

# Chapitre 5 : **Introduction à la réactivité**

Dr. Marine PEUCHMAUR

# Plan du cours

1. Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique
2. Effets électroniques intramoléculaires
3. Propriétés et rôle des solvants
4. Électrophilie et nucléophilie
5. Différentes réactions organiques

# 1. Contrôle cinétique et thermodynamique

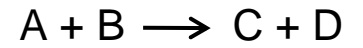
1.1. Rappels de thermodynamique

1.2. Profil énergétique réactionnel

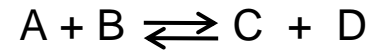
1.3. Compétition : contrôle thermodynamique ou cinétique

# 1.1. Rappels de thermodynamique

**Réaction totale** : réactif minoritaire (limitant) totalement consommé en fin de réaction.



**Réaction équilibrée** : réactif minoritaire pas totalement consommé en fin de réaction.



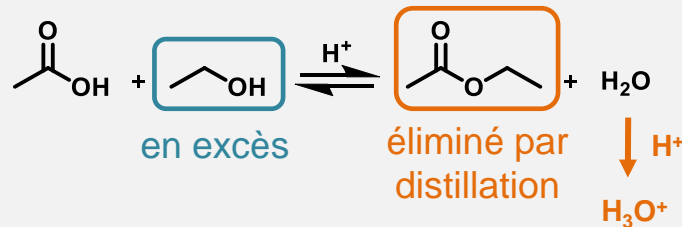
**Constante d'équilibre K** : produit des activités des produits de la réaction élevées à leur coefficient stœchiométrique divisé par le produit des activités des réactifs élevées à leur coefficient stœchiométrique.

$$K = \frac{x(C)^{\nu(C)} \times x(D)^{\nu(D)}}{x(A)^{\nu(A)} \times x(B)^{\nu(B)}} = \frac{[C]^{\nu(C)} \times [D]^{\nu(D)}}{[A]^{\nu(A)} \times [B]^{\nu(B)}}$$

**Loi de Le Châtelier (déplacement de l'équilibre)** : une modification de l'une des variables intensives définissant l'état d'équilibre d'un système provoque une évolution du système qui, si elle se produisait seule, tendrait à s'opposer à cette modification.

## Exemples

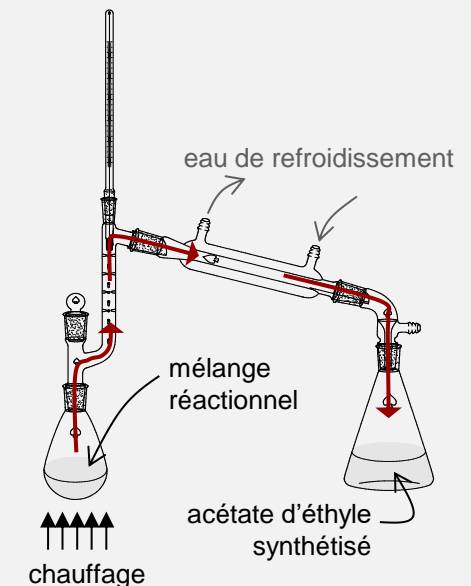
Influence de la composition du système



$$K = \frac{x(\text{ester}) \times x(\text{eau})}{x(\text{acide}) \times x(\text{alcool})}$$

diminuer artificiellement  
ces deux termes

augmenter artificiellement  
un de ces deux termes



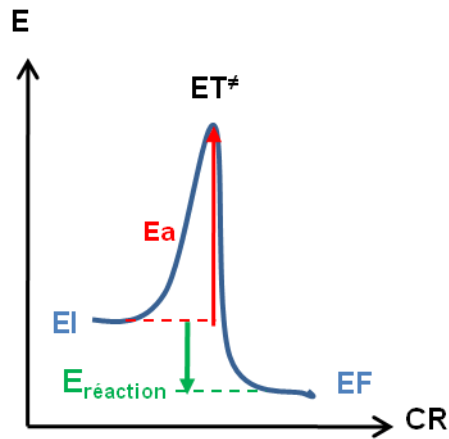
# 1.2. Profil énergétique réactionnel

Réactifs  $\longrightarrow$  Produits

Equation bilan = bilan **macroscopique**  $\longrightarrow$

Décomposition en une succession d'actes élémentaires (**microscopique**) faisant apparaître des **intermédiaires réactionnels** (espèces isolables mais très réactives, ne figurant pas dans l'équation bilan)

## A. Un seul acte élémentaire



**EI** : état initial

**EF** : état final

**ET<sup>#</sup>** : **état de transition ou complexe activé** (structure instable par rapport aux réactifs et aux produits), non isolable et souvent non détectable

**Ea** : énergie d'activation

**E** : énergie du système

**CR** : coordonnées de réactions (prend en compte les différents paramètres variant au cours de la transformation, longueur de liaison, distance entre centres réactifs, angles de liaisons...)

**ET<sup>#</sup>** : maximum d'énergie

# 1.2. Profil énergétique réactionnel (suite)

## B. Deux actes élémentaires

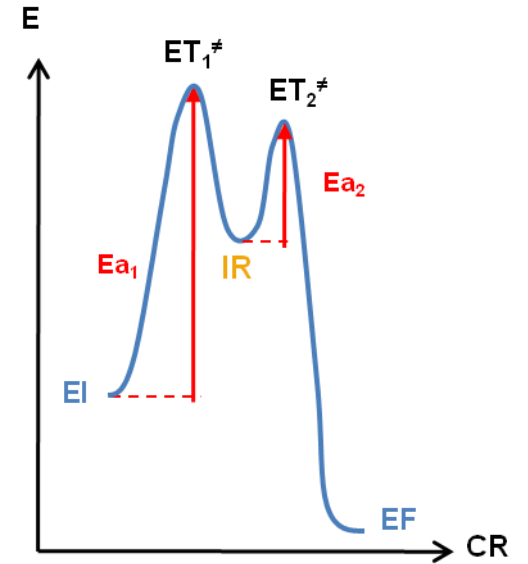
Réactifs  $\longrightarrow$  Produits

Réaction complexe constituée par 2 processus élémentaires :

- 1) Réactifs  $\longrightarrow$  IR
- 2) IR  $\longrightarrow$  Produits

IR : intermédiaire réactionnel, détectable et parfois isolable

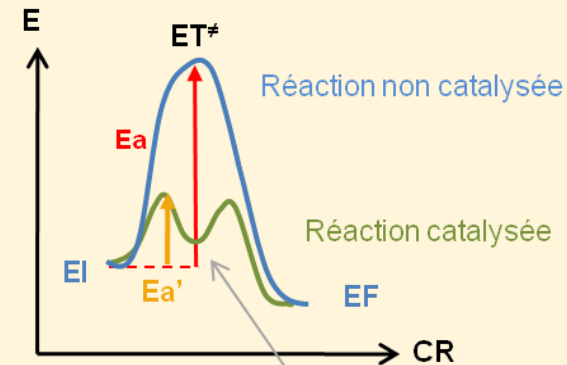
ET<sup>‡</sup> : maxima d'énergie  
IR : minimum relatif d'énergie



### Remarque :

Etape cinétiquement limitante : étape déterminant la vitesse de la réaction ( $E_a$  la plus grande).

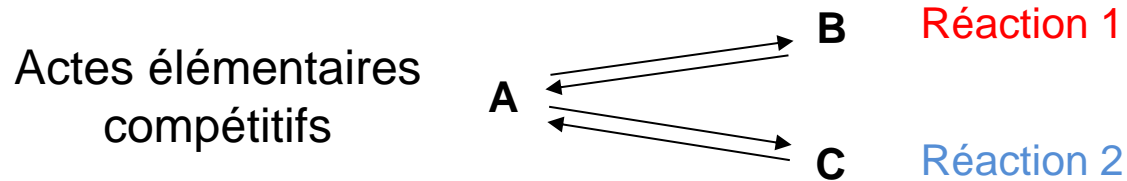
Pour accélérer une réaction, il faut travailler dans des conditions telles que l'étape lente soit accélérée, par exemple par l'utilisation d'un catalyseur.



Espèce formée intermédiairement entre le catalyseur et un réactif

Un **catalyseur** ne change pas le bilan d'une réaction, il accélère seulement la réaction

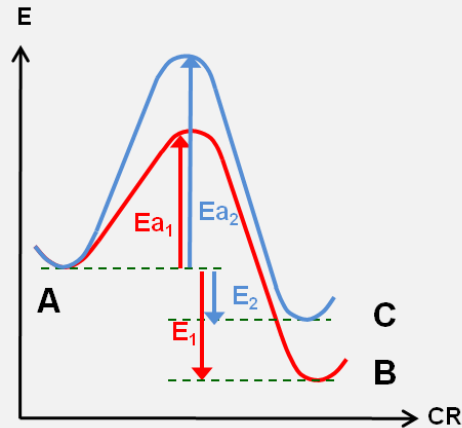
# 1.3. Compétition : contrôle thermodynamique ou cinétique



**Contrôle thermodynamique** : produit dominant à l'équilibre (temps infini) = produit le plus stable.

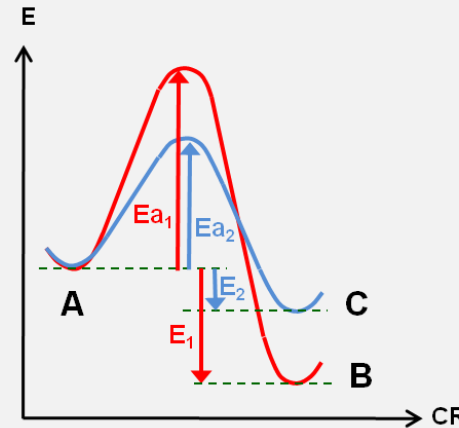
**Contrôle cinétique** : produit dominant à un instant  $t$  = celui qui se forme le plus rapidement.

## Exemples



Cas 1

$|E_1| > |E_2|$  : B = produit thermodynamique  
 $E_{a1} < E_{a2}$  : B = produit cinétique



Cas 2

$|E_1| > |E_2|$  : B = produit thermodynamique  
 $E_{a1} > E_{a2}$  : C = produit cinétique

**Expérimentalement**, on peut faire varier différents paramètres pour orienter la réaction vers le produit désiré :

### Contrôle thermodynamique

(équilibres atteints)

- température élevée
- durée de réaction importante

### Contrôle cinétique

(instant  $t$ )

- température basse
- durée de réaction faible
- catalyseur sélectif
- solvant approprié

## 2. Effets électroniques intramoléculaires

2.1. Effets inductifs

2.2. Effets mésomères

2.3. Effets inductifs et mésomères contraires

Ils sont à la **base de la réactivité** des composés organiques.



## 2.1. Effets inductifs

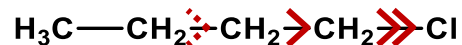
**Effet inductif** : déformation d'un nuage électronique  $\sigma$  (ou  $\pi$ ) sous l'effet d'une différence d'électronégativité (phénomène électrostatique).

Le sens de l'effet inductif est apprécié par rapport à la polarisation produite par l'atome H sur la liaison covalente :

- ✓ atomes ou groupements attracteurs (plus attracteurs que H) exerçant un **effet -I** ;
- ✓ atomes ou groupements donneurs (moins attracteur que H) exerçant un **effet +I**.

En pratique : - si  $\chi(C) > \chi(A)$ , alors  $C \leftarrow A$   
- si  $\chi(A) > \chi(C)$ , alors  $C \rightarrow A$        $\chi(C) \sim \chi(H)$

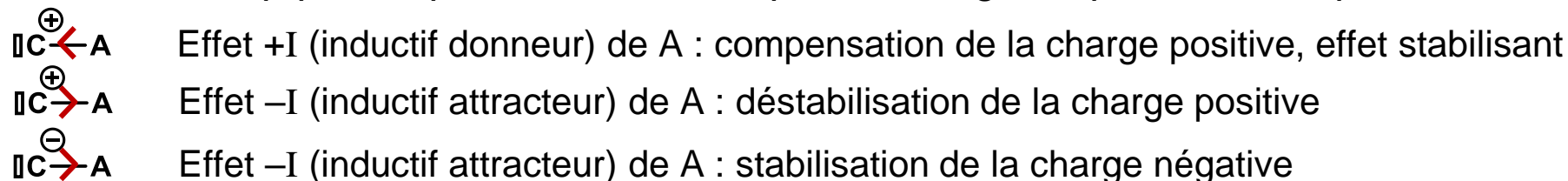
L'effet inductif se propage le long d'une chaîne carbonée mais s'affaiblit rapidement lorsqu'on s'éloigne de la source de l'effet (2-3 carbones maximum sauf si une liaison  $\pi$  assure le relais de transmission).



**Rappel** : électrons  $\pi$  plus polarisables que les électrons  $\sigma$ .

Les effets inductifs se cumulent.

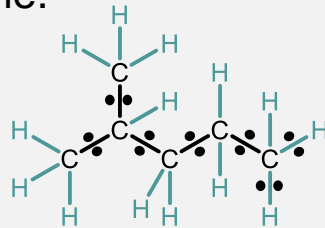
Les effets inductifs sont beaucoup plus importants sur les espèces chargées que sur les espèces neutres.



## 2.1. Effets inductifs (suite)

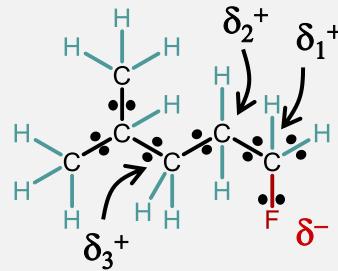
### Exemples

- Comparer la polarisation des liaisons C-C du 2-méthylpentane, du 1-fluoro-4-méthylpentane et du 1,1-difluoro-4-méthylpentane.



2-méthylpentane

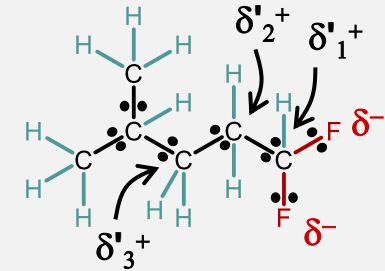
Liaisons C-C  
non polarisées



1-fluoro-4-méthylpentane

- $\chi(\text{F}) > \chi(\text{C}) \Rightarrow$  liaison C-F polarisée
- propagation  $\Rightarrow$  toutes les liaisons C-C polarisées
- toutefois l'effet s'estompe  $\Rightarrow \delta_1 > \delta_2 > \delta_3$

Effet inductif  
attracteur de F

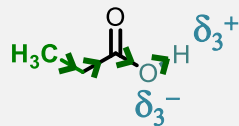


1,1-difluoro-4-méthylpentane

- les effets électroattracteurs des 2 atomes de fluor se cumulent  $\Rightarrow \delta'_x > \delta_x$
- on retrouve  $\Rightarrow \delta'_1 > \delta'_2 > \delta'_3$

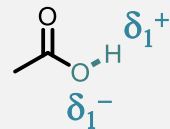
- Comparer la polarisation des liaisons O-H de l'acide acétique (acide éthanoïque), de l'acide chloroéthanoïque et de l'acide propanoïque.

Effet inductif donneur du  $\text{CH}_3$



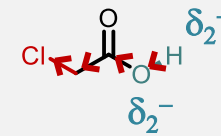
Acide propanoïque

Effet inductif donneur  $\text{CH}_3 \Rightarrow$  diminution  
polarisation liaison O-H (comparaison avec  
acide éthanoïque) :  $\delta_3 < \delta_1$



Acide éthanoïque

Effet inductif attracteur du Cl



Acide chloroéthanoïque

Effet inductif attracteur Cl  $\Rightarrow$  augmentation  
polarisation liaison O-H (comparaison avec  
acide éthanoïque) :  $\delta_2 > \delta_1$

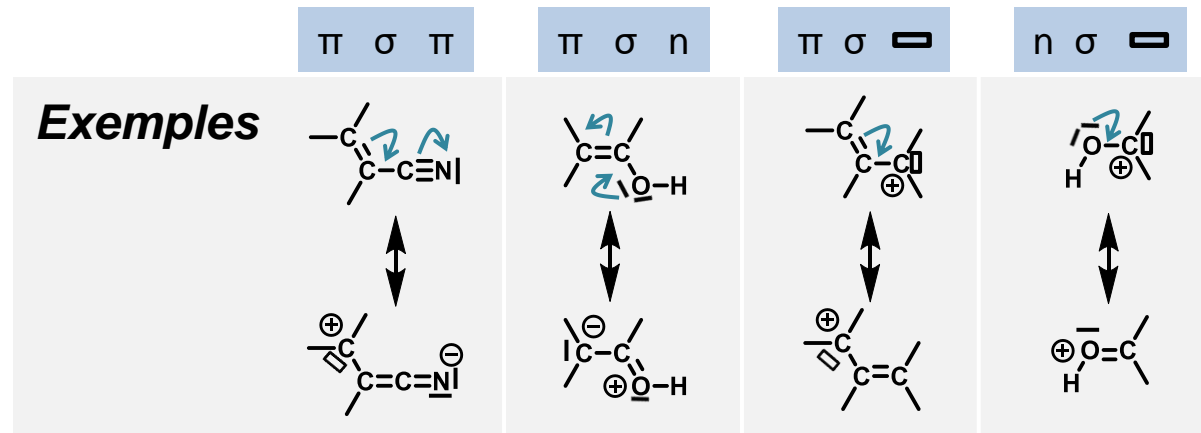
**Remarque :** le groupement C=O a un effet inductif attracteur non pris en compte ici puisqu'il sera identique sur les 3 composés étudiés.

Acidité croissante

## 2.2. Effets mésomères

**Effet mésomère** : ne concerne que les **électrons  $\pi$**  et les **doublets libres** (phénomène d'origine quantique). Un groupe W a un effet mésomère s'il apporte à la molécule une possibilité de délocalisation supplémentaire des électrons.

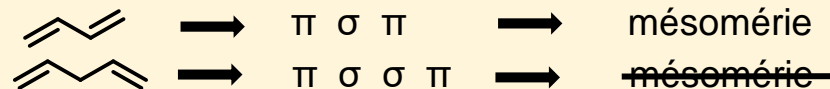
La mésomérie intervient si un des enchaînements suivants est présent dans la molécule (ou partie de molécule) étudiée :



**Notations utilisées**  
 $\square$  : orbitale vacante       $\sigma$  : doublet  $\sigma$   
 $\pi$  : doublet  $\pi$                $n$  : doublet libre

### Remarques

- Attention à **toujours respecter la règle de l'octet**.
- Un seul de ces composés a des formes mésomères.



## 2.2. Effets mésomères (suite)

### Effet mésomère donneur (+M)



si W chargé négativement, effet +M très fort  
W : Cl, Br, OR, NH<sub>2</sub>, O<sup>-</sup>...



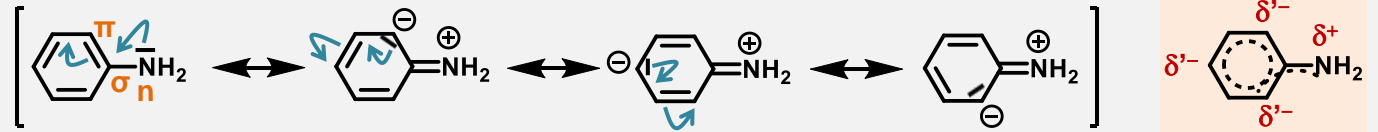
si Z non électronégatif

### Effet mésomère attracteur (-M)



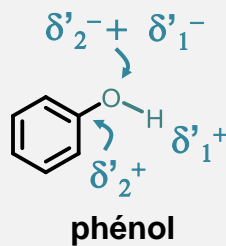
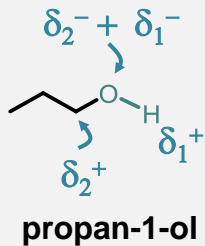
si Z très électronégatif  
Y=Z : C=O, C=N, C≡N, N=O...

### Exemples



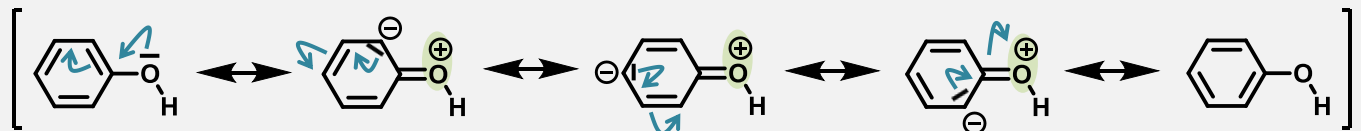
### Exemple

- Comparer la polarisation des liaisons O-H du propan-1-ol et du phénol.



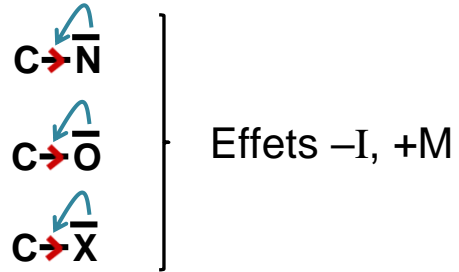
Existence de formes mésomères avec **charge positive sur l'oxygène**  $\Rightarrow$  augmentation de la polarisation de la liaison O-H (par rapport à celle prévue par la différence d'électronégativité – comparaison propan-1-ol) :  $\delta'_1 > \delta_1$

$\Rightarrow$  H du phénol plus acide que H des alcools



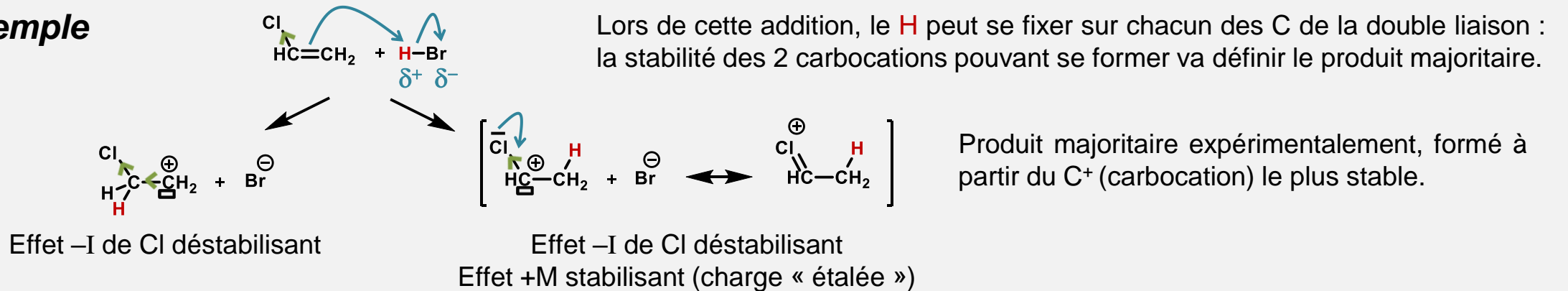
## 2.3. Effets inductifs et mésomères contraires

C'est le cas par exemple pour N, O et les halogènes (X) :



**Effet mésomère > Effet inductif**

### Exemple



# 3. Propriétés et rôle des solvants

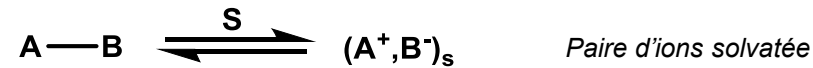
- 3.1. Dissociation d'un soluté
- 3.2. Solvatation
- 3.3. Classification des solvants
- 3.4. Choix d'un solvant

## 3.1. Dissociation d'un soluté

Une **solution** est un mélange homogène de deux ou plusieurs substances. L'espèce largement prédominante est appelée **solvant** et les constituants minoritaires sont les **solutés**.

### Rôle du solvant dans la dissolution d'un soluté

#### ➤ Ionisation d'une molécule polaire



Si le solvant S possède un moment dipolaire permanent  $\mu_s$ , il crée un champ électrique qui accentue la polarisation de la liaison A-B jusqu'à sa rupture ionique.

Le **caractère ionisant** d'un solvant augmente avec son **moment dipolaire permanent**  $\mu_s$ .

#### ➤ Dissociation = dispersion de la paire d'ions



La force d'attraction électrostatique est inversement proportionnelle ( $1/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)$ ) à la constante diélectrique  $\epsilon_r$  du solvant ; plus cette force est faible et plus il est aisé de séparer la paire d'ions.

Le **caractère dissociant** ou dispersant d'un solvant augmente avec sa **constante diélectrique**  $\epsilon_r$ .

*En pratique :*

- si  $\epsilon_r < 15$ , solvant peu dissociant
- si  $\epsilon_r > 40$ , solvant très dissociant

**Remarque :** les ions formés sont entourés par un certain nombre de molécules de solvant, c'est le phénomène de solvation qui explique la stabilité d'un système d'ions restant séparés malgré les forces d'attraction électroniques.

## 3.2. Solvation

La **solvation** est l'association entre le soluté (ions ou composés moléculaires) et les molécules de solvant.

**Différentes forces de liaison assurent l'association soluté/solvant**

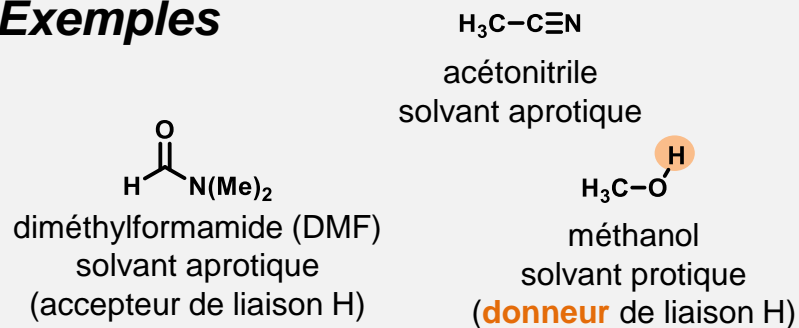
➤ **Interactions électrostatiques** (1-10 kJ.mol<sup>-1</sup>)

- ✓ dipôle-dipôle : forces intermoléculaires (Van der Waals) où les dipôles sont permanents (molécules polaires) ou induits (molécules polarisables). Ces interactions interviennent lors de la solvation des composés moléculaires (**solvant polaire**).
- ✓ ion-dipôle : forces intervenant lors de la solvation d'espèces ioniques (ex: H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> ou Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) par un solvant polaire. Orientation des dipôles du solvant autour des ions créant un champ électrique.

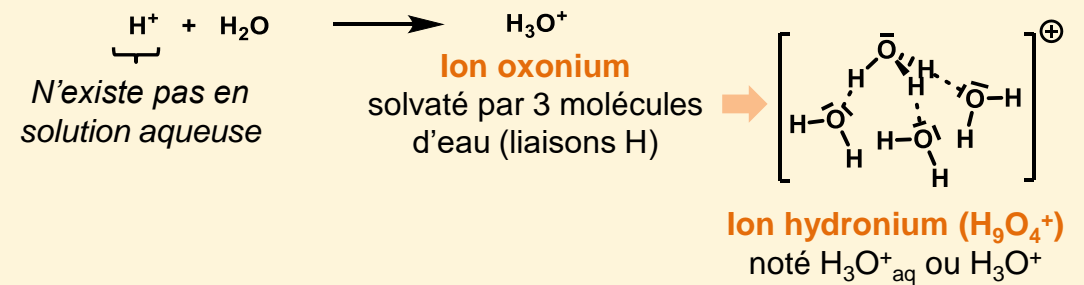
➤ **Liaisons hydrogène** (20-30 kJ.mol<sup>-1</sup>)

Un solvant capable de solvater une espèce chimique par liaison hydrogène est un **solvant protique**.

**Exemples**



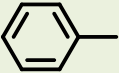



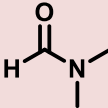


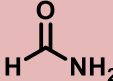






**Remarque**





# 3.3. Classification des solvants

Solvants apolaires					Solvants polaires									
					Solvants aprotiques					Solvants protiques				
Nom	T <sub>f</sub> (° C) T <sub>eb</sub> (° C)	d	μ (D)	ε <sub>r</sub>	Nom	T <sub>f</sub> (° C) T <sub>eb</sub> (° C)	d	μ (D)	ε <sub>r</sub>	Nom	T <sub>f</sub> (° C) T <sub>eb</sub> (° C)	d	μ (D)	ε <sub>r</sub>
Benzène 	5 80	0,88	0	2,3	Tétrahydrofurane 	-108 66	0,89	1,7	2,4	Eau H <sub>2</sub> O	0 100	1,00	1,8	78,5
Toluène 	-93 110	0,87	0	2,4	Acétonitrile 	-48 82	0,79	2,9	20,7	Ethanol 	-114 78	0,79	1,7	24,6
Cyclohexane 	5 81	0,78	0	2,0	Diméthylformamide (DMF) 	-61 153	0,94	3,8	36,7	Méthanol —OH	-98 65	0,79	1,6	32,7
Hexane 	-95 69	0,66	0	1,9	Diméthylsulfoxyde (DMSO) 	18 189	1,10	3,9	48,9	Formamide 	2 210	1,13	3,7	111
Pentane 	-130 36	0,63	0	1,8	Acétone 	-94 56	0,79	2,7	20,7	Acide acétique 	16 117	1,05	1,5	6,2
Tétrachlorométhane CCl <sub>4</sub>	-23 77	1,59	0	2,0	Pyridine 	-42 115	0,98	2,2	12,3					

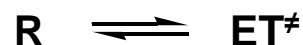
## 3.4. Choix d'un solvant

### Deux critères à considérer :

- ✓ températures de changement d'état (liquide à la température de réaction et évaporation facile) ;
- ✓ influence du solvant sur le mécanisme de la réaction (favoriser la cinétique de la réaction).

### Rôle du solvant dans un mécanisme

Stabilisation plus ou moins importante des espèces intervenant dans l'étape cinétiquement déterminante.



Pour évaluer l'effet du solvant sur la constante de vitesse, il faut comparer l'effet du solvant sur la stabilité de R et de  $ET^\ddagger$ .

#### ➤ Un solvant apolaire aprotique :

- ✓ défavorise les processus faisant apparaître des charges (stabilisation plus faible de  $ET^\ddagger$  que de R) ;
- ✓ favorise les processus faisant disparaître des charges (stabilisation plus grande de  $ET^\ddagger$  que de R).

#### ➤ Un solvant protique ou aprotique polaire :

- ✓ favorise les processus faisant apparaître des charges (stabilisation plus grande de  $ET^\ddagger$  que de R) ;
- ✓ défavorise les processus faisant disparaître des charges (stabilisation plus faible de  $ET^\ddagger$  que de R).

# 4. Électrophilie et nucléophilie

4.1. Définitions

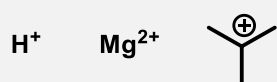
4.2. Relations structure – nucléophilie

# 4.1. Définitions

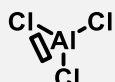
## A. Les électrophiles

Un **électrophile** (« qui aime les électrons ») est un composé comportant un site déficitaire en électrons. Ces espèces seront donc susceptibles d'accepter une paire d'électrons.

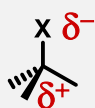
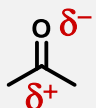
### Exemples



ions positifs



composés neutres  
avec une orbitale vacante



X = F, Cl, Br, I

composés à site déficitaire en électrons

**Remarque :** Les termes « nucléophile » et « électrophile » sont employés pour qualifier soit une molécule entière, soit un atome (ou groupement) spécifique au sein de la molécule.

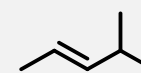
## B. Les nucléophiles

Un **nucléophile** (« qui aime les noyaux ») donc les charges positives) est un composé comportant un site riche en électrons. Ces espèces seront donc susceptibles de réagir avec des sites déficitaires en électrons, les électrophiles.

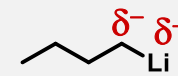
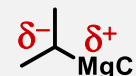
### Exemples



ions négatifs

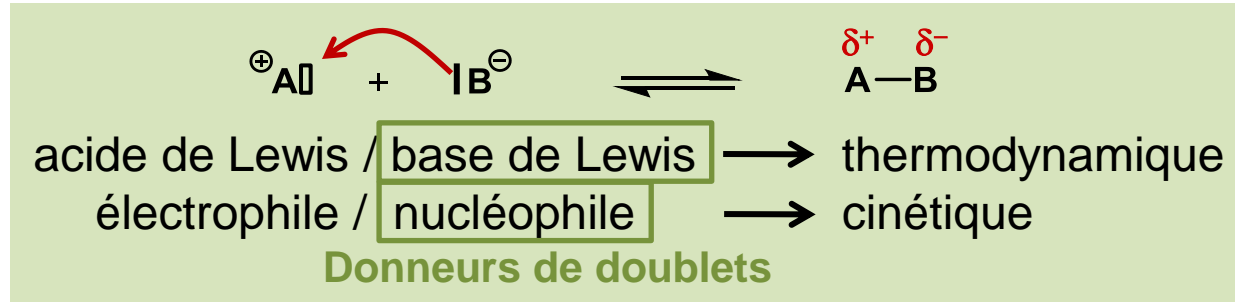


composés neutres avec au moins  
un doublet libre (ou un doublet  $\pi$ )



composés à site riche en électrons

## 4.2. Relation structure – nucléophilie



La nucléophilie augmente avec la **charge** (négative).

La nucléophilie augmente quand l'**électronégativité** de l'atome porteur du doublet diminue (dans une période).

La nucléophilie augmente avec la **polarisabilité** (dans un même groupe).

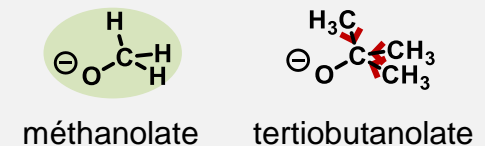
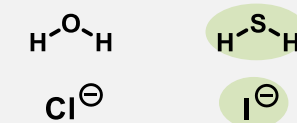
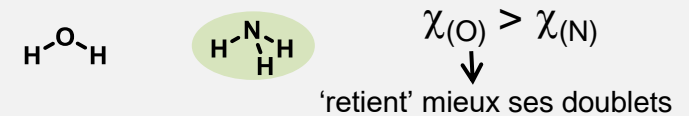
Électrons éloignés du noyau polarisables  $\Rightarrow$  nucléophilie augmente avec la taille.

Influence de la **longueur de la chaîne carbonée**.

Quand la chaîne carbonée s'allonge, la nucléophilie diminue.

La nucléophilie est généralement atténuée par la **solvatation** (si solvant protique, liaisons hydrogènes avec les anions  $\Rightarrow$  nucléophiles bien solvatés).

### Exemples



Basicité  $\nearrow \Leftrightarrow$  effet inductif donneur  $\nearrow$   
Nucléophilie  $\searrow \Leftrightarrow$  mobilité  $\searrow$

# 5. Différentes réactions organiques

5.1. Ecriture des équations bilans

5.2. Rupture et formation de liaisons

5.2. Classement des réactions selon l'équation bilan

## 5.1. Ecriture des équations bilans

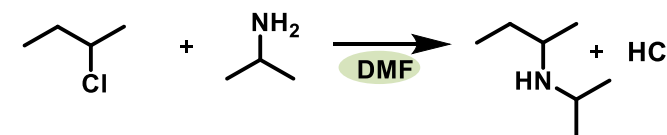
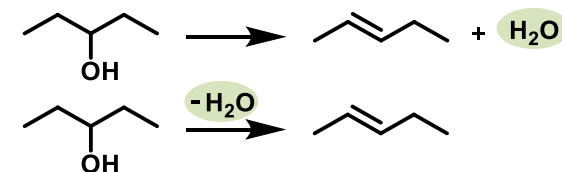
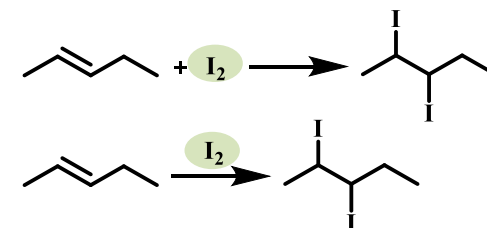
### Remarques sur l'écriture des équations bilan :

Ces deux équations bilan correspondent à la même réaction : un **réactif** peut être écrit avant la flèche (avec le substrat), **au-dessus ou au-dessous** de la flèche.

De même la **partie éliminée d'une molécule** peut être écrite après la flèche, **au-dessus ou au-dessous** de la flèche (attention : ne pas oublier le signe -).

Un **catalyseur** est consommé puis régénéré au cours de la réaction, il n'intervient pas dans l'équation bilan, il apparaît donc **au-dessus ou au-dessous** de la flèche.

Le **solvant** utilisé dans une réaction peut avoir une influence importante au niveau du mécanisme de la réaction. Il n'intervient néanmoins pas dans l'équation bilan et doit être noté **au-dessus ou au-dessous** de la flèche.



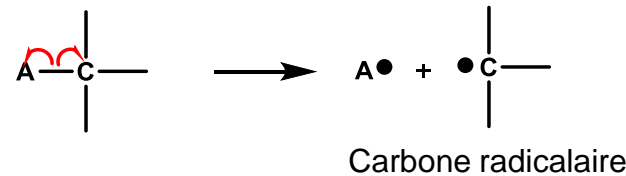
## 5.2. Rupture et formation de liaisons

De nombreuses réactions impliquent une étape initiale de rupture de liaison qui forme un **intermédiaire réactionnel**, une espèce hautement réactive et de courte durée de vie.

### Rupture d'une liaison Carbone – Atome

#### Réaction radicalaire

(rupture homolytique des liaisons)



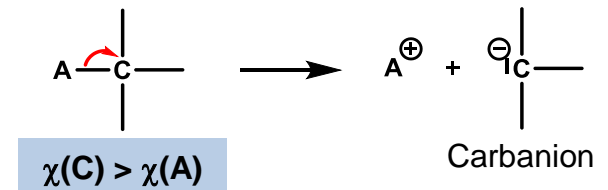
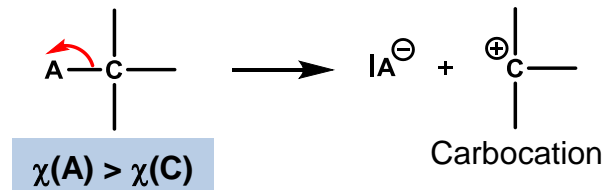
**Remarque :** flèches mécanistiques

→ demi-flèche = migration d'un électron

→ migration de 2 électrons

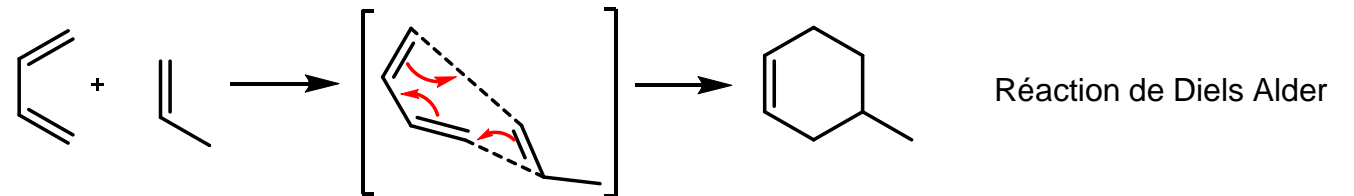
#### Réactions ioniques

(rupture hétérolytique des liaisons)

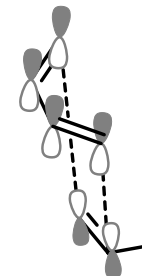


#### Réaction concertée ou péricyclique

(réaction réalisée en une seule étape = sans détection d'intermédiaire réactionnel)



Ces réactions sont sous contrôle orbitalaire :



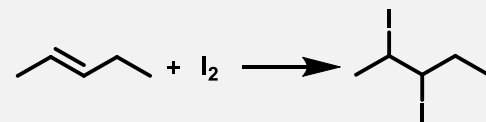
**Remarque :** l'état de transition des réactions péricycliques est un cycle.



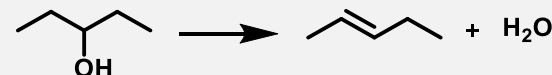
## 5.3. Classement des réactions selon l'équation bilan

Addition	$A + B \rightarrow C$
Elimination	$A \rightarrow C + B$
Substitution ( <b>C</b> $sp^3$ )	$A + B \rightarrow C + D$
Réarrangement, transposition	$A \rightarrow B$
Condensation ( <b>C</b> $sp^2$ )	$A + B \rightarrow C + D$
Cyclisation	$A \rightarrow B$
Oxydation, réduction	(chimie générale)

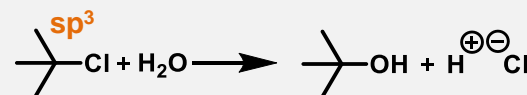
### Exemples



Addition de diiode sur un alcène



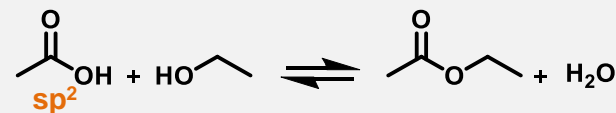
Déshydratation d'un alcool



Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

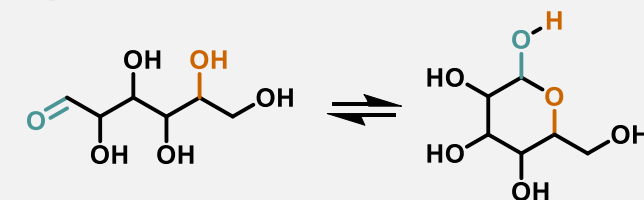


Equilibre céto-énolique



Estérification

**Addition + Elimination**



Cyclisation d'un hexose

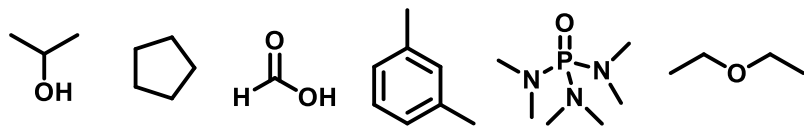
Addition intramoléculaire du groupement **OH** sur la fonction aldéhyde **C=O**

# CQFR

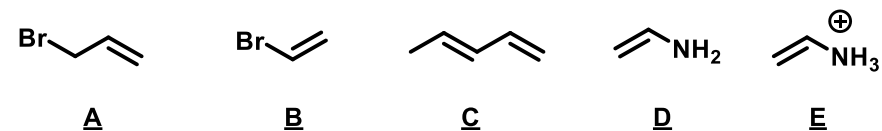
- **Contrôle cinétique et thermodynamique**
  - Savoir que les conditions opératoires d'une réaction peuvent **influencer/favoriser** l'obtention d'un composé par rapport à un autre.
- **Effets électroniques intramoléculaires**
  - Définir et identifier les **effets électroniques (inductifs et mésomères)** dans une molécule
  - **Influence de ces paramètres** sur les propriétés ou la réactivité des molécules
- **Propriétés et rôle des solvants**
  - Savoir caractériser un solvant : **polaire/apolaire, protique/aprotique**
- **Électrophilie et nucléophilie**
  - Reconnaître les **sites électrophiles et/ou nucléophiles** d'une molécule
  - Savoir **comparer la nucléophilie** de 2 composés
- **Différentes réactions organiques**
  - **Ecriture** d'une équation bilan
  - Reconnaître les différents types de réaction exposée

# Exercices d'application

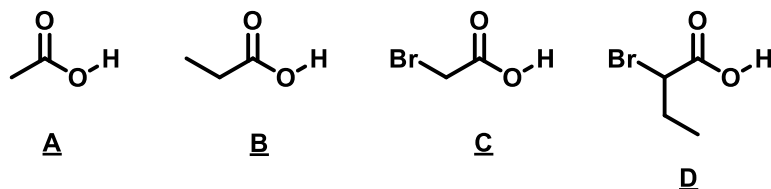
1) Parmi les composés suivants, lesquels sont polaires ?  
Lesquels sont protiques ?



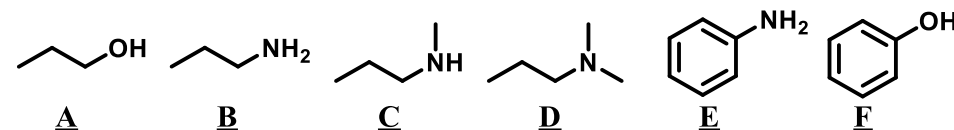
4) Parmi les composés ci-dessous, lesquels sont stabilisés par mésomérie ?



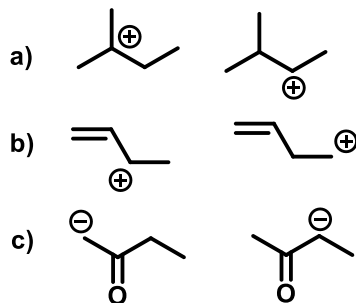
2) Comparer la polarisation des liaisons O-H dans les dérivés suivants :



5) Comparer la nucléophilie des composés suivants :



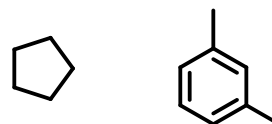
3) Comparer la stabilité des espèces suivantes :



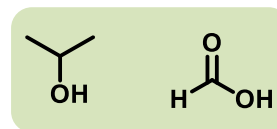
# Correction des exercices d'application (1)

## Exercice 1 :

**Composés apolaires** (pas de polarisation de liaison au sein d'atomes de la structure – pas de différence d'électronégativité)



**Composés polaires** (différence d'électronégativité – C/O, O/H, P/O, P/N ou C/N)



**Composés protiques :**

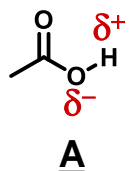
présence d'un H lié à un atome plus électronégatif que lui (donneurs de liaisons hydrogène)



**Composés aprotiques :**

Pas de H  $\delta^+$  (par contre, accepteurs de liaisons hydrogène)

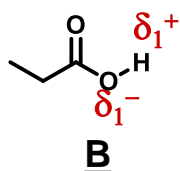
## Exercice 2 :



A

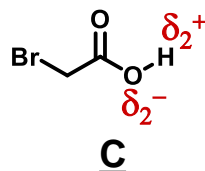
Acide éthanoïque  
polarisation de la liaison  
liée à la **différence**  
**d'électronégativité**

Référence



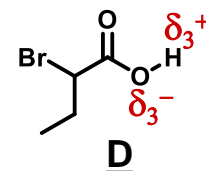
B

Acide propanoïque  
**effet inductif donneur de**  
**CH<sub>3</sub>**  $\Rightarrow$  liaison O-H moins  
polarisée que dans A



C

Acide 2-bromoéthanoïque  
**effet inductif attracteur de**  
**Br**  $\Rightarrow$  liaison O-H plus  
polarisée que dans A



D

Acide 2-bromobutanoïque  
**effet inductif attracteur de Br + effet**  
**inductif donneur du groupement**  
**éthyle**  $\Rightarrow$  liaison O-H plus polarisée que  
dans B mais moins que dans C

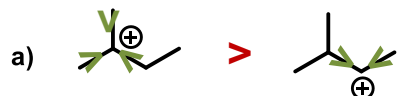
**Polarisation de la liaison O-H : B < A < C et B < D < C**

### Remarques :

- Même effet de C=O sur tous les composés : effet non pris en compte.
- On ne peut pas directement comparer A et D (effets contraires dans D).

# Correction des exercices d'application (2)

## Exercice 3 :

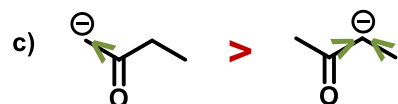
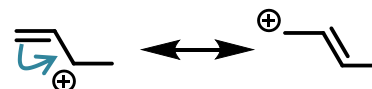


Effets inductifs

Carbocation tertiaire plus stable que carbocation secondaire (effets inductifs additifs)



Stabilisation par mésomérie



Effets inductifs

(mêmes possibilités de résonance = mésomérie : critère ne permettant pas une différenciation entre ces 2 composés)

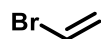


**Attention** : les effets inductifs donneurs (ici des chaînes alkyles) **stabilisent les charges positives** mais **déstabilisent les charges négatives** !!

## Exercice 4 :



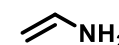
Doublet libre sur Br  
Enchaînement  $\sigma\sigma\pi$   
**Pas de mésomérie**



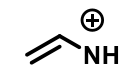
Doublet libre sur Br  
Enchaînement  $\sigma\sigma\pi$   
**Mésomérie**



Enchaînement  $\pi\sigma\pi$   
**Mésomérie**



Doublet libre sur N  
Enchaînement  $\pi\sigma\pi$   
**Mésomérie**



Pas de doublet libre sur  $N^+$   
**Pas de mésomérie**

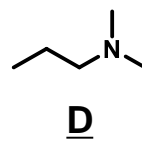
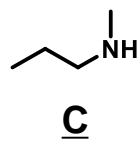
**Attention** : bien vérifier la structure de Lewis autour de l'atome d'azote!!

# Correction des exercices d'application (3)

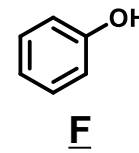
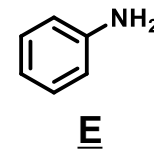
## Exercice 5 :



N plus nucléophile que O  
 $\Rightarrow B > A$

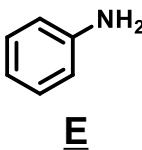
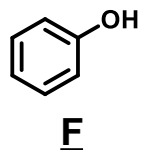
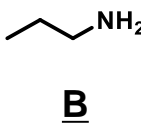
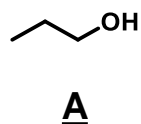


Effets inductifs donneurs des chaînes alkyles (Me) **mais** effet défavorable de l'encombrement  $\Rightarrow B > C > D$



N plus nucléophile que O  
 $\Rightarrow E > F$

**Remarques** : on ne peut pas directement comparer **A** et **C/D** ou **A** et **E** par exemple (variation de plusieurs paramètres).



Doublets non liants O et N impliqués dans des **formes mésomères** dans **F** et **E**  $\Rightarrow$  doublets moins disponibles pour faire une attaque nucléophile  $\Rightarrow A > F$  et  $B > E$

**Nucléophilie décroissante :**  $B > A > F$  et  $B > C > D$  et  $B > E$



# Mentions légales

---

L'ensemble de ce document relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle. Tous les droits de reproduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Ce document est interdit à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'Université Grenoble Alpes (UGA).

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Grenoble Alpes (UGA) ou à l'Université Savoie Mont Blanc (USMB), et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.