

24-L-Electrophilie et nucléophilie

Bibliographie :

- j'intègre PCSI – B.Fosset (DUNOD)
- j'intègre PC-PC* – B.Fosset (DUNOD)

Intro : Carte mentale

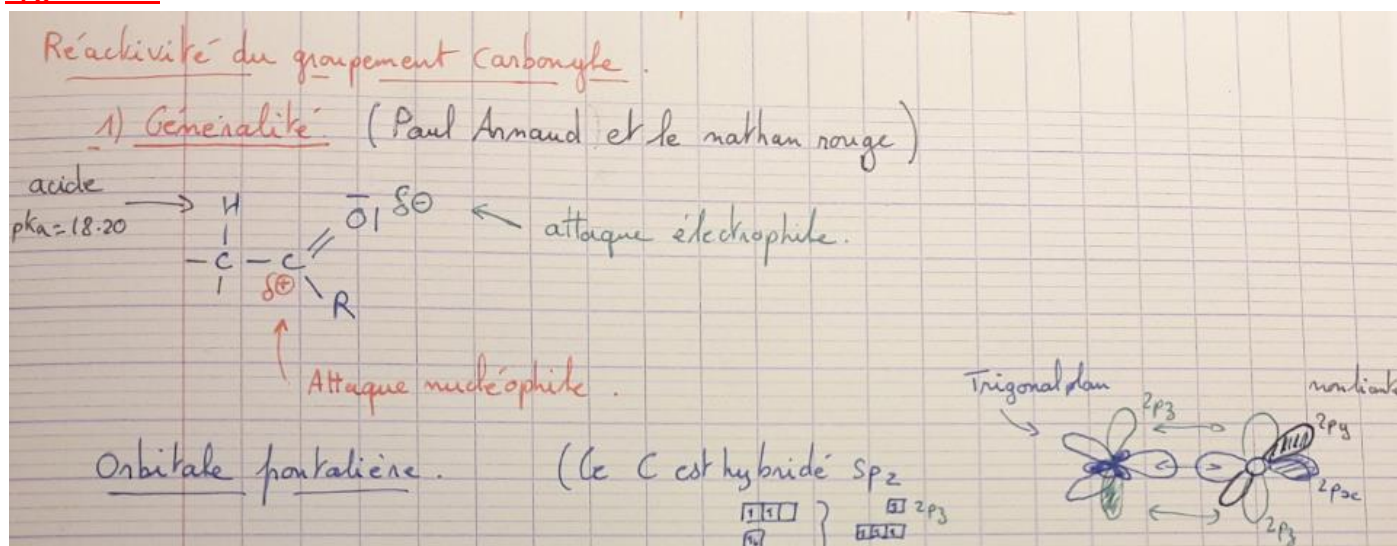
Post Bac : Chimie organique -Réactivité du groupement carbonyle

1) généralité

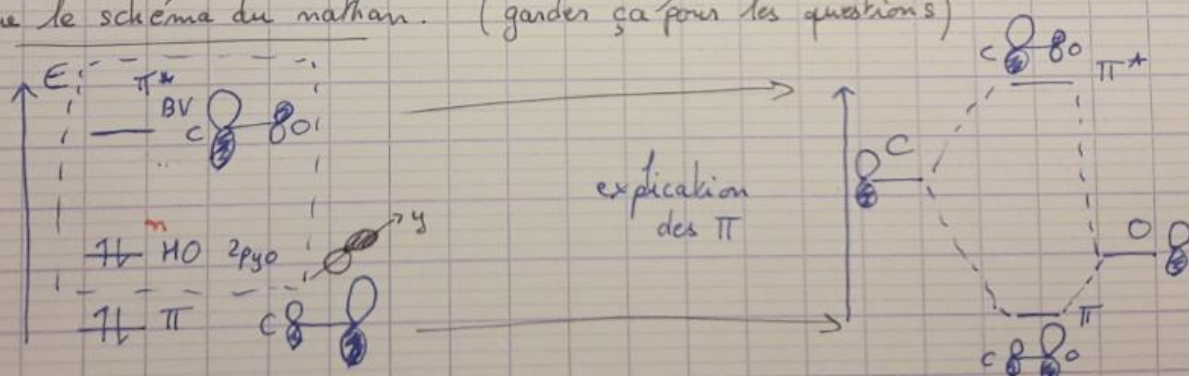
2) Stéréosélectivité

3) assistance électrophile (p 793 j'intègre PC-PC*) : Acétalisation

1) généralité



La sp_2 axiale (sur \vec{u}_x) de C interagit avec la $2p_x$ de O
 La $2p_z$ de C et de O interagissent pour former liaison π .
 Faire que le schéma du mathan. (garder ça pour les questions)

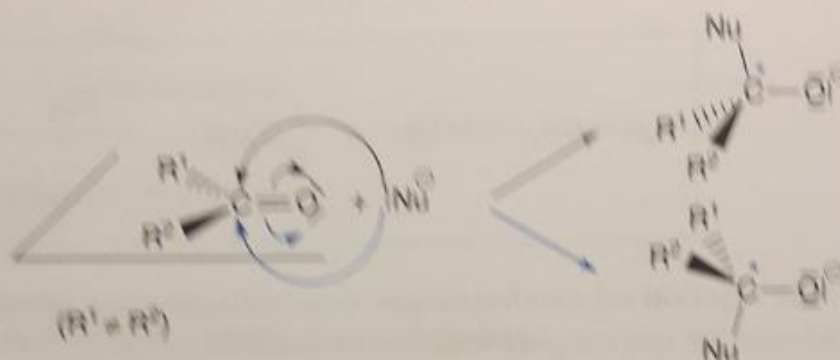


Sur la BV le lobe est plus gros sur le C de meilleur recouvrement. (électrophilie)
 Sur la HO ————— O ————— (Nucleophilie).
 Fukui (prix Nobel 1981)

2) Stéréosélectivité

3.2.2. Stéréosélectivité

Généralement, si les groupes $-R^1$ et $-R^2$ ne sont pas chiraux, les 2 faces du groupe carbonyle sont équivalentes ; l'attaque du nucléophile se déroule avec la même probabilité sur chaque face, d'où l'obtention d'un mélange racémique. La réaction n'est donc pas stéréosélective.



Mais si les deux faces du groupe carbonyle ne sont pas équivalentes, la réaction devient stéréosélective : sous contrôle cinétique stérique, un nucléophile volumineux attaque préférentiellement la face la moins encombrée (voir exercice n° 1 de « Savoir résoudre les exercices »).

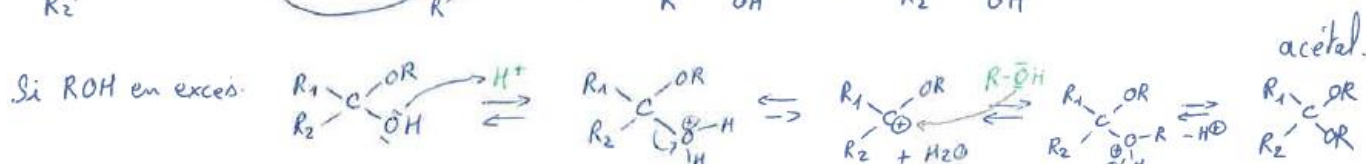
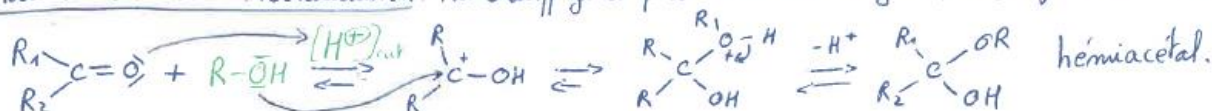
3) assistance électrophile (p 793 j'intègre PC-PC*) : Acétalisation

Assistance électrophile (p 793)

L'analyse des orbitales frontalières permet également de comprendre l'effet de l'assistance électrophile, lors des additions nucléophiles en milieu acide.

L'alcool joue le rôle de nucléophile et la fonction carbonyle d'électrophile. Le fait de protoner préalablement la fonction carbonyle va avoir une incidence sur la cinétique de la réaction, puisque l'acide va jouer le rôle de catalyseur.

Addition d'Alcool : Acétalisation : Par chauffage en présence de HCl anhydre (catalyseur de l'acétal facile)



Rq: Equilibre peu déplacé vers l'acétal, on l'augmente par excès d'OH ou en éliminant H₂O (Dean Stark)
 - Acétalisation est un moyen de protéger une fonction carbonyle car l'acétal est inerte (peu réactif) et son hydrolyse est facile par excès d'acide.
 - note, pendant ce temps on peut faire autre chose avec le reste de la fonction.

Le tableau 12.3 indique les énergies des orbitales frontalières de l'éthanal et de l'éthanal protoné :

	CH ₃ CH=O		CH ₃ CH=OH ⁺ (vide)		CH ₃ CH=OH ⁺ (CH ₃ OH)	
Type OM	n (HO)	π* (BV)	n (HO)	π* (BV)	n (HO)	π* (BV)
Énergie / eV	-10,71	0,83	-19,32	-7,13	-13,87	-1,85

TABLE 12.3 – Orbitales frontalières de l'éthanal et de l'éthanal protoné

Pour trouver les valeurs on peut aller sur ce site (il est aussi dans eduscol donc peut-être disponible le jour de l'oral)

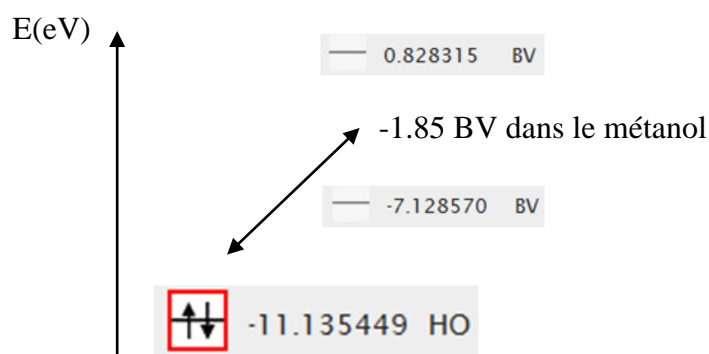
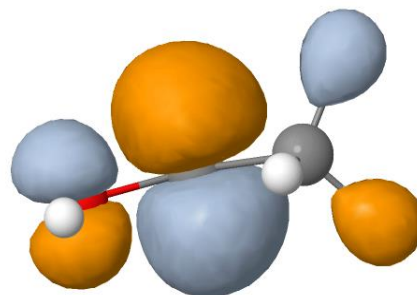
<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

Le problème c'est que les valeurs sont données dans le vide et on voit bien dans le tableau du livre que le solvant a une influence non négligeable.

OrbiMol
 couleur du fond couleur du texte
☒ nom ☒ numéro ☒ énergie ☒ occupation ☐ résolution 640x480 Model Kit

CH₃CHOH⁺
 MO 10 (17) - LUMO
 E = -7.128570 eV
 type V.

OrbiMol v3.1



Le fait de protoner la fonction carbonyle va considérablement abaisser l'énergie de la BV ce qui va augmenter l'électrophilie de l'atome de carbone du groupe carbonyle.

Péda

TS : Comprendre : Loi et modèle

Thème : Structure et transformation de la matière

Aspect microscopique :

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

des réactifs et des produits.

Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).

Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Titre de la séance :

Pré requis : p307 (Bordas)

- Un doublet d'électrons peut être liant (liaison covalente) ou non liant
- Un atome est plus électronégatif que celui auquel il est lié s'il attire à lui les électrons de la liaison.
- Une liaison entre 2 atomes présentant une différence d'électronégativité est dite polarisée
- Connaître la notion de sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.
- Connaître les groupes caractéristiques et les règles de nomenclature

Partie concernée du programme (avec notion et contenu et compétences attendues)

Aspect microscopique :

- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.
- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel.

Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).

Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.

Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Type d'activité : Activité expérimentale (2H) : Sites donneur et accepteur de doublet

Condition de mise en œuvre : Séance de travaux pratiques en demi-groupe

Objectifs :

- Représenter le mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe
- Comprendre les différentes étapes d'un mécanisme réactionnel en identifiant les sites donneurs et accepteurs

Compétences expérimentales :

Compétences travaillées.	Détails	A ✓	B	C	D x
S'approprier	Extraire des informations utiles. (Pictogramme de sécurité)				
Analyser	Organiser et exploiter ses connaissances Analyser un résultat expérimental Associer un modèle à un phénomène				
Réaliser	Réaliser le dispositif expérimental correspondant au protocole. Respecter les règles de sécurité				
Communiquer	Rédiger une réponse (écrite ou orale)				

Travail à faire à la maison

Étude de documents

Le modèle de Lewis

Dans la représentation de Lewis d'une espèce chimique, les atomes usuels vérifient la règle du duet ou de l'octet, en s'entourant d'un ou de quatre doublets d'électrons.

Lorsque l'atome ne porte pas de charge, la répartition des doublets liants et non liants autour de cet atome est donnée dans le tableau suivant :

Atome	H	C	N	O	Cl
Nombre de doublets liants	1	4	3	2	1
Nombre de doublets non liants	0	0	1	2	3

Fig. 1 Nombre de doublets de quelques atomes usuels.

Lorsque l'atome porte une charge, la répartition est différente :

– un atome qui perd un doublet liant et gagne un doublet non liant porte une charge entière négative, symbolisée par \ominus (Fig. 2 a) ;

– un atome qui perd un doublet non liant et gagne un doublet liant porte une charge entière positive, symbolisée par \oplus (Fig. 2 b) ;

– les atomes C et H peuvent perdre un doublet liant (ils ne vérifient donc plus la règle de l'octet et du duet). Ils portent alors une charge \oplus (Fig. 2 c).

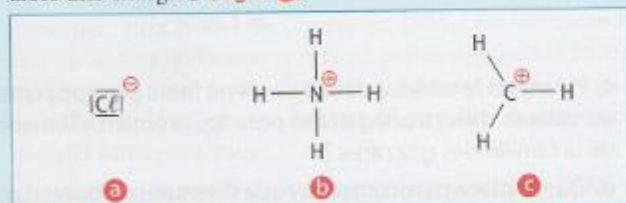


Fig. 2 Représentation de Lewis : a de l'ion chlorure Cl^- ; b de l'ion ammonium NH_4^+ ; c de l'ion H_3C^+ .

Le modèle de la flèche courbe

En se basant sur des observations expérimentales, les chimistes élaborent un mécanisme réactionnel qui décrit dans le détail et à l'échelle moléculaire, le déroulement de chaque étape d'une transformation chimique, en particulier la nature des liaisons formées et rompues, et l'ordre dans lequel se font ces formations et ces ruptures. Lors de chaque étape, la formation (Fig. 3 a) et/ou la rupture (Fig. 3 b) de liaisons sont la conséquence du déplacement d'un ou plusieurs doublets d'électrons, représenté par le modèle de la flèche courbe. La flèche courbe part d'un doublet d'électrons liant ou non liant et pointe vers un site déficient en électrons.

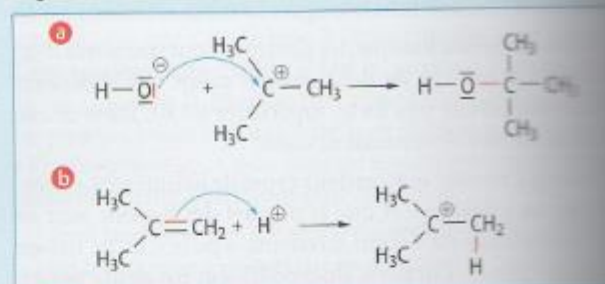


Fig. 3 a Formation d'une liaison O-C. b Rupture d'une liaison C-C et formation d'une liaison C-H.

L'arrivée d'une flèche sur un atome déclenche souvent le départ d'une autre flèche (Fig. 4).

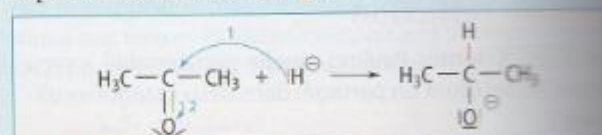


Fig. 4 Étape mettant en jeu deux déplacements de doublets.

Pistes de réflexion

1 Pour chaque représentation de la figure 2, justifier la charge portée par les atomes Cl, N et C en faisant le décompte des doublets liants ou non liants entourant ces atomes.

2 Donner la représentation de Lewis des espèces chargées : H^+ ; H^- ; HO^- ; $H_3C-CH_2^+$; $H_3C-CO_2^-$; Br^- ; H_3CO^- ; NH_2^- .

3 a. En se référant à la figure 4 de l'activité 1, calculer la différence d'électronégativité entre les deux atomes mis en jeu dans la liaison $C=O$, puis prévoir sa polarisation.

b. En déduire ce qui, au sein de cette liaison, permet d'expliquer le sens du déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1 de la figure 4.

4 a. Réécrire l'étape de la figure 4 en ne représentant que le déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1.

b. Dans l'espèce formée dans ce cas, quelle est la charge portée par l'atome de carbone central ?

c. Cet atome respecte-t-il la règle de l'octet ?

d. En déduire pourquoi l'arrivée de la flèche 1 sur l'atome de carbone déclenche le départ de la flèche 2.

Pour conclure

5 Quelle peut être la nature initiale (liant ou non liant) du doublet d'électrons qui se déplace lors d'une étape de formation de liaison ? lors d'une étape de rupture de liaison ?

Activité 3

Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons

Formation et rupture de liaisons s'expliquent par le déplacement d'électrons depuis un site donneur vers un site accepteur de doublet d'électrons.

TP

Activité expérimentale

Compétences expérimentales évaluées

- Analyser un résultat expérimental.
- Associer un modèle à un phénomène.

Principe

La réaction d'estérification entre l'acide éthanóïque et l'éthanol conduit à la formation d'un ester odorant, l'éthanoate d'éthyle. Appelé plus couramment acétate d'éthyle, c'est un solvant qui entre dans la composition des dissolvants.

Mise en œuvre au laboratoire

Produits

- acide éthanóïque pur
- éthanol à 95 %
- acide sulfurique à 95 % dans un flacon compte-gouttes
- solution saturée de chlorure de sodium

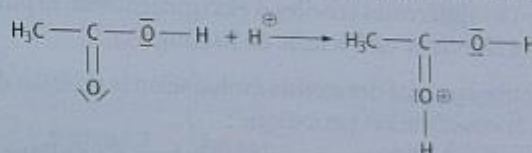
On portera des lunettes et des gants.

Tests de solubilité

- Verser un peu de solution saturée de chlorure de sodium dans deux tubes à essais, l'un contenant de l'éthanol, et l'autre de l'acide éthanóïque. Observer le nombre de phases liquides dans les deux cas.

L'ion hydrogène H^+ est-il un site donneur ou accepteur de doublet d'électrons ?

La première étape du mécanisme réactionnel est une étape de protonation de l'acide éthanóïque, qui peut s'écrire :



b. Identifier, dans la molécule d'acide éthanóïque, le site donneur du doublet d'électrons permettant d'expliquer la formation de la liaison entre O et H.

c. Recopier cette étape et relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons identifiés dans les deux questions précédentes.

4 Les deuxième et quatrième étapes du mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification sont les suivantes :

Étape 2 :

H

Synthèse de l'acétate d'éthyle

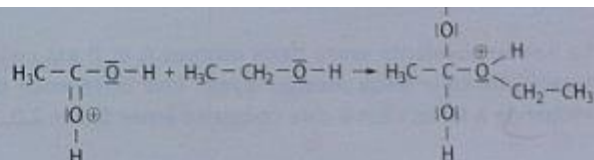
• Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'éthanol, 10 mL d'acide éthanóïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.

• Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer et agiter le mélange dans un bain-marie bouillant (Fig. 1).

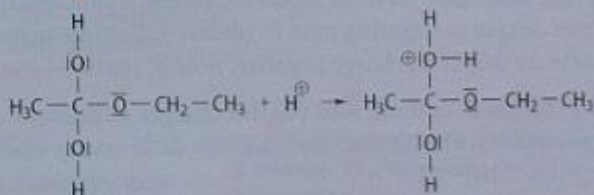
• Au bout de quelques minutes, verser le mélange dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium. Observer.



Fig. 1 Montage expérimental.



Étape 4 :



a. À chaque étape, associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».

b. Recopier chaque étape. Relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons et représenter, si nécessaire, toute autre flèche courbe qui explique la formation ou la rupture des liaisons mises en jeu.

Pour conclure

5. Un site donneur de doublet d'électrons peut-il être uniquement localisé sur un atome possédant un doublet non liant ?

6. Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

Séquence 4 ■ Déplacements d'électrons en chimie organique 3

TP : Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.




CONTEXTE




Principe

La réaction d'estérification entre l'acide éthanóïque et l'éthanol conduit à la formation d'un ester odorant, l'éthanoate d'éthyle. Appelé plus couramment acétate d'éthyle, c'est un solvant qui entre dans la composition des dissolvants.

DOCUMENTS A VOTRE DISPOSITION

Document 1 :

Acide éthanóïque pur	Solubilité non précisée.	SGH05  SGH07 	R : S :
Ethanol à 95 %	Solubilité non précisée.	SGH02 	R : S :

Acide sulfurique à 95%	soluble dans l'eau		R :	
Ethanoate d'éthyle	Peu soluble dans l'eau	 	R :	
			S :	

Document 3 : Protocole de la synthèse de l'acétate d'éthyle

Synthèse de l'acétate d'éthyle

• Dans un erlenmeyer, introduire 10 mL d'éthanol, 10 mL d'acide éthanóïque et quelques gouttes d'acide sulfurique.

• Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer et agiter le mélange dans un bain-marie bouillant (Fig. 1).

• Au bout de quelques minutes, verser le mélange dans un verre à pied contenant une solution saturée de chlorure de sodium. Observer.

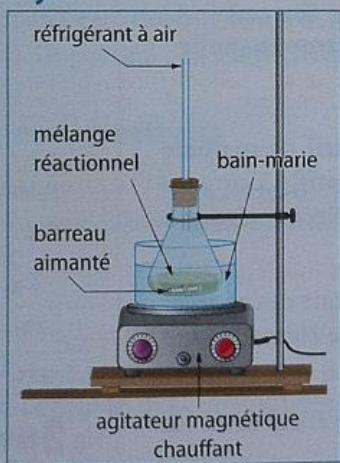


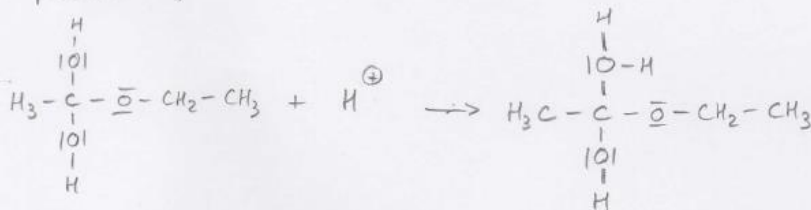
Fig. 1 Montage expérimental.

Remarque (à l'oral) : On modifie le montage dans lequel on place un support élévateur et on demande aux élèves de faire la manipulation avec un chauffe ballon plutôt que d'utiliser un bain-marie bouillant (mieux pour la sécurité)

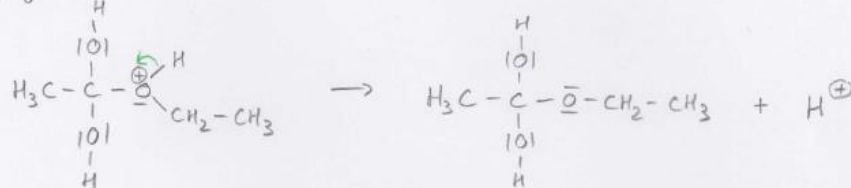
Document 5 : Mécanisme réactionnel proposé par un élève de Terminal (attention certaines étapes peuvent être erronées ou dans le désordre)

Remarque : Ne pas faire d'étape erroné au cas ou un élève passerait à coté il aurait une faute sur son cahier. A la place il suffit simplement de ne représenter aucunes flèches et de le demander de les placer eux même)

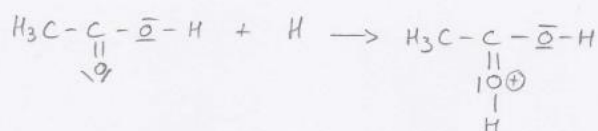
Etape : protonation ?



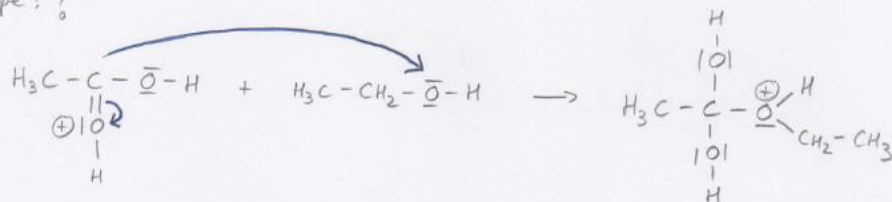
Etape : ?



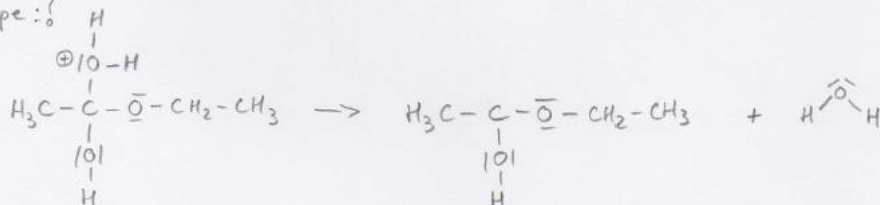
Etape : ?



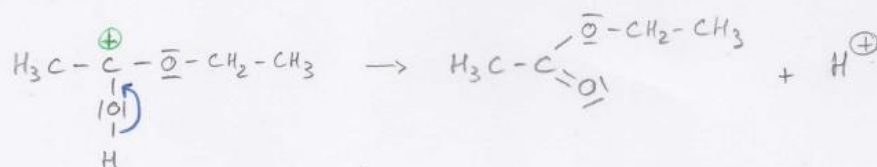
Etape : ?



Etape : ?



Etape 6: Régénération du catalyseur.



TRAVAIL A EFFECTUER

1. Analyse du protocole (20 minutes conseillées) (APP)

- 1.1. Etudier le protocole proposé dans le document 3 et indiquer si des précautions particulières doivent être prises.
- 1.2. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant la représentation de Lewis pour les réactifs et les produits

APPEL N°1

Appeler le professeur puis après validation, passer à la suite.

2. Réalisation du protocole ; observations ; schéma (30 minutes conseillées) (REA)

- 2.1. Réaliser le protocole du document 3, en respectant les consignes de sécurité mises en évidence dans la partie Analyser.

2.2. Noter vos observations faites au cours de l'étape 4.

2.3. Quels est l'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium ? (vous pouvez faire des manipulations supplémentaires après validation par le professeur).

APPEL N°2	Appeler le professeur <u>puis après validation</u>, passer à la suite.
------------------	---

Remarque : Ne pas forcément faire l'étape suivante car il faudrait neutraliser l'acide par de l'hydrogénocarbonate de potassium (KHCO_3 appelé aussi bicarbonate de potassium) solide et ne surtout pas neutraliser avec de la soude car l'eau contenu dans la soude déplacerait l'équilibre en hydrolysant l'ester.

2.4. A l'aide du matériel mis à disposition séparer la phase organique de la phase aqueuse.

3. Exploitation (30 minutes conseillées). (ANA)

3.1. La réaction met en jeu une catalyse acide, l'acide sulfurique fournissant les ions hydrogènes H^+ , écrire le mécanisme réactionnel de cette première étape en justifiant votre choix et en utilisant la notation des flèches courbes.

3.2. Proposer un mécanisme réactionnel des étapes 2,3,4 ,5 et 6 en utilisant la notation des flèches courbes. A chaque étape associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».

3.3. Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

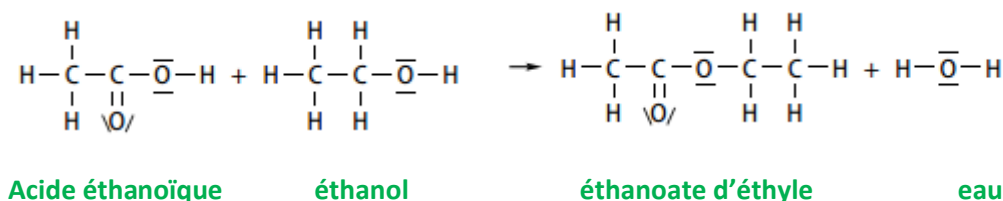
TRAVAIL A EFFECTUER

1. Analyse du protocole (20 minutes conseillées)

- 1.1. Etudier le protocole proposé dans le document 3 et indiquer si des précautions particulières doivent être prises.

On portera une blouse des lunettes et des gants car l'acide sulfurique concentré est corrosif et l'éthanol est inflammable

- 1.2. Ecrire l'équation de cette réaction en utilisant la représentation de Lewis pour les réactifs et les produits



APPEL N°1	Appeler le professeur <u>puis après validation</u> , passer à la suite.
-----------	---

2. Réalisation du protocole ; observations ; schéma (30 minutes conseillées)

- 2.1. Réaliser le protocole du document 3, en respectant les consignes de sécurité mises en évidence dans la partie Analyser.
- 2.2. Noter vos observations faites au cours de l'étape 4.

On voit l'apparition de deux phases

- 2.3. Quels est l'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium ? (vous pouvez faire des manipulations supplémentaires après validation par le professeur)

On verse un peu de solution saturée de chlorure de sodium dans 2 tubes à essai, l'un contenant de l'éthanol et l'autre de l'acide éthanöïque. On observe une seule phase donc l'acide éthanöïque et l'éthanol sont solubles dans l'eau

L'intérêt de l'ajout de chlorure de sodium est de faire un relargage afin de diminuer la solubilité de l'ester

APPEL N°2	Appeler le professeur <u>puis après validation</u> , passer à la suite.
-----------	---

- 2.4. A l'aide du matériel mis à disposition séparer la phase organique de la phase aqueuse

Utiliser l'ampoule à décanter (et rajouter de la solution saturée en chlorure de sodium pour savoir où est la phase organique de la phase aqueuse)

3. Exploitation (30 minutes conseillées).

- 3.1. La réaction met en jeu une catalyse acide, l'acide sulfurique fournissant les ions hydrogènes H⁺, écrire le mécanisme réactionnel de cette première étape en justifiant votre choix et en utilisant la notation des flèches courbes.

Aide 1

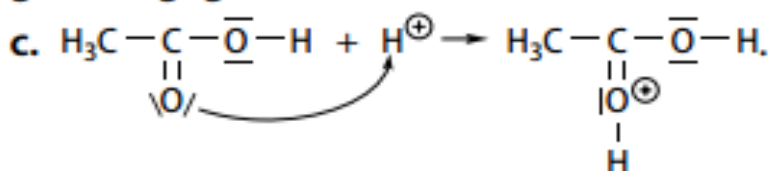
un site *donneur* de doublet d'électrons est un site à forte densité électronique (charge entière -, double liaison, charge partielle négative, doublet non liant dans la représentation de Lewis ou doublet liant d'une double liaison par ex...) Un site *accepteur* de doublet d'électrons est un site de faible densité électronique (comme une charge entière +, une charge partielle positive).

Aide 2

Une flèche double part toujours du site donneur vers le site accepteur (jamais l'inverse, cela vient du fait que les charges plus attirent les charges -)

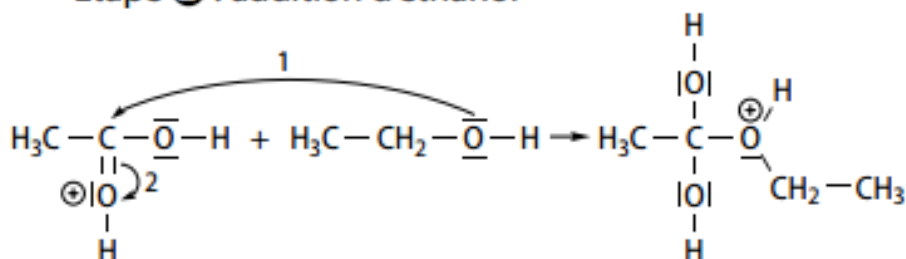
Remarque : problème rencontré par l'élève, il y a plusieurs possibilités : O lié au C et O lié au H lui expliquer pourquoi l'un est prioritaire devant l'autre (le O de la liaison C=O a une densité électronique plus forte que celle de O-H)

b. Dans la molécule d'acide éthanoïque, le site donneur du doublet d'électrons permettant d'expliquer la formation de la liaison entre O et H est l'atome d'oxygène engagé dans la liaison double C=O.



3.2. Proposer un mécanisme réactionnel des étapes 2,3,4, 5 et 6, en utilisant la notation des flèches courbes. A chaque étape associer un des termes de la liste suivante : « protonation » ; « déprotonation » ; « addition d'éthanol » ; « élimination d'eau ».

• **Étape ② : addition d'éthanol**

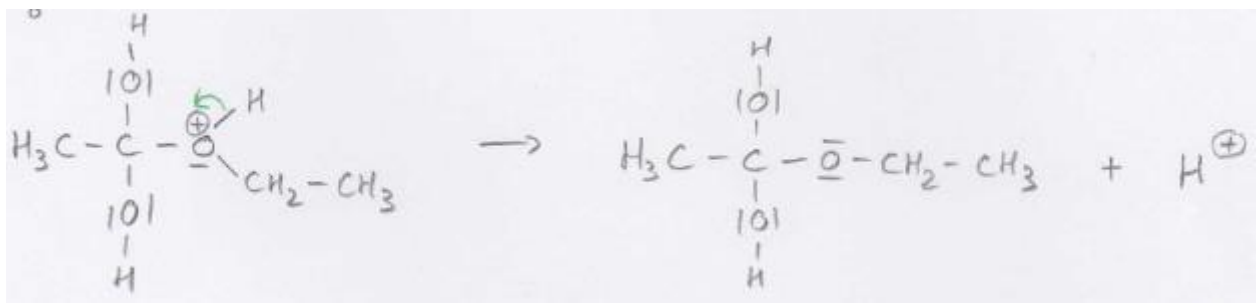


La flèche 1 relie les sites donneur et accepteur de doublet d'électrons, et déclenche le départ de la flèche 2.

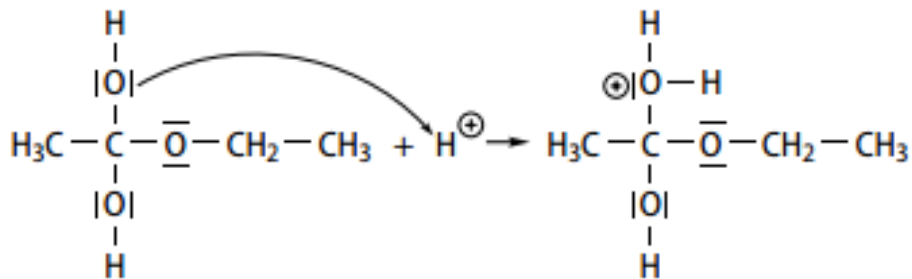
Étape 3 : déprotonation (Pas d'erreur dans le document, juste le nom) ou mettre une erreur et prévoir une aide

Aide 3:

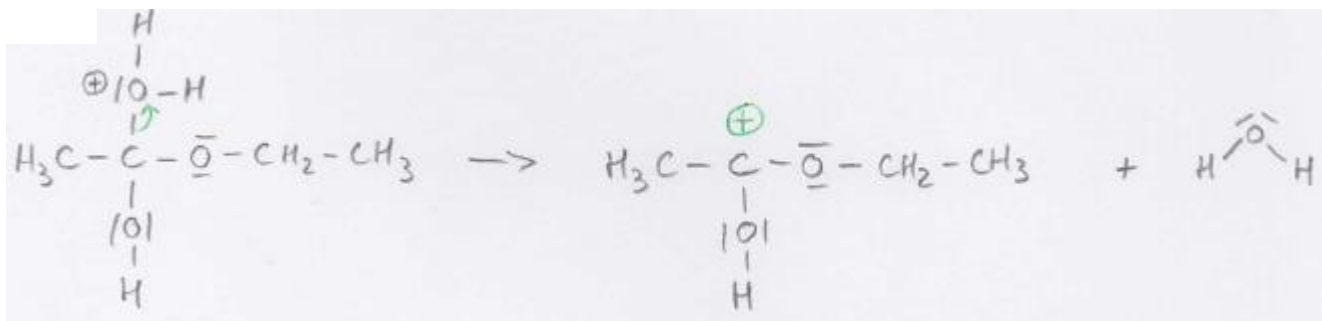
Lors d'une étape de dissociation à l'intérieur d'une molécule, la flèche courbe ne relie pas un site donneur et accepteur mais traduit la rupture de la liaison



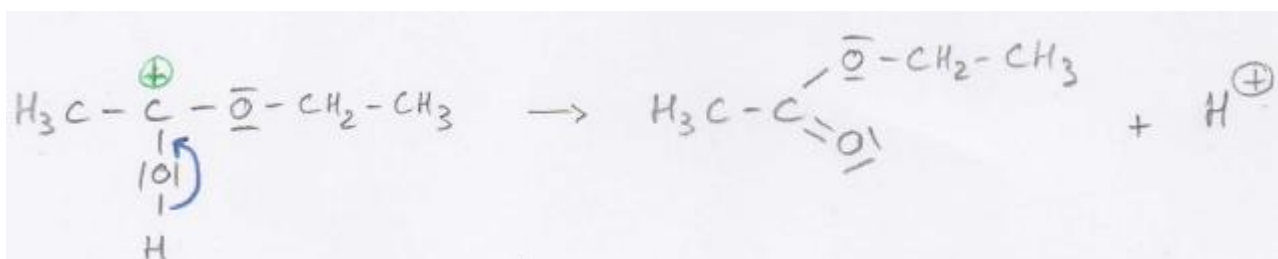
• Étape ④ : protonation



Étape 5 : élimination d'eau



Étape 6 : Régénération du catalyseur



3.3. Sur quel type d'atome peut être localisé un site accepteur de doublet d'électrons ?

6. Un site accepteur de doublet d'électrons peut être localisé sur un atome possédant une charge entière positive (cas de H^+ dans les étapes ① et ④) ou sur l'atome d'une liaison polarisée possédant une charge partielle positive δ^+ (cas du carbone dans l'étape ②).

Conclusion : Un mécanisme réactionnel décrit le déroulement à l'échelle moléculaire de chaque étape d'une transformation chimique ; en particulier la nature des liaisons formées et rompues et l'ordre dans lequel ce font ces formations et ruptures.

Question :

- Comment caractériser le produit formé avec les élèves de TS ? mesure de l'indice de réfraction
- A quoi sert une acétalisation ? protection de la fonction carbonyle
- La réaction est-elle réversible ?
- Dans quel milieu ? Acide ou basique ?
- Deux élèves qui auraient fait la même chose peuvent-ils avoir des notes différentes ? Oui, suivant l'autonomie des élèves

Note : 11/20