

Séquence 5

Réactivité des molécules organiques

• Les réactions chimiques (addition, substitution, élimination, acide-base), nécessitent, pour se réaliser, un contact entre les molécules réagissant. Cette collision, pour être efficace, doit se produire à un endroit bien spécifique des molécules. Le hasard ne gouverne pas seul ces collisions entre molécules ! Nombre de réactions ont pour origine **une affinité entre des entités chimiques de charges opposées**.

Nous allons donc étudier des phénomènes qui au sein d'une molécule (neutre dans sa globalité) vont conduire à l'apparition de charges positives ou négatives. Ces phénomènes concernent les électrons de la molécule qui pourront s'accumuler dans une zone de la molécule, la polariser, et y faire apparaître une charge qui attirera des entités de charges opposées.

Ces effets électroniques sont très importants à prendre en considération pour comprendre la réactivité des molécules organiques. Ces déplacements d'électrons sont expliqués par deux mécanismes distincts appelés « **effet inductif** », et « **effet mésomère** ».

A. La représentation de Lewis des édifices chimiques

A.1. Représentation de Lewis d'un atome

• **Gilbert Newton Lewis** (1875-1946) professeur à l'université de Berkeley a introduit l'idée de la règle de l'octet, et proposé le modèle de partage d'une paire d'électrons pour interpréter la liaison entre deux atomes

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca						

► ► **La représentation de Lewis d'un atome**, représente les électrons de la couche externe d'un atome :

→ Certains de ces électrons sont représentés par un **point** : ils sont dits « **célibataires** ».

Ce sont les « **points d'attaches** » des atomes : ce sont eux qui seront engagés dans les liaisons covalentes.

→ Les autres électrons présents dans la couche externe et n'intervenant pas dans les futures liaisons sont regroupés par 2 et sont représentés par des **traits**, appelés « **doublets non liants** ».

🔗 Comment déterminer la représentation de Lewis des atomes

ETAPE 1 : Connaissant le numéro atomique Z de l'atome, on donne sa configuration (sous la forme s, p, d,...)

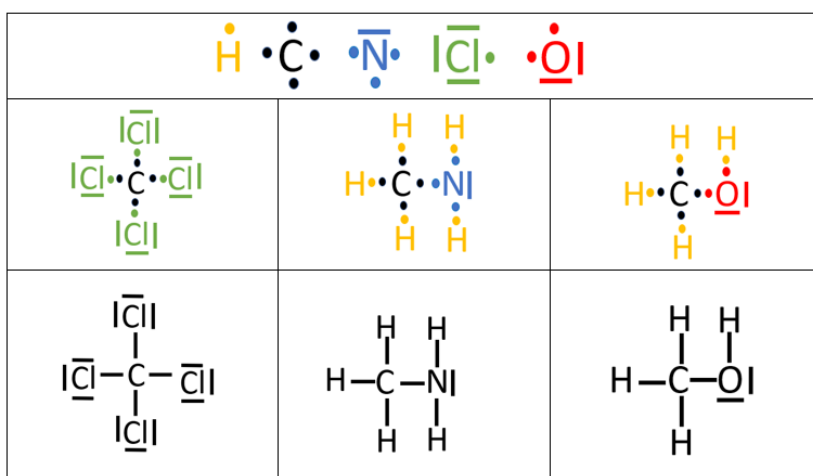
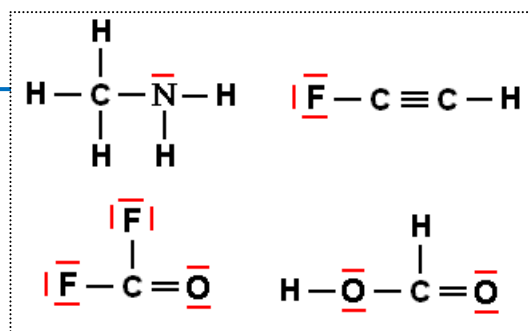
ETAPE 2 : On détermine le nombre d'électrons de valence (nombre d'électrons sur la couche électronique externe)

ETAPE 3 : On représente ces électrons de valence autour du symbole de l'atome :

- Certains électrons, représentés par des points, seront les électrons dits « **célibataires** »

- Certains électrons, regroupés par 2, formeront des « **doublets non liants** » et seront représentés par des traits pleins

Couche 1	Couche 2		Couche 3		
2 électrons	8 électrons		18 électrons		
s	s	p	s	p	d
2 e ⁻	2 e ⁻	6 e ⁻	2 e ⁻	6 e ⁻	10 e ⁻



ETAPE 5 : On positionne les charges formelles sur chacun des atomes :

(1) On détermine le nombre d'électrons de valence dans l'atome isolé (*grâce au schéma de Lewis de l'atome*)

(2) On soustrait le nombre d'électrons autour de l'atome dans l'édifice

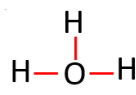
- chaque liaison covalente apporte 1 e⁻ à l'atome
- chaque doublet non liants apporte 2 e⁻ à l'atome

Remarque : lorsqu'il y a plusieurs formules de Lewis possible, on retient celle dans laquelle les charges formelles sont les moins nombreuses

EXEMPLE : Formule de Lewis de l'ions H_3O^+

H	Z = 1	K ₁	1s ¹	1 électron de valence	<u>Nombre total d'électrons de valence :</u> $3 \times (1) + 1 \times (6) - 1 = 8$
O	Z = 8	K ₂ L ₆	1s ² 2s ² 2p ⁴	6 électrons de valence	
Charge de l'ion: 1+			On <u>retire</u> 1 électron de valence		

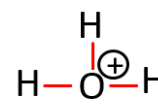
Nombre de doublets : $nb_{\text{doublets}} = \frac{nb_{\text{électrons de valence}}}{2} = \frac{8}{2} = 4$ doublets



Position des charges formelles

	Électrons de valence dans l'atome isolé	Electrons « en propre » dans l'édifice	Charge formelle
H	1 e ⁻	1 liaison : 1 e ⁻	1 - 1 = 0
O	6 e ⁻	3 liaisons : 3 e ⁻ 1 doublet : 2 e ⁻	6 - 5 = 1

Le schéma de Lewis de l'ion H_3O^+ doit donc comporter 4 doublets (liants et non liants) ainsi qu'une charge formelle (+) portée par l'atome d'oxygène



B. L'effet inductif

B.1. Électronégativité des éléments

- Une liaison covalente entre 2 atomes résulte de la mise en commun par chaque atome d'un électron de sa couche électronique externe.

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

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques

► ► Certains atomes, engagés dans une liaison covalente, ont tendance à attirer les électrons de la liaison : ils sont dits électro-négatifs ou électro-attracteurs

B.2. Polarisation des liaisons et effet inductif

► ► Une liaison covalente est polarisée lorsqu'elle unit deux atomes d'électronégativité très différente

Remarque :

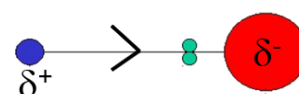
On considère qu'une liaison est polarisée si la différence d'électronégativité entre les 2 atomes constitutifs de la liaison est comprise entre 0,4 et 1,7. Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 alors la liaison est considérée comme apolaire.

• Quand une liaison chimique est polarisée:

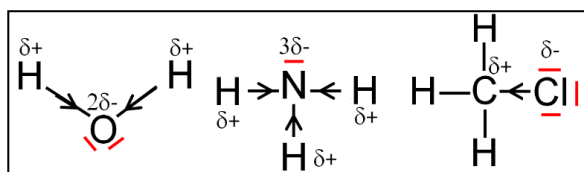
- **l'atome le plus électronégatif**, attire à lui les électrons de la liaison. Il porte un excédent de charge négative : il est noté δ^- et est appelé **atome électro-attracteur**

- **l'atome le moins électronégatif** se retrouve avec un déficit de charges négatives. Il porte une charge électrique partielle positive : il est noté δ^+ et est appelé **atome électro-donneur**

• Sur la liaison, on indique une flèche indiquant le sens d'attraction des électrons de valence : elle est donc orientée vers l'atome le plus électronégatif



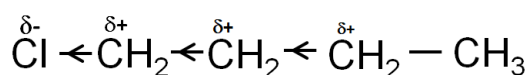
► ► Lorsqu'une liaison simple est polarisée, on observe un déplacement des électrons le long de la liaison : ce déplacement des électrons, représenté par une flèche, est appelé « effet inductif ».



Liaisons polarisées avec un atome de carbone C	
Avec C porteur d'une charge partielle négative	Avec C porteur d'une charge partielle négative
$\begin{array}{cc} \delta^- & \delta^+ \\ \text{C} \leftarrow \text{Na} & \delta^- \leftarrow \delta^+ \\ \text{C} \leftarrow \text{Mg} & \text{C} \leftarrow \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{cc} \delta^+ & \delta^- & \delta^+ & \delta^- \\ \text{C} \rightarrow \text{O} & \text{C} \rightarrow \text{Cl} & \text{C} \rightarrow \text{N} & \text{C} \rightarrow \text{F} \end{array}$
On dit que les groupements $-\text{Na}$, $-\text{Mg}$ et $-\text{CH}_3$ ont un effet inductif +I	On dit que les groupements $-\text{O}$, $-\text{Cl}$, $-\text{N}$ et $-\text{F}$ ont un effet inductif -I

B.3. Propagation de l'effet inductif

• L'effet inductif se transmet le long des liaisons : dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition électronique des liaisons adjacentes.



L'effet inductif devient négligeable après une suite de trois à 4 liaisons.

B.4. Influence de l'effet inductif sur la réactivité

► ► L'effet inductif, en polarisant les liaisons, facilite plus ou moins certaines réactions chimiques : **plus une liaison est polarisée, plus elle peut se rompre facilement**

Remarque : En polarisant les liaisons, l'effet inductif crée un point d'attaque :

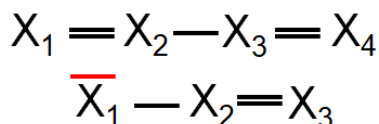
- pour un réactif électrophile (qui aime les charges négatives), comme H^+
- pour un réactif nucléophile (qui aime les charges positives), comme HO^-

C. L'effet mésomère

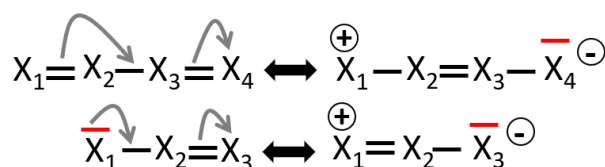
C.1. Présentation de l'effet mésomère

► ► L'effet mésomère est un effet électronique présent dans les molécules comportant des doubles liaisons et des atomes avec des doublets non-liants

► ► On observe l'effet mésomère lorsque l'on a les enchainements ci-dessous :



► ► Dans ces molécules, les électrons des doubles liaisons et des doublets non liants peuvent se déplacer dans la molécule ; on parle de délocalisation des électrons



C.2. Les différentes formes mésomères d'une espèce

• A cause du déplacement des électrons, la représentation de Lewis de la molécule n'est plus unique mais résulte d'une combinaison de **plusieurs structures dites mésomères**.

Les différentes formes mésomères sont obtenues par des déplacements successifs de doublet d'électrons symbolisés par des flèches.

↳ **Lors de l'écriture des différentes formes mésomères :**

CONDITION 1 : On garde toujours le même enchainement d'atomes

CONDITION 2 : Il doit y avoir la même charge globale d'une forme mésomère à une autre

CONDITION 3 : Il faut veiller à ce qu'il n'y ait pas plus de 8 électrons autour d'un élément.

CONDITION 4 : On peut être amené à modifier le schéma de Lewis des éléments

Schéma de Lewis	Valence	Si l'atome gagne un électron		Si l'atome perd un électron	

C.3. Forme mésomère la plus stable

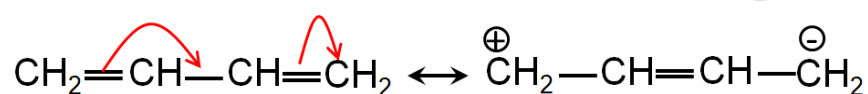
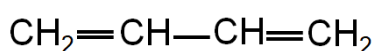
- Pour la représentation de la molécule on utilise la forme la plus stable de la molécule les autres formes ont parfois un intérêt pour expliquer la réactivité des composés.

↳ Parmi les différentes formes mésomères écrites :

CONDITION 1 : la forme la plus stable est la forme possédant le moins de charge formelle. Les charges formelles doivent être réduites au maximum. Les charges formelles négatives doivent être portées par les atomes les plus électronégatifs.

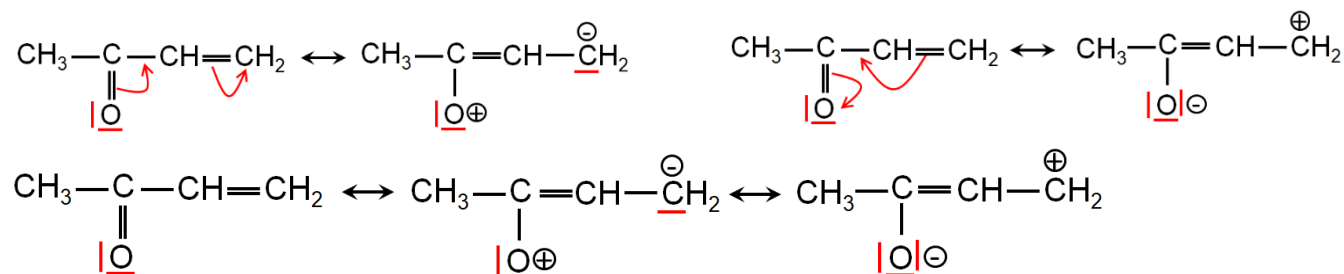
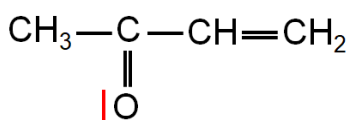
CONDITION 2 : la forme la plus stable possède un nombre maximal d'atomes avec un octet d'électrons (en effet dans certaines formes mésomères, certains atomes ont 6 e⁻)

Exemple : Le butadiène



Il existe donc 2 représentations de Lewis pour le butadiène : la forme mésomère la plus stable est la 1^{ère} car elle ne contient pas de charges et dans la 2^{nde} forme le carbone C⁺ ne possède que 6 électrons

Exemple : Le but-3-èn-2-one



La forme la plus probable est la 1^{ère} car :

- la 1^{ère} forme ne possède pas de charge.
- la 2^{nde} forme possède un atome d'oxygène entouré que de 6 électrons
- la 3^{ième} forme possède un atome de carbone entouré que de 6 électrons

D. Réactivité des acides et des alcools

D.1. Acidité des acides et des alcools suivant leur structure moléculaire

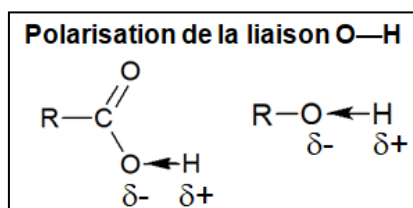
Rappel : (voir cours sur les acides et les bases)

Un acide (selon la définition de Bronsted) AH est une espèce susceptible de céder un proton H^+ selon la réaction : $AH = A^- + H^+$

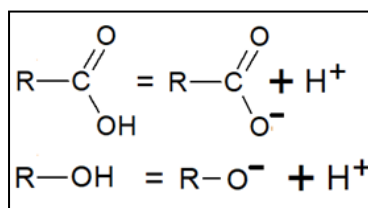
Il est caractérisé par une grandeur notée pK_A

Plus l'acide cède facilement ce proton H^+ , plus l'acide est dit « fort » et plus la valeur du pK_A est petite

- Dans un acide carboxylique $RCOOH$ ou un alcool ROH , la liaison $O-H$ est polarisée.



↳ Elle se rompt pour libérer un H^+



↳ Si R exerce un effet inductif attracteur supplémentaire $-I$	↳ Si R exerce un effet inductif donneur $+I$																				
la liaison $O-H$ sera encore plus polarisée, elle se rompra plus facilement : l'acide sera plus fort	la liaison $O-H$ sera moins polarisée, elle se rompra moins facilement : l'acide sera moins fort																				
pK_A <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$H-C(=O)OH$</td> <td>4,74</td> </tr> <tr> <td>$Cl-C(=O)OH$</td> <td>2,86</td> </tr> <tr> <td>$Cl_3C-C(=O)OH$</td> <td>0,64</td> </tr> </tbody> </table> Acidité croissante ↓ pK_A <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$H-CH_2-OH$</td> <td>15,9</td> </tr> <tr> <td>$Cl-CH_2-OH$</td> <td>12,9</td> </tr> <tr> <td>Cl_3C-CH_2-OH</td> <td>12,2</td> </tr> </tbody> </table>	$H-C(=O)OH$	4,74	$Cl-C(=O)OH$	2,86	$Cl_3C-C(=O)OH$	0,64	$H-CH_2-OH$	15,9	$Cl-CH_2-OH$	12,9	Cl_3C-CH_2-OH	12,2	pK_A <table border="1"> <tbody> <tr> <td>$CH_3-CH_2-C(=O)OH$</td> <td>4,90</td> </tr> <tr> <td>$CH_3-C(=O)OH$</td> <td>4,74</td> </tr> </tbody> </table> Acidité croissante ↓ pK_A <table border="1"> <tbody> <tr> <td>CH_3-CH_2-OH</td> <td>15,9</td> </tr> <tr> <td>CH_3-OH</td> <td>15,2</td> </tr> </tbody> </table>	$CH_3-CH_2-C(=O)OH$	4,90	$CH_3-C(=O)OH$	4,74	CH_3-CH_2-OH	15,9	CH_3-OH	15,2
$H-C(=O)OH$	4,74																				
$Cl-C(=O)OH$	2,86																				
$Cl_3C-C(=O)OH$	0,64																				
$H-CH_2-OH$	15,9																				
$Cl-CH_2-OH$	12,9																				
Cl_3C-CH_2-OH	12,2																				
$CH_3-CH_2-C(=O)OH$	4,90																				
$CH_3-C(=O)OH$	4,74																				
CH_3-CH_2-OH	15,9																				
CH_3-OH	15,2																				

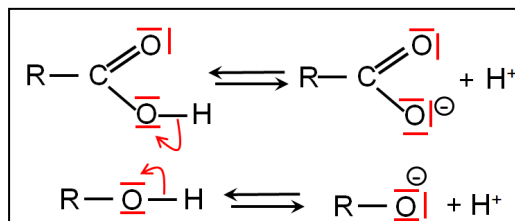
D.2. Comparaison de l'acidité des acides carboxyliques et des alcools

- La délocalisation des électrons nécessite une dépense énergétique. Par conséquent la molécule devient plus stable car elle est moins chargée en énergie :

► ► Une molécule présentant plusieurs formes mésomères est beaucoup plus stable, donc moins réactive, qu'une molécule ne possédant aucune forme mésomère.

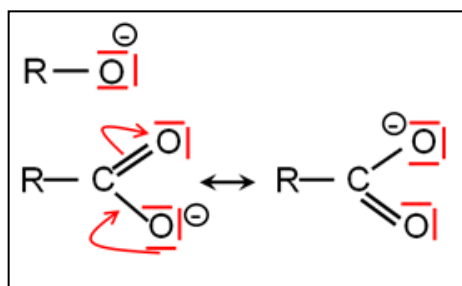
- Les acides carboxyliques et les alcools, sont des acides car ils peuvent libérer des ions H^+ , grâce à la polarisation de la liaison $O-H$

Les alcools ROH donnent alors des ions alcoolate RO^- et les acides $RCOOH$ forment des ions carboxylates $RCOO^-$



- Ces transformations sont des équilibres chimiques :

- Plus la réaction est déplacée dans le sens direct (*sens de la formation des ions H^+*), plus l'acide est fort
- Plus la réaction est déplacée dans le sens indirect (*sens de la réaction des ions alcoolate ou carboxylate avec les ions H^+*), moins l'acide est fort



- Les ions alcoolate ne présentent pas de forme mésomère. La charge négative reste localisée sur l'atome d'oxygène

Les ions carboxylate présentent 2 formes mésomères : la charge négative se délocalise sur les deux atomes d'oxygène.

➡ Les ions carboxylate sont donc plus stables que les ions alcoolate.

- Les ions alcoolate, peu stables (donc très réactifs) réagissent donc plus avec les ions H^+ que les ions carboxylate plus stables.

L'équilibre chimique précédent sera donc fortement déplacé dans le sens indirect pour les alcools et dans le sens direct pour les acides carboxyliques :

➡ Les acides carboxyliques sont des acides plus forts que les alcools (qui sont des acides extrêmement faibles, avec un fort pK_A)