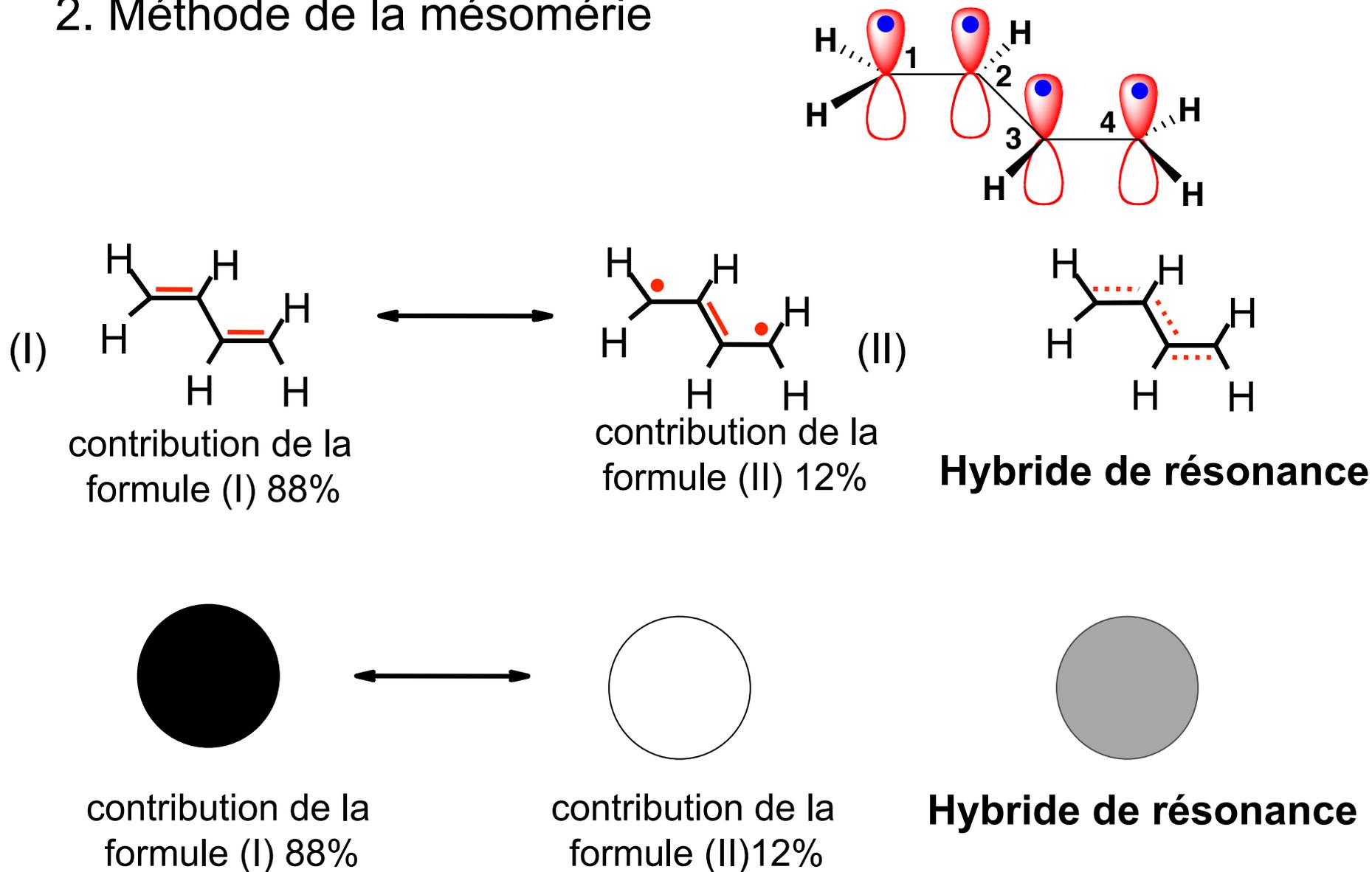
- On décrit un composé conjugué par une série de formules limites (type Lewis) où l'on fait apparaître explicitement les électrons  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $n$ .
- Chaque formule limite a un certain poids dans la description de la formule réelle, représentée par **l'hybride de résonance**



La formule réelle décrite par **l'hybride de résonance** est plus stable que la formule limite (I) de **14.6 kJ/mol**, ce qui est dû à la conjugaison

## Chapitre 3 : effets mésomères (+M / -M)

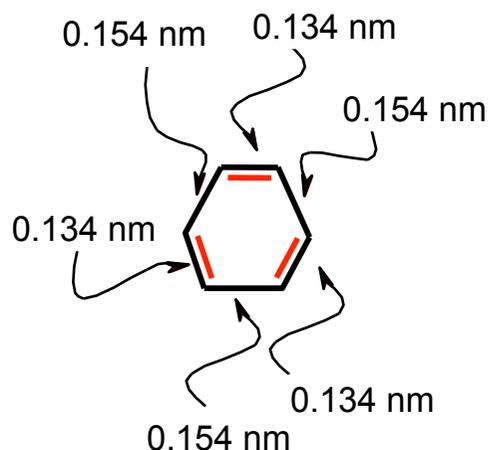
### 2. Méthode de la mésomérie



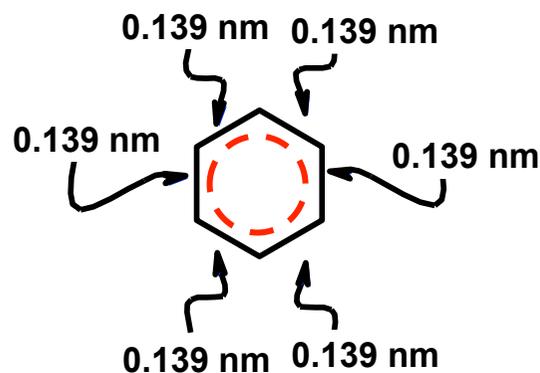
## Chapitre 3 : effets mésomères

### 3. Aromaticité

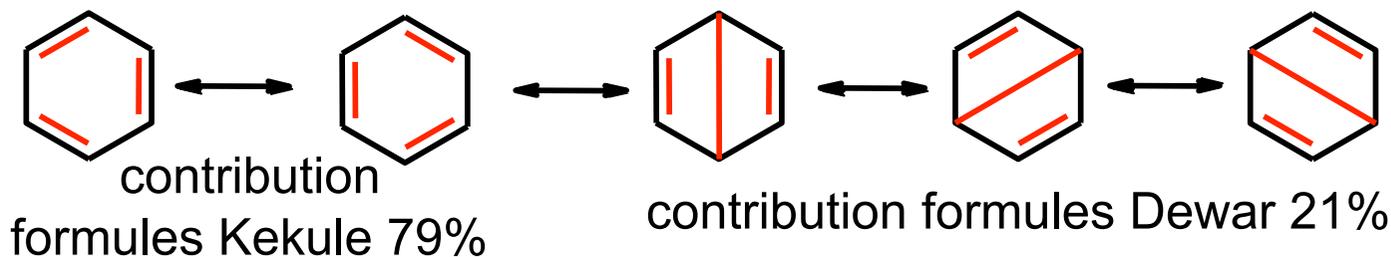
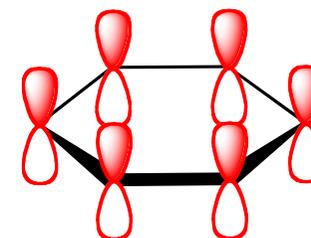
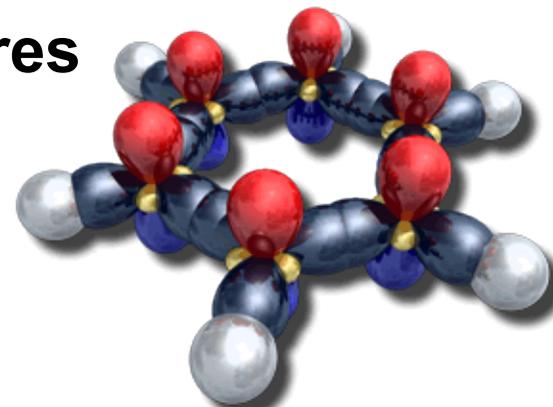
#### a. benzène



Structure hypothétique



Structure réelle



En plus de l'énergie de stabilisation due à la conjugaison de trois doubles liaisons (**30 kJ/mol**), le benzène bénéficie de la stabilisation due à l'aromaticité : **122 kJ/mol**.

L'énergie de conjugaison totale du benzène est donc : **152 kJ/mol**

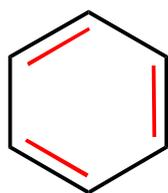
## Chapitre 3 : effets mésomères

### 3. Aromaticité

#### b. généralisation

Pour qu'un système soit aromatique, il faut :

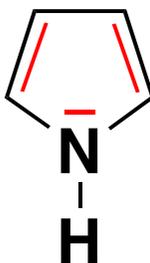
- qu'il soit cyclique, plan, avec conjugaison cyclique
- que chaque atome du cycle soit un centre  $\pi$  (plan, hybridé  $sp^2$ , avec une orbitale  $p_z$  perpendiculaire)
- qu'il ait un nombre d'électrons  $\pi$  ou  $n$  conjugués répondant à la **règle de Hückel** :  $N = 4n + 2$  ( $n$  : nombre entier = 0, 1, 2, ...)



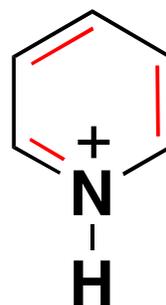
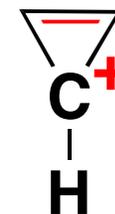
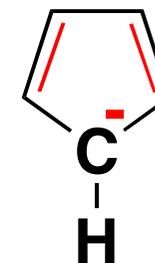
Benzène



Pyridine



Pyrrole

Ion  
PyridiniumCation  
cyclopropényleAnion  
cyclo-  
pentadiène

## Chapitre 3 : effets mésomères

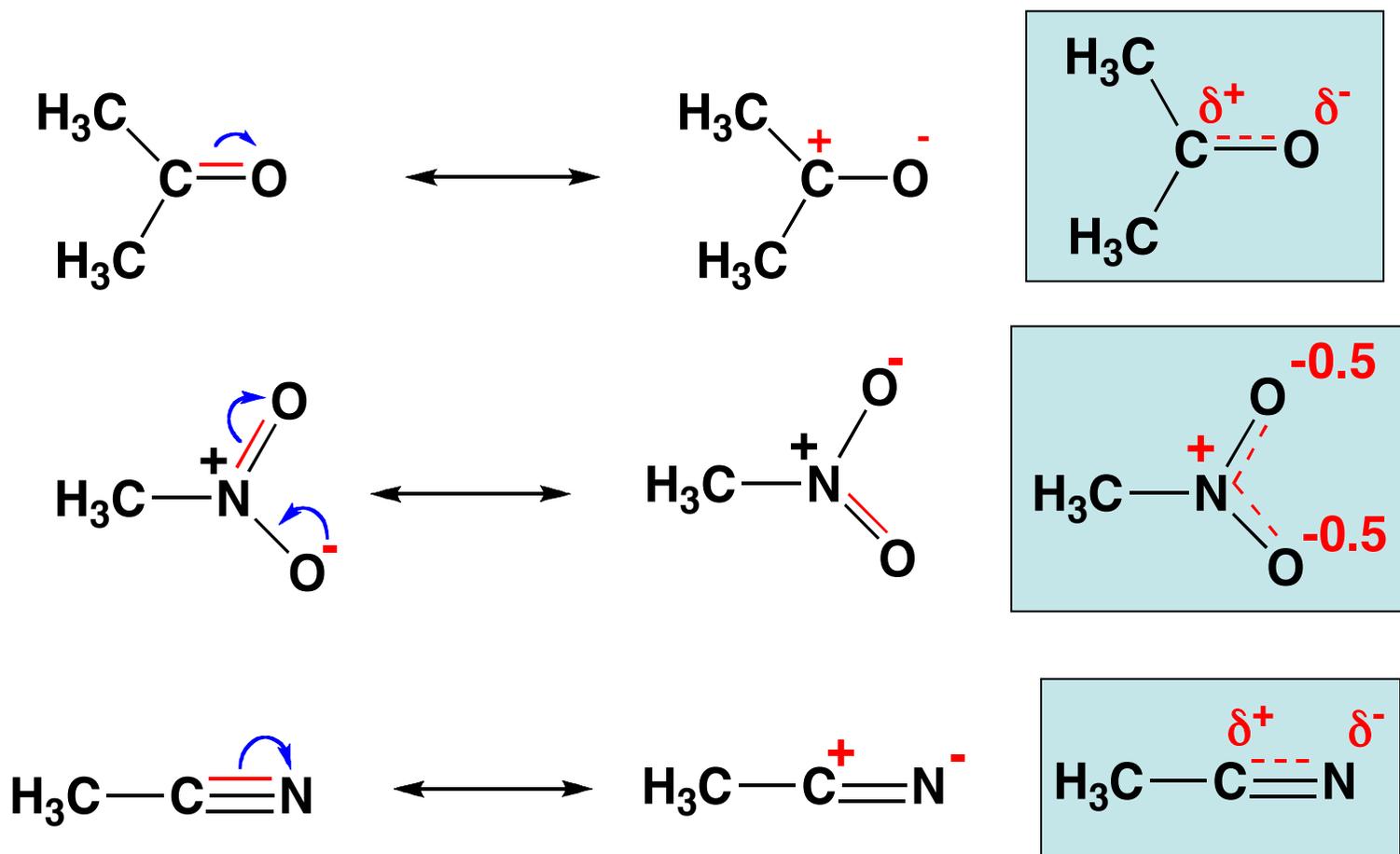
### 4. Formules limites

1. Le squelette  $\sigma$  est conservé, (il doit être plan pour que la conjugaison soit maximale).
2. On déplace les électrons  $\pi$  et n (à caractère  $\pi$ ). Si leur nombre est pair : on les déplace par paires. Si leur nombre est impair (radicaux) : on les déplace un par un. (  et  ).
3. La **règle de l'octet** doit toujours être respectée pour les éléments de la 2<sup>ème</sup> période et le plus souvent pour ceux de la 3<sup>ème</sup>, lorsqu'ils sont liés au carbone.
4. On conserve l'appariement des électrons.
5. Le système est d'autant plus stabilisé que l'on peut écrire davantage de formules limites significatives de même énergie ou d'énergie proche.
6. La formule limite entièrement covalente (de LEWIS) a plus de poids que les formules limites ioniques.
7. Parmi les formules limites ioniques, celle qui présente la plus grande séparation de charges contribue le plus.
8. Le poids d'une F. L. ionique est supérieur si les charges portées par les atomes sont en accord avec leur électronégativité.
9. L'énergie de conjugaison est la plus grande lorsque toutes les F. L. d'une molécule ou d'un ion sont équivalentes.
10. Les F. L. comportant plus de 2 charges formelles sont négligeables et ce, d'autant plus que les charges sont proches

## Chapitre 3 : effets mésomères

### 4. Formules limites

#### a. Systèmes simples : hétéroatomes multiples liés



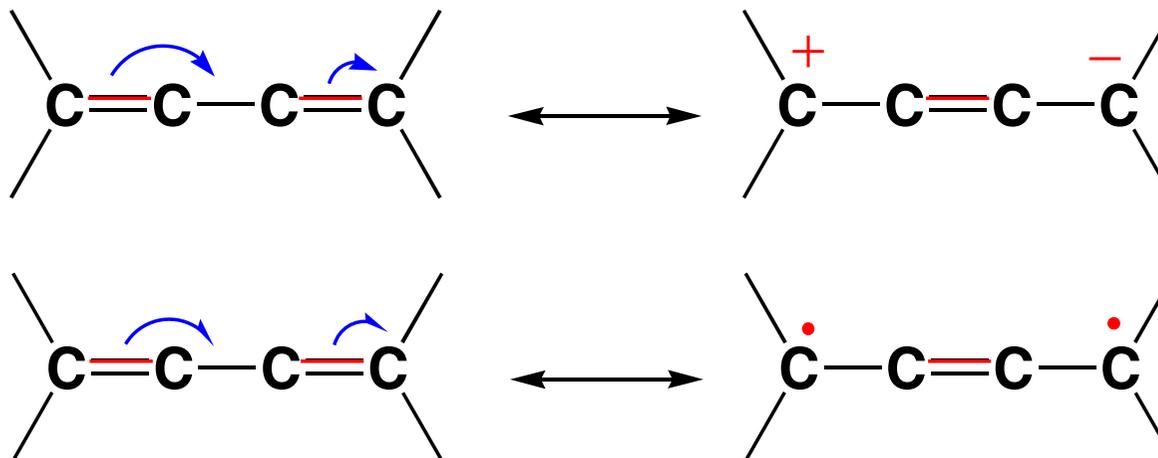
Hybrides de résonance

# Chapitre 3 : effets mésomères

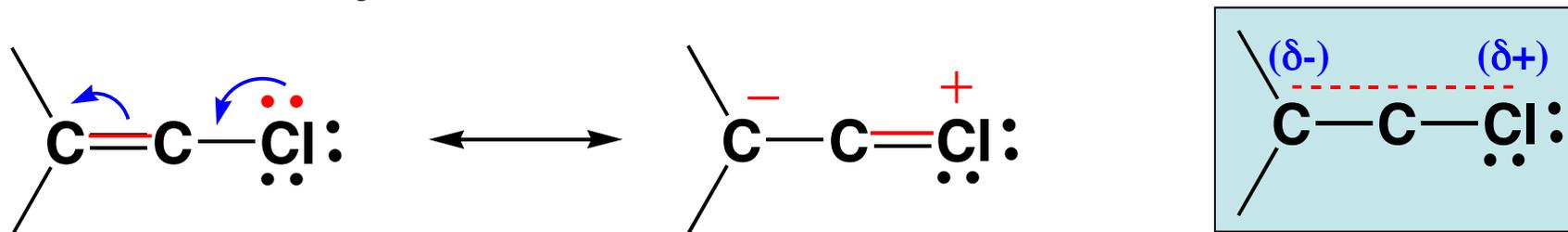
## 4. Formules limites

### b. Systèmes conjugués

#### 1-Systèmes $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$



#### 2-Systèmes $\pi$ - $\sigma$ -n

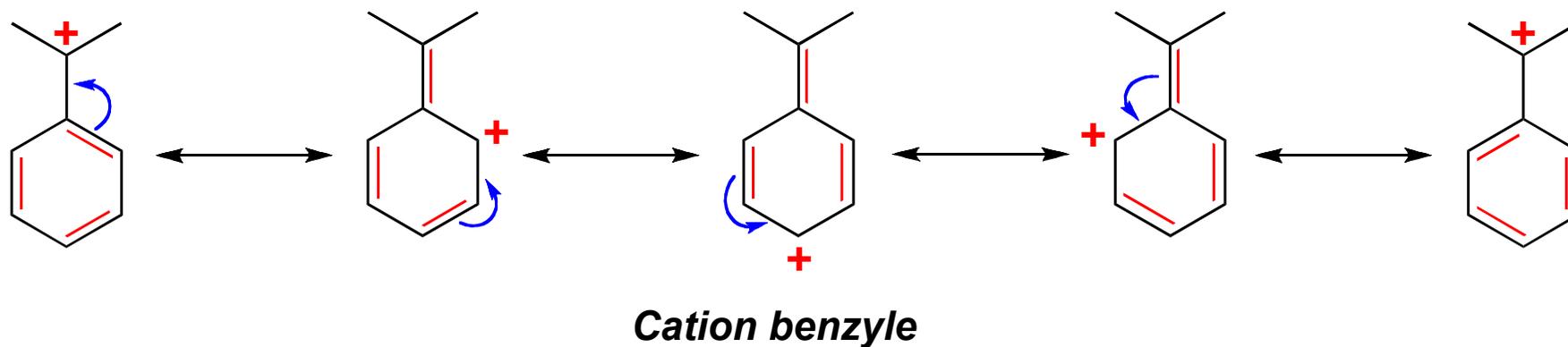
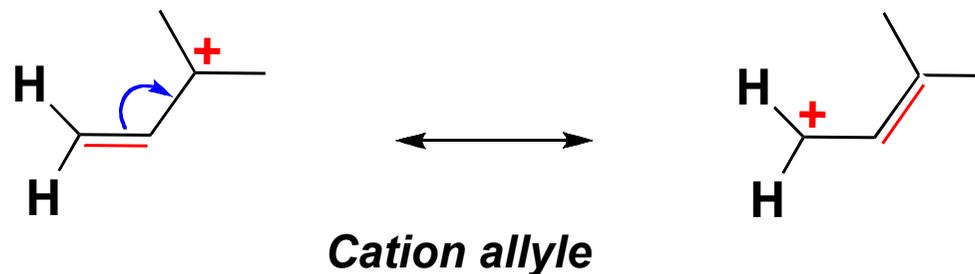


# Chapitre 3 : effets mésomères

## 4. Formules limites

### b. Systèmes conjugués

#### 3-Systèmes $\pi$ - $\sigma$ -lacune électronique

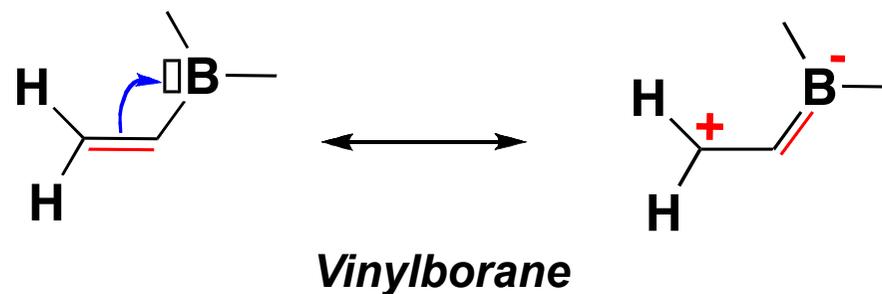


# Chapitre 3 : effets mésomères

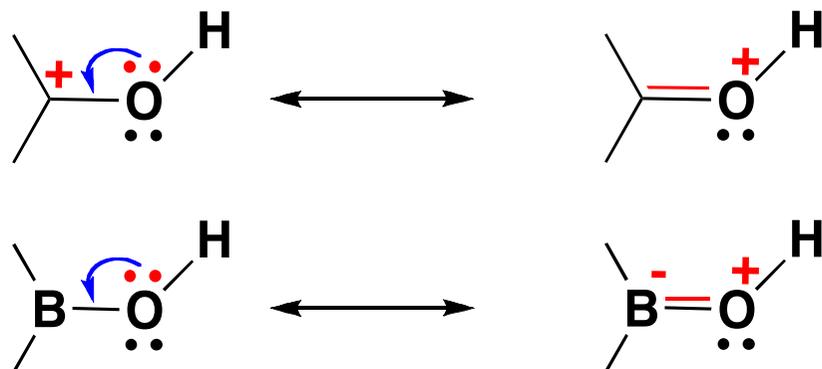
## 4. Formules limites

### b. Systèmes conjugués

#### 3-Systèmes $\pi$ - $\sigma$ -lacune électronique



#### 4-Systèmes n- $\sigma$ -lacune électronique

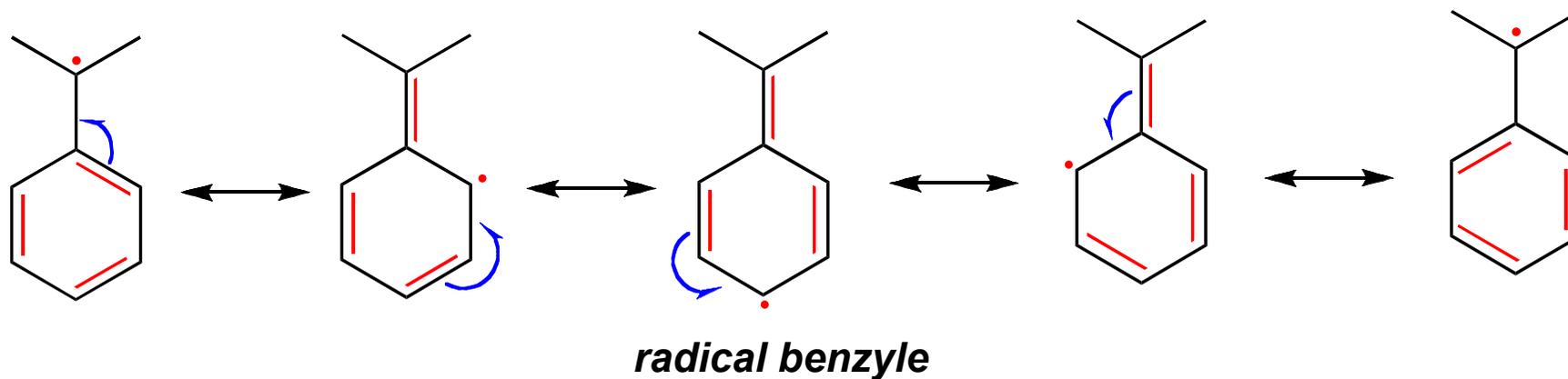
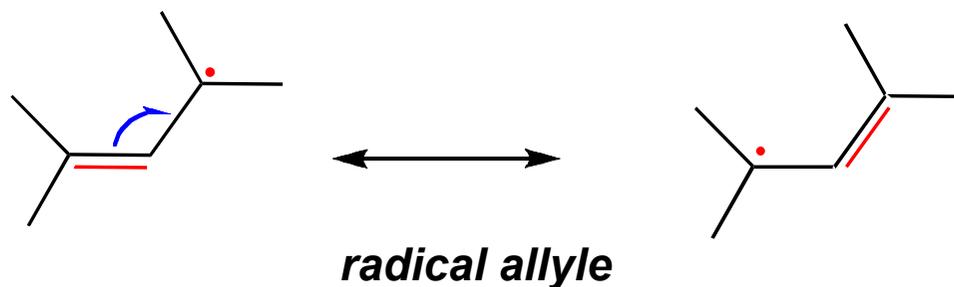


# Chapitre 3 : effets mésomères

## 4. Formules limites

### b. Systèmes conjugués

#### 3-Systèmes $\pi$ - $\sigma$ -électron impair



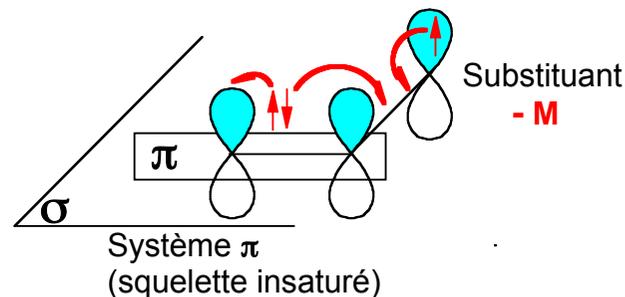
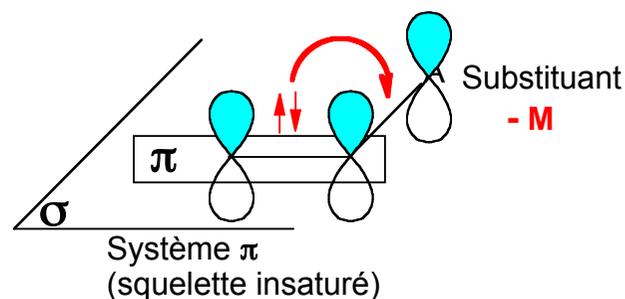
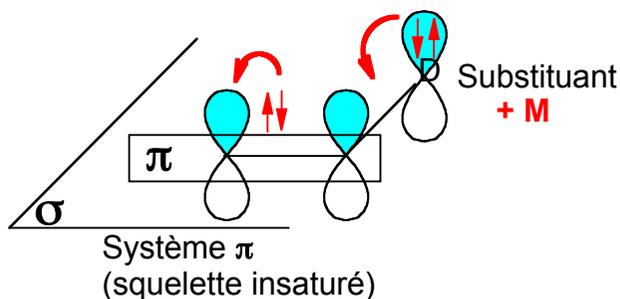
## Chapitre 3 : effets mésomères

### 5. Substituants à effet mésomère

#### a. Définition

Un substituant à effet mésomère accroît le nombre de centres  $\pi$  d'un système conjugué : il étend la conjugaison

- Substituants à effet Mésomère **+M** :  $\Rightarrow$  **Donneurs** d'électrons  $\pi$  ou  $n$
- Substituants à effet Mésomère **-M** :  $\Rightarrow$  **Accepteurs** d'électrons  $\pi$  ou  $n$

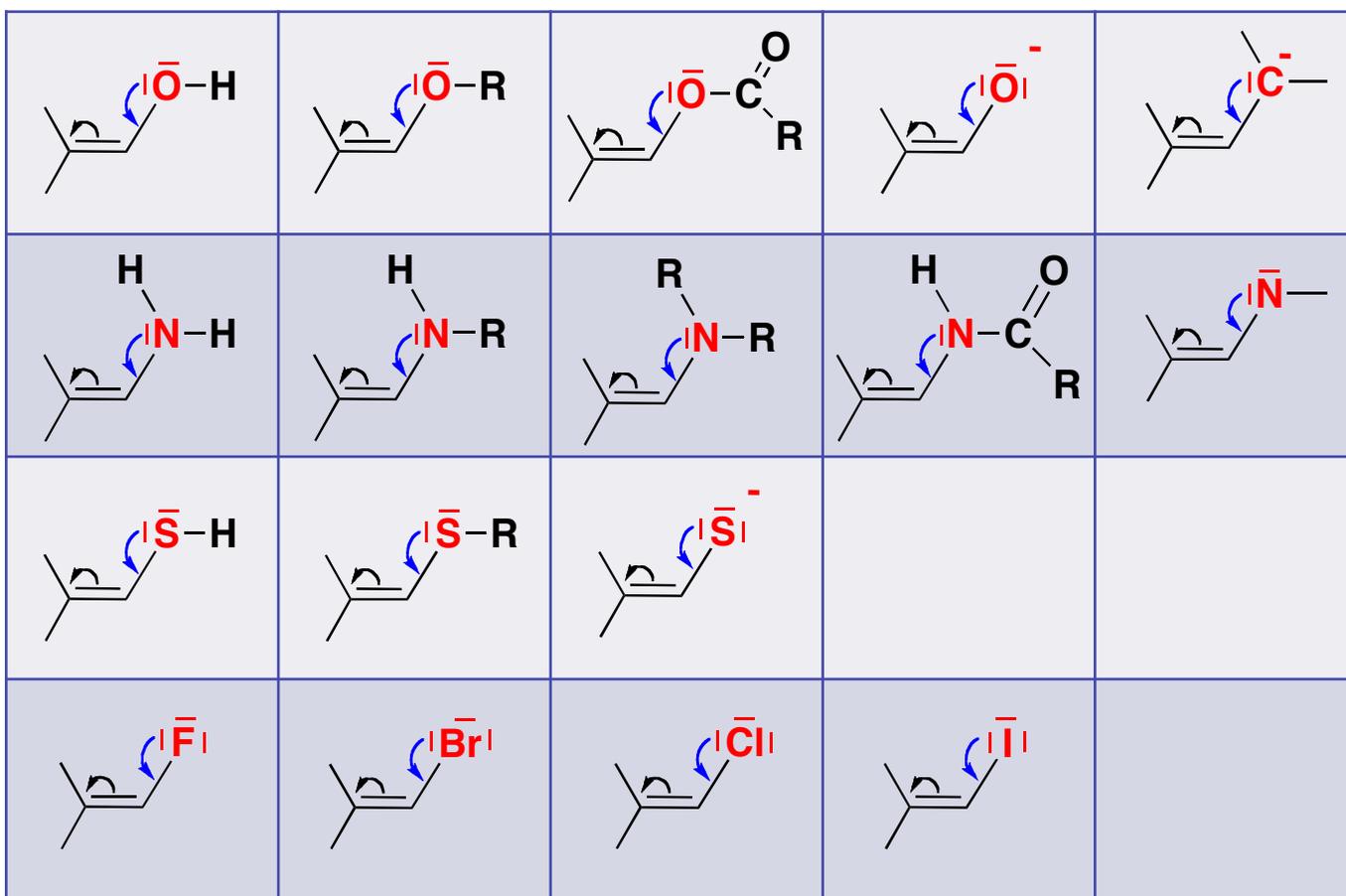


# Chapitre 3 : effets mésomères

## 5. Substituants à effet mésomère

### b. Substituants à effet mésomère **+M**

#### Hétéroatomes et anions simplement liés

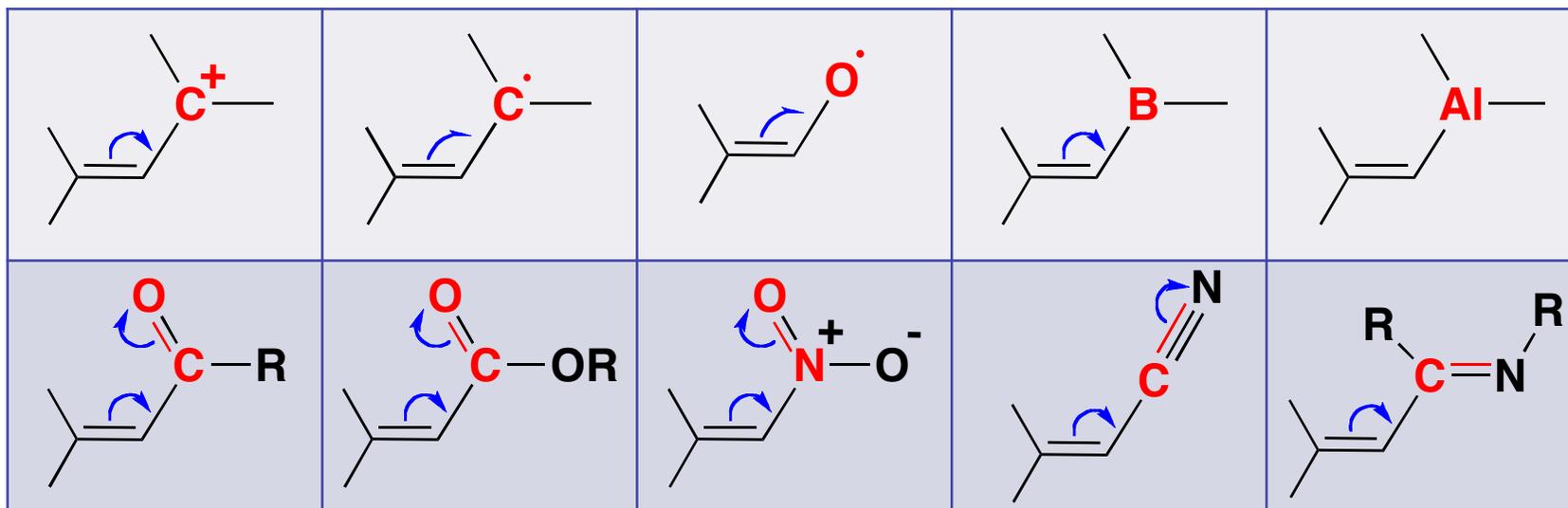


# Chapitre 3 : effets mésomères

## 5. Substituants à effet mésomère

### c. Substituants à effet mésomère **-M**

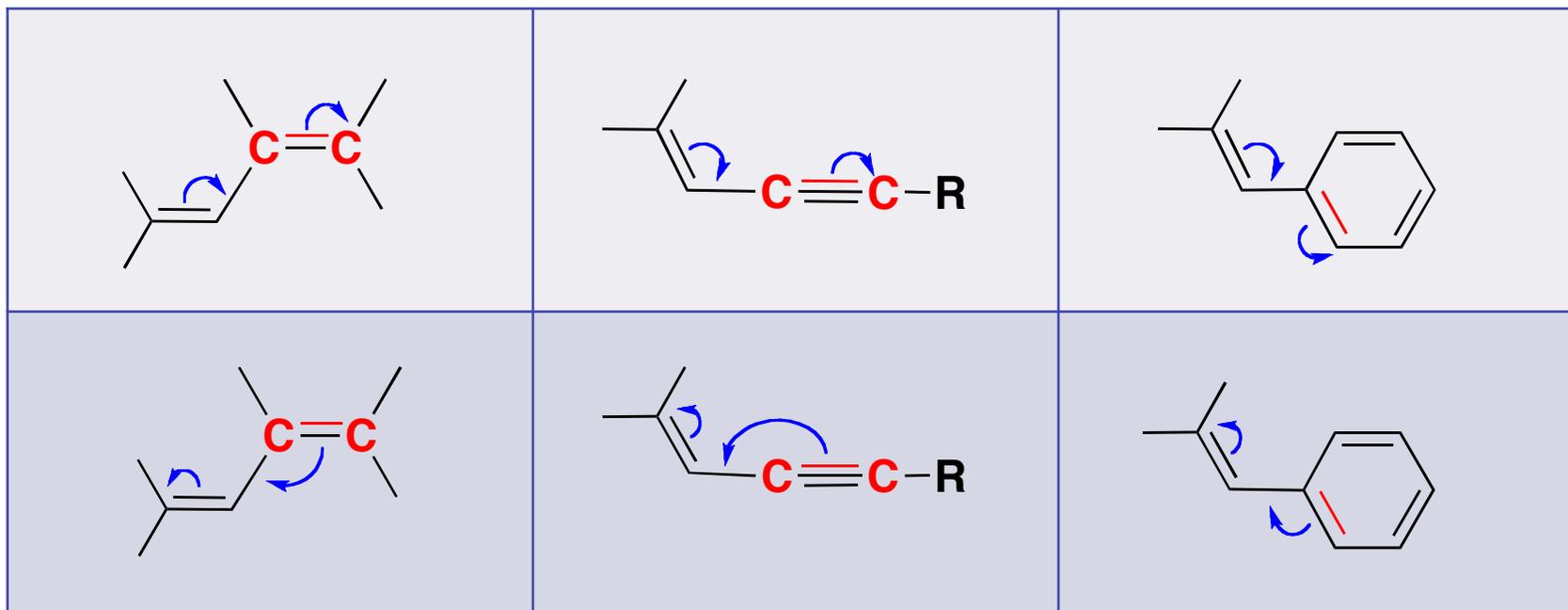
Cations, radicaux et hétéroatomes multiples liés



# Chapitre 3 : effets mésomères

## 5. Substituants à effet mésomère

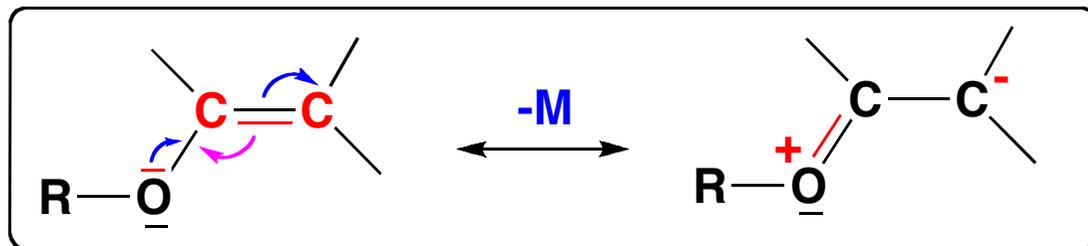
d. Substituants indifférents à effets mésomères **+M** ou **-M**



# Chapitre 3 : effets mésomères

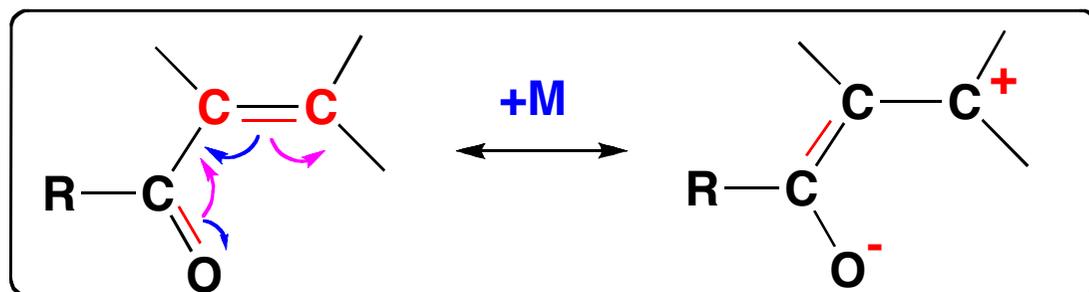
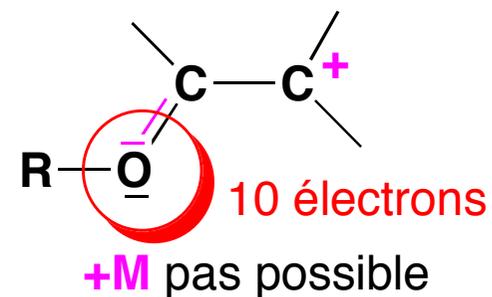
## 5. Substituants à effet mésomère

### c. Substituants indifférents

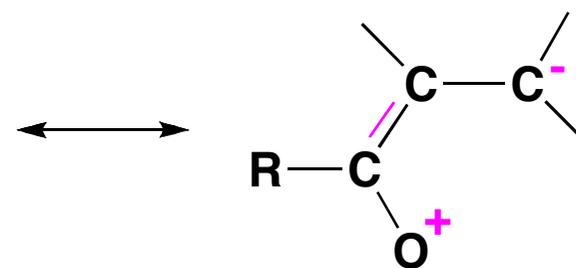


Polarisation contraire à la plus grande électronégativité de O  
(pas le choix)

La double liaison est-elle  
**+M** ou **-M** ?



polarisation en accord avec les électronégativités de C et O



**-M** possible mais  
moins important

## Chapitre 4 : effets électroniques ( I et M)

Les propriétés physiques et chimiques des molécules réelles dépendent en fait de la résultante des 2 effets électroniques

➤ Substituants à effet I et M de même signe :  $\Rightarrow$  ils s'ajoutent

+ I, + M :  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{NR}^-$ ,  $-\text{CR}_2^-$

- I, - M :  $-\text{CO-R}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CR}_2^+$ ,  $-\text{CH=N-R}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{SO-R}$ ,  $-\text{O}^\cdot$

➤ Substituants à effet - I et + M en compétition :

$-\text{NR}_2$ ,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{X}$  (R = H, Me ; X = F, Cl, Br, I)

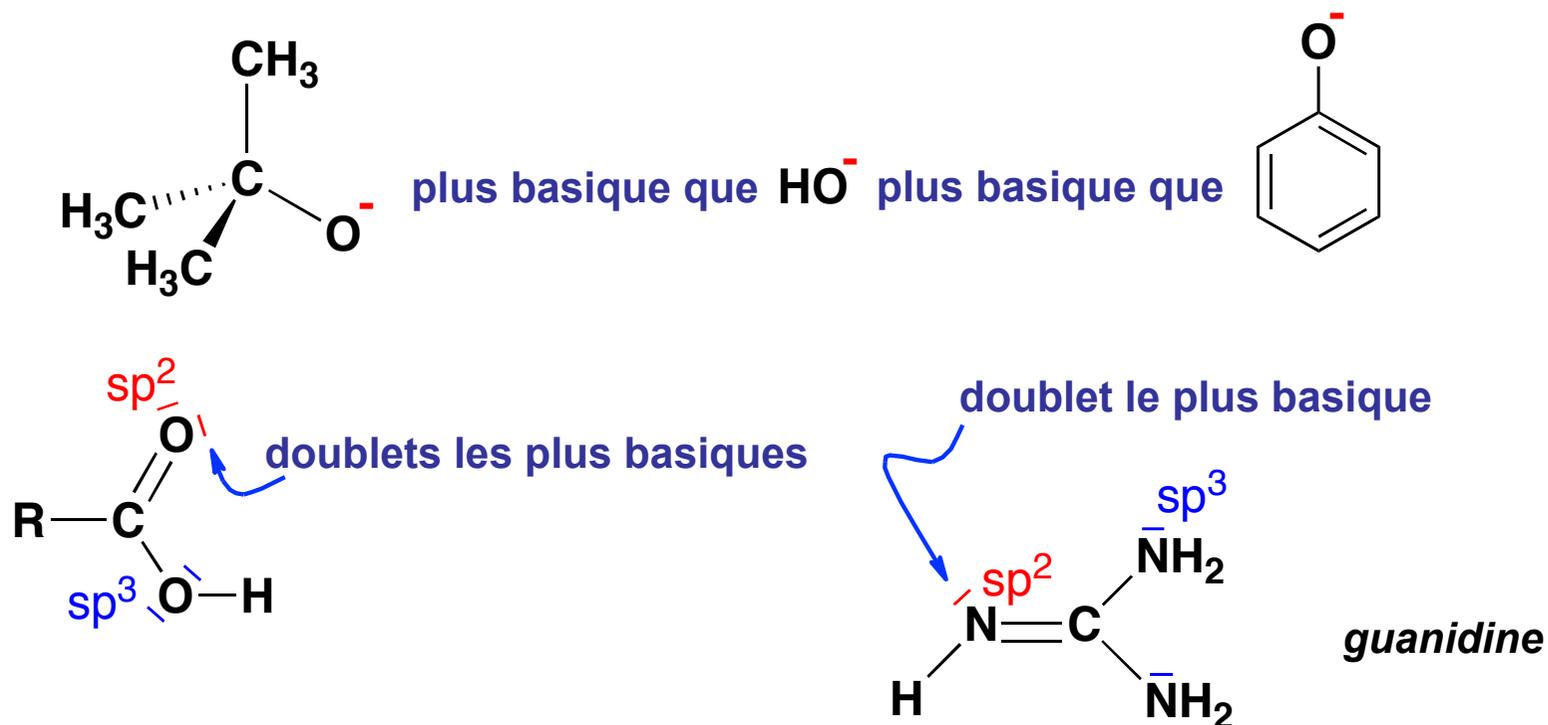
En général : + M > - I sauf pour les halogènes - I > + M



## Chapitre 4 : effets électroniques ( I et M)

### 1. Propriétés acido-basiques

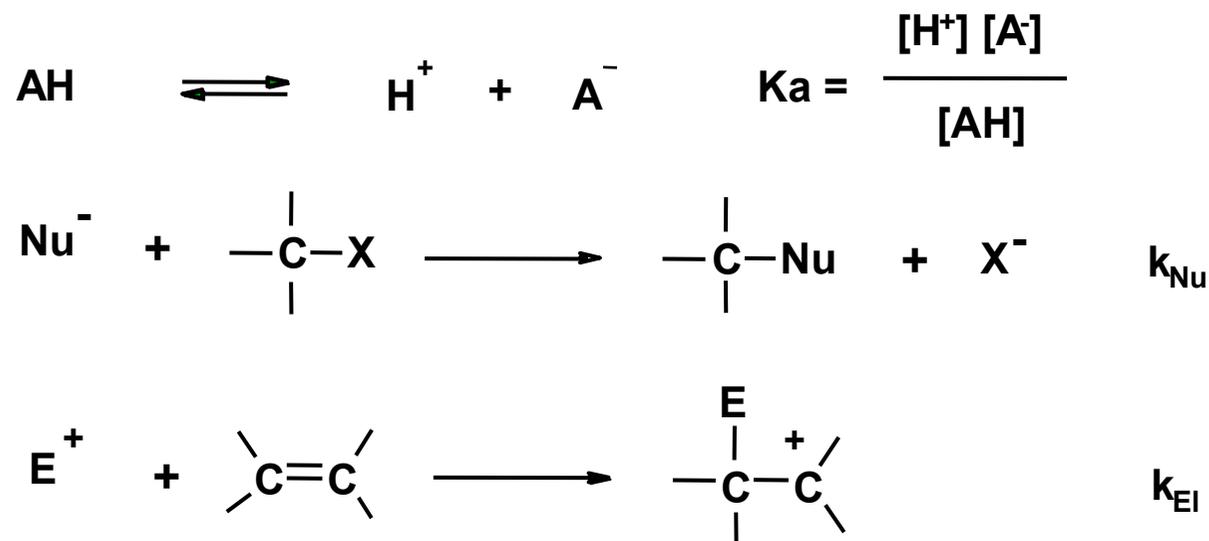
- La force relative des acides et des bases peut être appréhendée par les effets inductifs et mésomères.
- Plus la charge négative est localisée, plus la base est forte et inversement
- Plus la vacance positive est localisée, plus l'acide est fort et inversement



## Chapitre 4 : effets électroniques ( I et M)

### 2. Réactifs électrophiles et nucléophiles

Force des réactifs électrophiles et nucléophiles



- Il y a parallélisme entre pouvoir électrophile (nucléophile) et acidité (basicité)
- Un nucléophile est d'autant plus fort que sa charge est localisée
- Les 4 facteurs qui contribuent à la force d'un nucléophile (électrophile) sont :  
la **charge**, l'**électronégativité**, les **interactions stériques** et la nature du **solvant**

## Chapitre 4 : effets électroniques ( I et M)

### 2. Réactifs électrophiles et nucléophiles

#### Force des réactifs électrophiles et nucléophiles

- Un nucléophile chargé est plus fort que son acide conjugué
- Pour une même période de la classification, le pouvoir nucléophile varie comme la basicité ( $R_3C^- > R_3N^- > RO^-$ )
- Le pouvoir nucléophile est sensible à l'effet stérique:

$(CH_3)_3CO^-$  est plus basique que  $CH_3O^-$

$(CH_3)_3CO^-$  est beaucoup moins nucléophile que  $CH_3O^-$

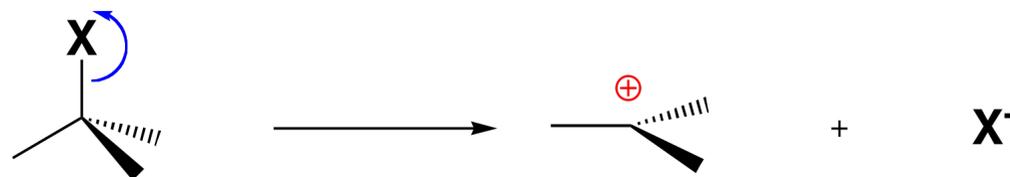
$((CH_3)_2CH)_2N^-$  (LDA) est basique mais pas nucléophile

## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

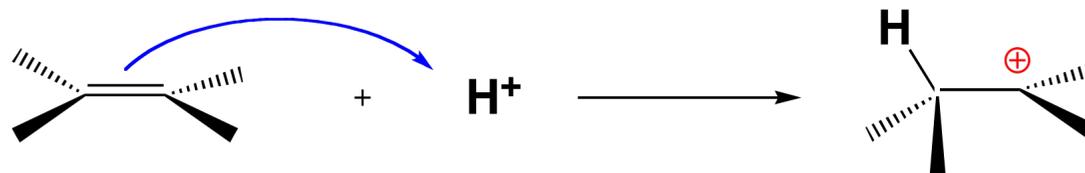
### 3. Les carbocations

#### a. Formation

- rupture hétérolytique d'une liaison C-X

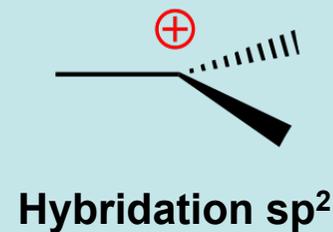


- Protonation d'une double liaison



#### Structure

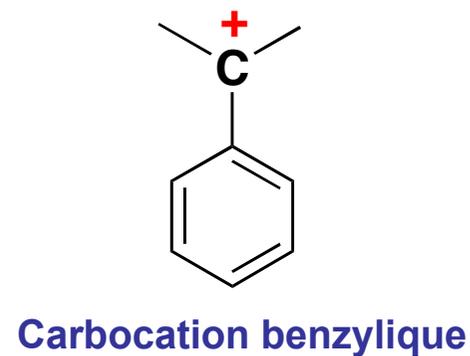
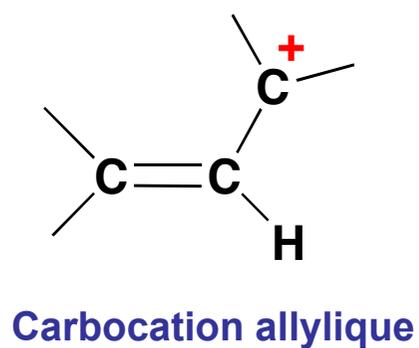
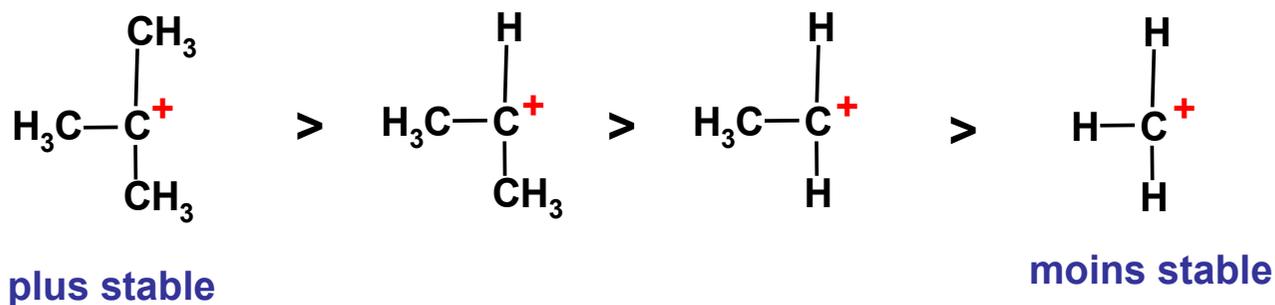
Les carbocations sont en général plan



## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

### 3. Les carbocations

#### b. Stabilité relative

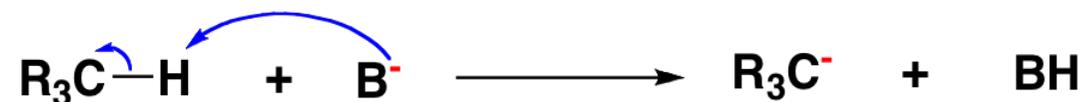


## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

### 3. Les carbanions

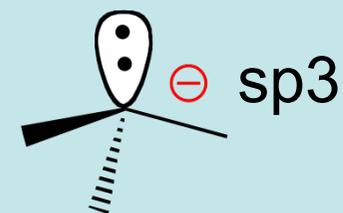
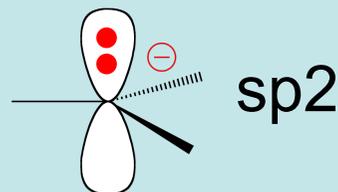
#### a. Formation

➤ Action d'une base sur un hydrogène acide d'une liaison C-H



#### Structure

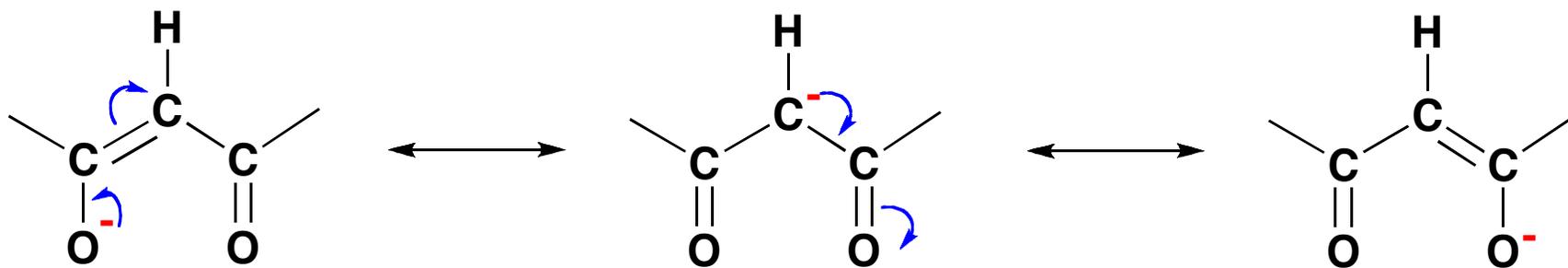
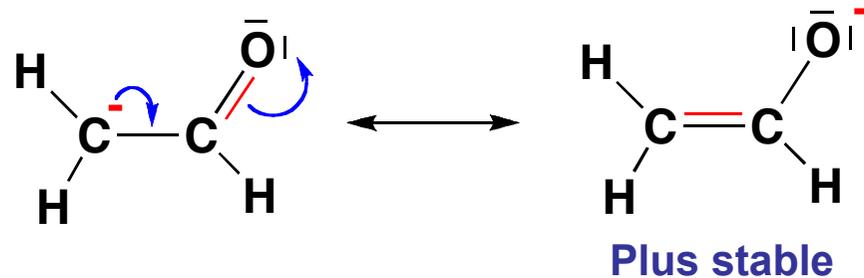
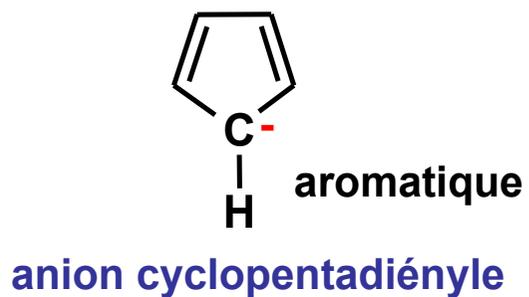
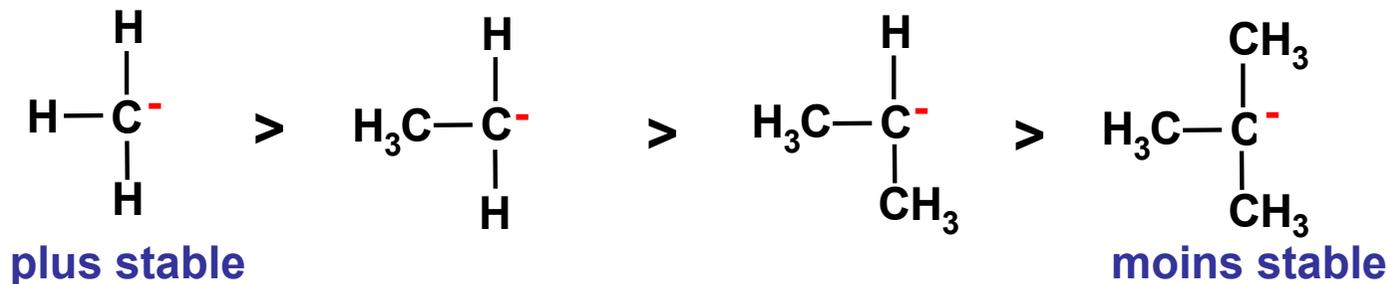
Les carbanions sont en general hybridés  $sp^3$   
mais ils peuvent s'hybrider  $sp^2$  si ils sont conjugués



## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

### 3. Les carbanions

#### b. Stabilité



anion obtenu à partir des  $\beta$ -dicétones

## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

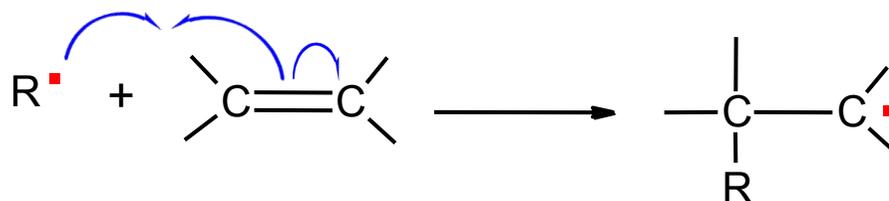
### 3. Les carboradicals (radicaux)

#### a. Formation

- Dissociation homolytique de la liaison C-X

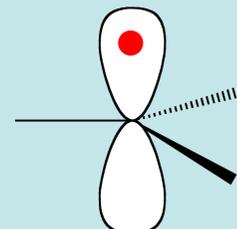


- Addition d'un radical sur la double liaison



#### Structure

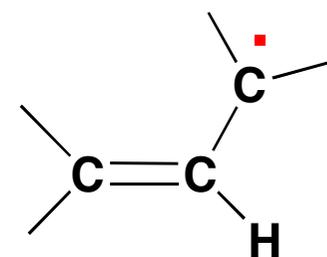
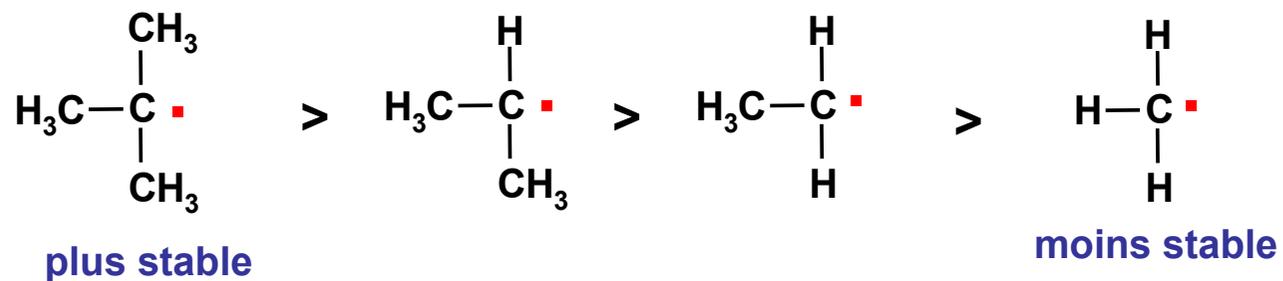
Les radicaux sont en général hybridés sp<sup>2</sup> mais une hybridation sp<sup>3</sup> est aussi possible



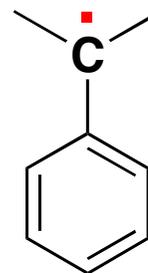
## Chapitre 5 : stabilité relative des intermédiaires

### 3. Les carboradicals (radicaux)

#### b. Stabilité



Radical allylique



Radical benzylique