Réactivité en chimie organique

Contrôle thermodynamique d'une réaction : conditions permettant l'avoir les produits en proportions voisines de celles imposées par les valeurs des constantes d'éq. de leurs trans format° réversibles. ⇒ obtent° du produit le + stable
→ T° élevée, durée de react° importante (↳ acetalisat° / aldolisat° / esterificat°)

Contrôle cinétique : → produits ds les proport° imposées par les vitesses relatives des react° parallèles dont ils sont issus.
Produit maj. = formé le + rapidem^t / plus faible Ea.
→ T° faible, faible durée de react°, catalyseurs, solv

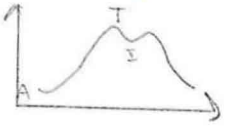
Plupart des react° sous contrôle cinétique.

On ne s'intéresse maintenant qu'au react° sous contrôle cinétique.

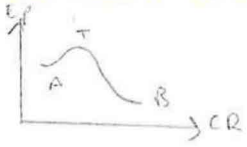
Etat de transition précoce et état de transition tardif :

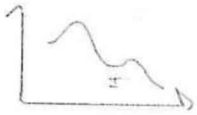
On s'intéresse à l'étape cinétiquem^t déterminante d'un processus réactionnel et on s'intéresse à son énergie potentiel d'activation.

Etape endoénergétique → IR instable (forte énergie) ⇒ état de transition + proche de l'IR que du réactif ⇒ état de transition **tardif**. IR a une structure proche du C.A.
↳ Utilisat° du postulat de Hammond.
(on compare les énergie des IR)



Etape exoénergétique, IR ou produit de la réaction crée - L'état de transit° est énergiquem^t + proche du ou des réactifs que du composé intermédiaire
⇒ état de transition **précoce**. → comparer les interactions initiales entre les réactifs





Etude de la sélectivité = B obtenue maj. si C.A. de l'étape CD conduisant à B est + stable que celle conduisant à B'. $Ea_B < Ea_{B'}$.

Etude de réactivité = comparer les ≠ce d'énergie entre chaque réactif et l'état de transition correspondant.

Utilisation du postulat de Hammond :

On envisage 2 react° concurrente de m̄ type sous contrôle cinétique. Pour chacune 1ère ECD et conduit à un IR. Etats de transit° tardifs.
⇒ L'état de transition ressemble le plus à l'espèce chimique qui lui est la plus proche en énergie.

Regiosélectivité = Dans 2 react° // de m̄ natures dont l'ECD est la format° d'un IR, l'IR le + stable est celui qui correspond à l'état de transit° le + stable - les profils énergétiques ne se croisent pas entre les

l'I.R. le + stable est formé + vite que le ⊖ stable et le produit majoritaire est celui dont la format° passe par l'IR le + stable :

$$\boxed{I \text{ plus stable que } I' \rightarrow v_f(B) > v_f(B')}$$ quelles que soient les stabilités relatives de B et B'

reactivité : comparer les écarts energétiques entre les réactants (reactif de l'étape CD) et les IR.

Facteurs intervenant sur les stabilités relatives de deux I.R.

- Solvant : si polaire, forte influence sur les IR chargé (interaction dipôle), influe peu si IR de m̂ nature.

- **Effets électroniques** : H effet elec qui tend à attenuer par delocalisat° elec ou diffusion la charge portée par un atome d'un IR le stabilise ⇒ accelere sa formation.

Effet mesomère : delocalisat° elec provenant du recouvrem^t de l'une des orbitales p ou π d'un substituant avec les orbitales p ou π du reste de l'entité moléculaire.
↳ doublet π

Effet inductif : Transmission de charges par induct° électrostatique le long d'une chaîne d'atomes. Intervient qd des atomes d'X ≠ sont liés. Deplacem^t et deformat° des nuages elec. de liaison.
↳ doublet σ

groupe donneur d'e⁻ si le remplacer par H ↗ la densité elec. sur le reste de l'espèce. Sinon attracteur d'e⁻.
Effet inductif tjr du m̂ signe (+I / -I) mais un groupe peut être +M ou -M selon son voisinage.

+ je donne - je prend

- **Effets stériques** : influence d'une tension sur les propriétés d'une espèce chimique. Tension = energie suppl. due a des longueurs de liaisons / angles ≠ de ceux habituelles.

Etude des interactions initiales entre réactifs

On considère 2 reactions concurrentes elementaires à état de transit° **précoce**. Supposé sous controle cinétique.
Pour comparer les vitesses des react° = on s'interesse aux interact° initiales entre les reactifs.
Profils energétiques ne se croisent pas entre les reactifs et état de transit°.

Selectivité : B obtenu maj. par rapport à B' si les interact° initiales entre reactifs sont + fortes pour le processus menant à B que pour celui menant à B'.

Reactivités relatives : A reagit + vite que A' sur B si interact° AB + fortes que A'B.

Interact° initiales comparées à partir de considerat° sur : recouvrem^t orbitalaire, interact° coulombienne, gêne sterique. Controle orbitalaire + fréquent.

→ Interact° à 2 orbitales et à 2 e⁻ est stabilisante. Interaction à 2 orbitales et à 4 électrons est destabilisante.

Décomposition des interactions entre 2 réactifs

Lors de l'interact°, l'énergie potentiel augmente. Se décompose en 3 termes :

- terme représentant l'influence du solvant. (intervient par des masses)
- terme d'interact° coulombienne lié aux interact° entre sites chargés (→ orbitales contractées) → sous contrôle de charge (réactifs durs)
- " dû au transfert électronique entre les réactifs et résultant du recouvrement entre leurs orbitales. ↳ sous contrôle orbitalaire (réactifs mous)

Si prédominant :

Contrôle orbitalaire = approximation des orbitales frontalières (O.F.)

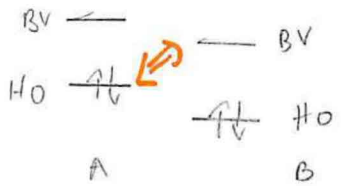
orbitales frontalières en frontière : HO et BV.

1ère approximation : On ne considère que les interactions stabilisantes (à 2 orbitales et à 2 électrons)

2ème approximation : Théorème de Fukui.

. Parfois suffisant de se limiter aux interactions à 2 électrons entre orbitales frontalières (HO de A BV de B / HO de B BV de A)

→ Il arrive fréquemment que l'une des interactions soit plus forte que l'autre = esc = HO(A) et BV(B) si écart Σ entre ces 2 OM est le + faible. ⇒ on se limite à 1 seul interact°. Lors de la react°, les e⁻ apportés par A sont partiellement transférés sur B. A est donc le réactif nucléophile et B le réactif électrophile



En général BV d'un électrophile + haute que la HO d'un nucléophile.

Bon nucléophile : HO haute en énergie (proche de la BV de l'électrophile)

Bon électrophile : BV basse en énergie (proche de la HO)

react° sous contrôle frontalier si HO nucléoph. éloignée des autres OM nucléoph.
BV électroph. BV de cet électroph.

Conditions nécessaires à une réaction dans le cas d'un contrôle frontalier

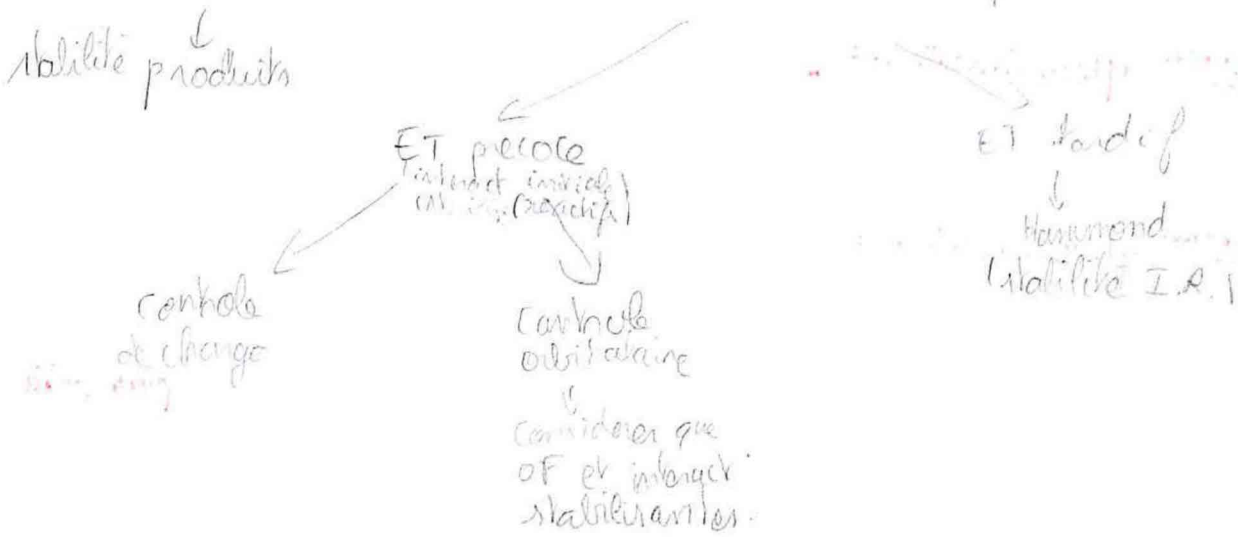
- Interaction importante entre les OF de A et B =
  - react° interdite si recouvrem^t frontalier nul
  - + rapide si ≠ce d'Σ entre les OF est faible.
  - approche des réactifs est telle qu'elle permet un recouvrement maximum entre les OF.

→ Peut déduire la réactivité / régiosélectivité / stéréosélectivité d'une react°.

Régiosélectivité dans l'hypothèse d'un contrôle frontalier

Approche la + efficace entre les réactifs est celle correspondant à un recouvrement max entre les 2 OF. — Recouvrement max réalisé si meilleur site nucléo. et meilleur site électrophile se rapprochent.

Meilleur site nucléophile de l'espèce est l'atome dont l'OA est la mieux représentée dans la HO :

" " électrophile " " " " " " ——— BV.

L'OA la + représentée dans une OM est celle dont la valeur absolue du coefficient est la plus élevée.