

LC 14 : Relation structure réactivité en chimie organique (L)

Graziani Romain, Timothée De Guillebon

Introduction

Différents groupes caractéristiques réagissent différemment. Un alcool réagit différemment d'une cétone par exemple. Qu'est-ce qui régit, au niveau microscopique, la réactivité? Autrement dit, quel rôle joue la structure microscopique des molécules dans leur réactivité?

On va étudier cette relation structure/réactivité, et on commence par une expérience : Le test de Lucas.

TransparentTestdeLucas

A priori, la seule différence est d'ordre géométrique : Il est plus dur d'atteindre le carbone quand il est très substitué (alcool tertiaire). C'est ce qu'on appelle la gêne stérique.

Expérienceetresultats

Il y a donc d'autres effets que les effets géométriques → Structure électronique.

1 Effet inductif - Polarisation

1.1 Electronégativité des atomes

C'est la tendance plus ou moins grande à attirer les électrons. On essaye de se rapprocher de la configuration la plus stable (gaz rares).

TransparentElectronegativite

L'électronégativité croît de gauche à droite. Notons qu'il existe différentes échelles d'électronégativité, ici on présente celle de Pauling.

1.2 Effet inductif

La différence d'électronégativité induit des effets inductifs. Exemple dans le cas de la fonction alcool.

L'effet inductif crée ensuite une polarisation. Polarisation très importante pour la réactivité : Dans le cas d'un alcool, O sera un *site donneur d'électrons* et H un *site accepteur d'électrons*. Ils vont pouvoir réagir avec des doublets d'électrons ou des lacunes électroniques.

Exemples :

- L'acidité d'un acide carboxylique
- TRES IMPORTANT la liaison hydrogène (qui explique pourquoi la glace flotte par exemple)

1.3 Retour sur l'exemple

On décrit plus précisément la réaction qui a lieu dans le test de Lucas et, en admettant qu'un groupement méthyle est donneur d'électrons, on explique les résultats du test.

Avant de parler d'un deuxième exemple, il faut parler d'un deuxième effet électronique. Ici les électrons étaient partiellement déplacés, mais dans certains cas des doublets entiers peuvent se déplacer : c'est la mésomérie.

2 Mésomérie

2.1 Effet mésomère

On part de l'exemple du benzène C_6H_6 et on voit que la théorie de LEWIS permet deux écritures de la molécule. On écrit donc les formes mésomères. On précise la notion d'hybride de résonance.

Un autre exemple est celui du prop-2-éнал, qui fait apparaître des charges dans les formes mésomères.

2.2 Influence sur la réactivité

En fait l'hybride est une représentation de la vraie molécule. Dans le cas de certaines molécules, ça les stabilise (benzène) alors que dans d'autres cas, l'existence de formes mésomères augmente la réactivité comme dans le propenal dans lequel les sites chargés sont très réactifs.

3 Deuxième exemple : Réactivité des nitro-phenols

On procède à l'acétylation du 4-nitrophénol et du 2-nitrophénol et on compare les résultats avec une caractérisation CCM. L'expérience est décrite dans La chimie expérimentale tome 2 de R. Barbe, J-F Le Maréchal, Edition DUNOD.

Transparentnitrophenols

A l'aide des parties précédentes on est capable d'expliquer :

- La différence de migration sur la CCM des produits obtenus (liaisons H)
- La différence de réactivité (liaisons H intramoléculaires)
- L'inhibition de la liaison hydrogène par la catalyse acide

On conclut en précisant que la réactivité dépend aussi des paramètres extérieurs comme la température, pression, propriétés du solvant, pH etc.

Questions

- Quelle est l'influence de la conformation sur la réactivité? Dans les protéines notamment?
- Définition de diastéréomères, énantiomères ?
- Les propriétés physiques et chimiques de stéréoisomères sont-elles semblables?
- Et le pouvoir rotatoire?
- Mécanisme de réaction d'une Diels Alder (avec prop-1,3,diène et éthène) ?
- Quel est le rôle de $ZnCl_2$ dans la réaction? C'est un acide de quel type?
- Le méthanol est-il toxique?
- Comment est déterminée une échelle d'électronégativité?
- Définition du moment dipolaire?
- Mécanisme de réaction de l'esterification

Commentaires

- Attention dans la définition de l'électronégativité.
- La manipulation des nitrophénols est dangereuse, est-ce bien prudent le jour J? Faire bien attention à la sécurité et surtout faire l'hydrolyse très lentement. Il y a dégagement de HCl et c'est assez désagréable, destabilisant.
- Il faut dans cette leçon "poser" la définition de structure. Ici le choix a été fait de parler de structure électronique mais il y a d'autres choix possibles comme parler de stéréochimie.
- Bien insister sur les notions de sites donneurs et accepteurs.
- Il faut définir dès le début : "par structure, j'entends..." et parler de ce dont on ne parle pas.
- ATTENTION, propriétés et réactivités sont deux choses différentes.