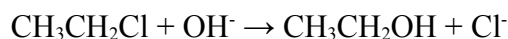


Chapitre 3 Introduction aux mécanismes de réaction de la chimie organique

I. Bilan des réactions en chimie organique

- **substitution**: un atome ou un groupe d'atomes en remplace un autre dans la molécule initiale

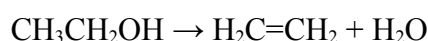


OH remplace le Cl

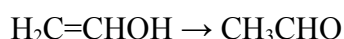
- **addition**: une molécule se scinde en 2 fragments qui se fixent sur une autre molécule



- **élimination**: une molécule perd certains de ces atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation)



- **transposition**: certains atomes ou groupes d'atomes changent de place dans la molécule



II. Aspects énergétique et cinétique

Les réactions s'accompagnent presque toujours d'échanges d'énergie entre le système en réaction et l'extérieur.

On parle de réaction **exoénergique** lorsque l'énergie est cédée au milieu extérieur.

On parle de réaction **endoénergique** lorsque l'énergie est fournie au système.

Si l'énergie est sous forme de chaleur on parle de réactions **exothermique** et **endothermique**.

La libération d'énergie par un système dans lequel se produit une réaction chimique signifie qu'il est plus stable dans son état final (EF) que dans son état initial (EI), on parle alors de **réaction spontanée** c'est-à-dire sans apport d'énergie.

On peut calculer la variation d'**enthalpie libre**:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{la réaction est spontanée si } \Delta G < 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

1. Énergie d'activation

Dans la matière, les molécules sont en perpétuelle agitation, et les réactions ont lieu lors de leurs collisions.

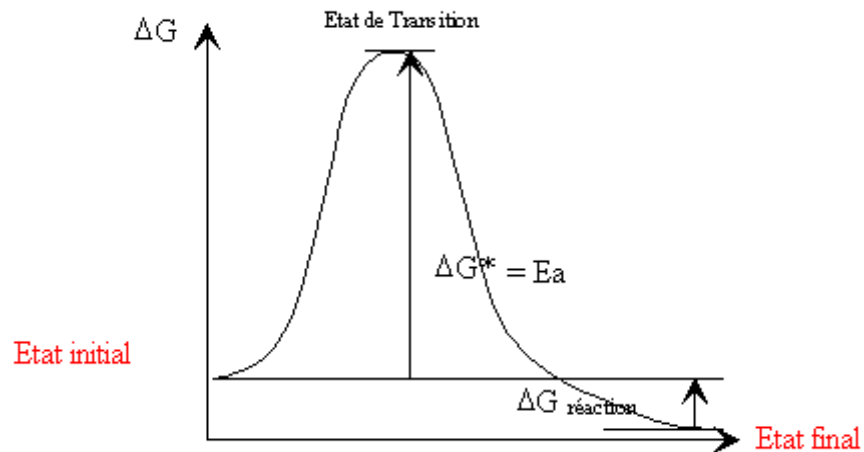
Pour qu'une collision ait lieu, il faut que les chocs soient efficaces c'est-à-dire qu'ils doivent:

- au moment de la collision, les deux molécules doivent être favorablement orientées l'une par rapport à l'autre, de façon à ce que les atomes appelés à se lier entre eux sont effectivement en contact
- l'énergie cinétique des molécules doit être suffisante pour que malgré les forces de répulsion qui se manifestent aux très courtes distances, il y ait recouvrement des nuages électroniques

Une collision est efficace si le système formé par les molécules initiales peut passer par un état de transition (ou complexe activé) dans lequel son énergie partielle est supérieure à celle que possédaient initialement ensemble les molécules séparées. Ce gain d'énergie potentielle est appelée énergie d'activation notée E_a .

L'état de transition n'est pas un état stable.

2. Réaction élémentaire

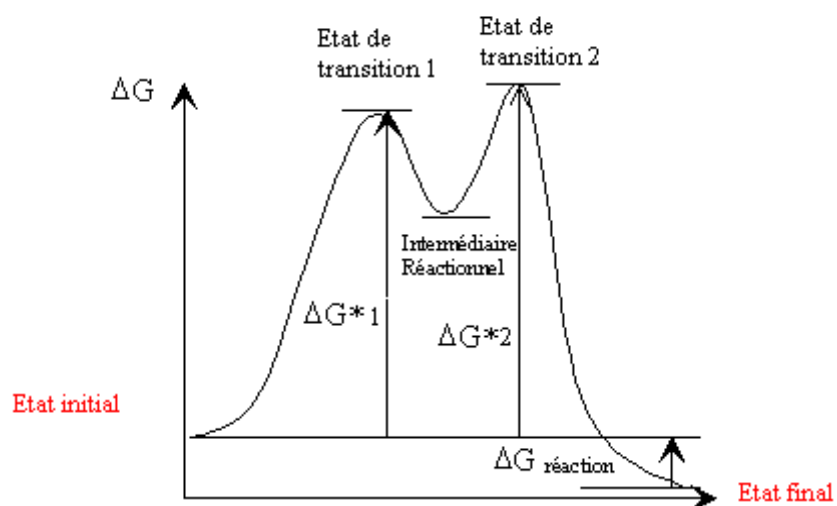


La réaction s'accomplit en un seul acte, on parle alors de réaction élémentaire.

3. Réaction complexe

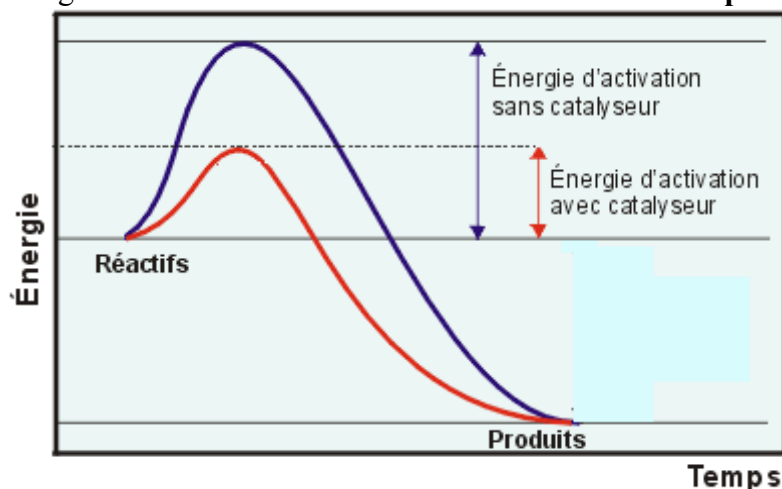
De nombreuses réactions s'effectuent en 2 ou plusieurs étapes, par une succession de réactions élémentaires; ce sont des réactions complexes. C'est presque toujours le cas lorsque le premier membre de l'équation bilan comporte plus de 2 molécules ou ions.

Plus un intermédiaire est stable, plus le creux entre les deux états de transition est profond. En conséquence, il peut exister deux intermédiaires différents formés à partir de la même molécule initiale, le plus stable se forme le plus rapidement et détermine l'orientation préférentielle de la réaction.



4. Réaction catalysée

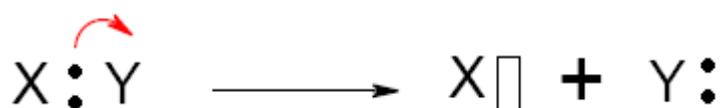
Un catalyseur est un corps qui, par sa présence dans un système capable d'évoluer chimiquement, accélère la transformation sans participer à son bilan **sans être modifié**. Il peut donc resservir. Sa présence **abaisse** l'énergie d'activation de la transformation et la rend donc **plus rapide**.



III. Aspect électronique des réactions

1. Réaction hétérolytique

La **rupture hétérolytique** est un processus **dissymétrique**: le **doublet de covalence** reste constitué et il est conservé par l'élément le plus **électronégatif** des 2 éléments; l'autre se trouve alors porteur d'une **lacune électronique**.



Avec Y plus électronégatif que X.

La formation d'une liaison selon le processus inverse est la mise en commun d'un doublet déjà constitué, apporté par l'un des atomes, l'autre disposant d'une lacune électronique.



Les réactions hétérolytiques concernent les composés qui comportent des liaisons plus ou moins polarisées. Elles peuvent avoir lieu à la température ordinaire, en phase liquide dans un solvant, surtout si ce dernier est polaire grâce au phénomène de solvation.

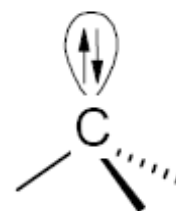
Parmi les intermédiaires des réactions hétérolytiques, les carbocations et les carbanions jouent un rôle particulièrement important.

2. Carbanions

Un carbanion est un anion dont la charge négative est portée par un atome de carbone: CH_3^- ou $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ sont des carbanions mais $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ n'en est pas un car la charge est portée par un oxygène.

Formation du carbanion: rupture hétérolytique d'une liaison entre un carbone et un atome **moins électronégatif** que lui (un métal par exemple).

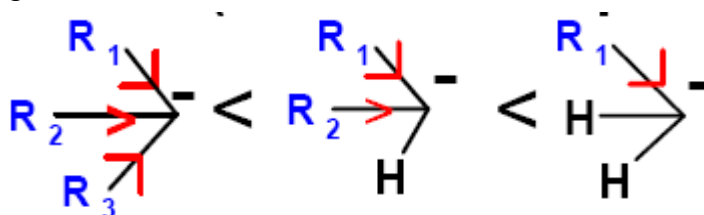
Un carbanion saturé a une géométrie **pyramidale**, inscrite dans un tétraèdre dont la 4^{ème} direction est occupée par le doublet non-liant.



Stabilité:

L'effet inductif répulsif des groupes alkyles défavorise un carbanion tertiaire par rapport à un carbanion primaire, car il tend à accroître la charge négative du carbone porteur du doublet non – liant.

Par contre un substituant attracteur (halogène par ex) exerce un effet favorable à la stabilité, en dispersant la charge négative.



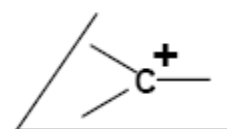
Le carbanion est également stabilisé par effet mésomère -M.

3. Carbocations

Un carbocation est un cation dont la charge positive est portée par un atome de carbone: CH_3CH_2^+ ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^+\text{HCH}_3$ sont des carbocations mais $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$ n'en est pas un car la charge est portée par l'azote.

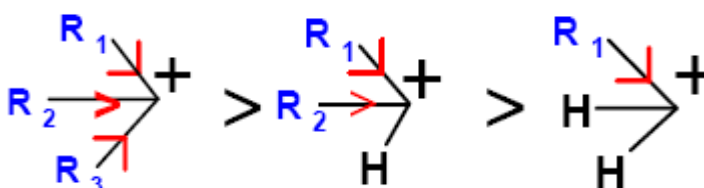
Formation du carbocation: rupture hétérolytique d'une liaison entre le carbone et un atome **plus électronégatif** que lui (un halogène par exemple).

Le carbocation possède une géométrie **trigonale plane**.



Stabilité:

Il est d'autant plus stable que le carbone positif est entouré d'un plus grand nombre de groupements alkyles. En effet leur caractère inductif répulsif tend à combler partiellement le déficit existant au niveau de ce carbone.



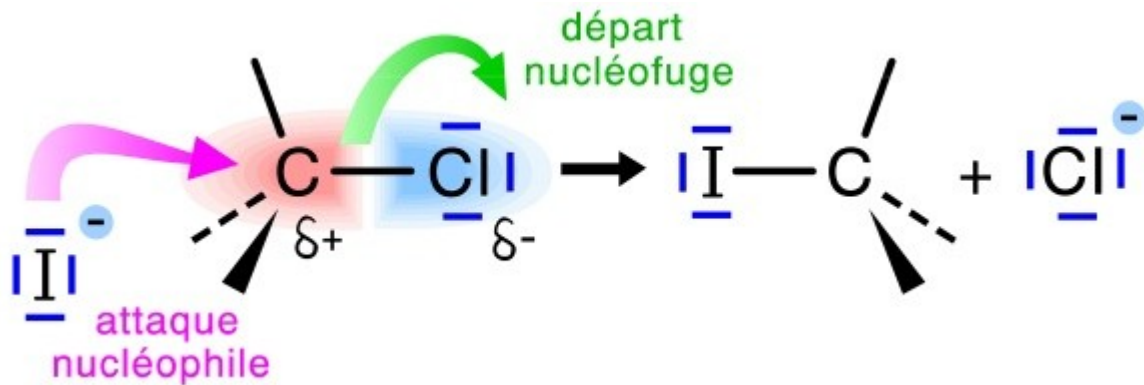
Il est également stabilisé par effet mésomère +M.

4. Electrophiles et nucléophiles

Certains réactifs ont besoin, pour se lier, d'un doublet d'électrons fourni par leur partenaire (partenaire particulier chercher partenaire particulière... XD). Ils réagissent donc préférentiellement sur les sites de forte densité électronique; on les appelle les réactifs **électrophiles**. Ils possèdent une **lacune électronique**. Les **cations** entrent évidemment dans cette catégorie.

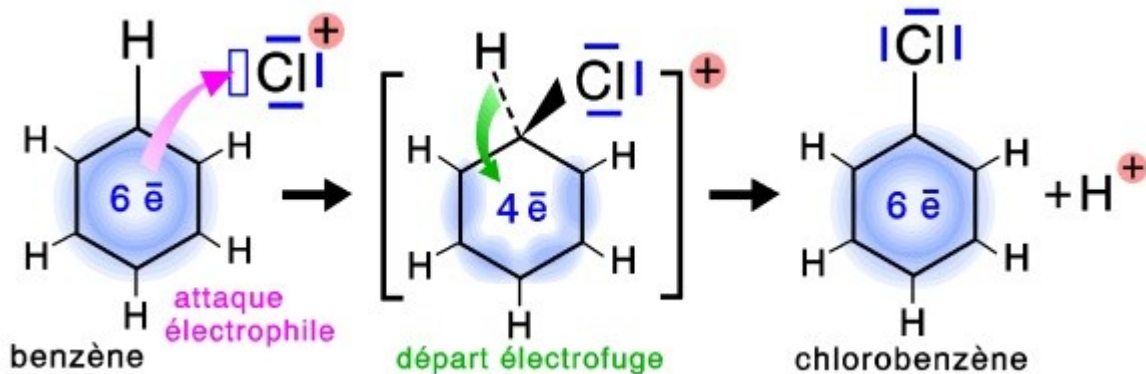
D'autres, au contraire, possèdent les électrons nécessaires à la formation d'une liaison, sous la forme

d'un **doublet non-liant**. Ils réagissent donc préférentiellement avec les sites de faible densité électronique; on les appelle réactifs **nucléophiles**. Les **anions**, entre autres, appartiennent à cette catégorie.

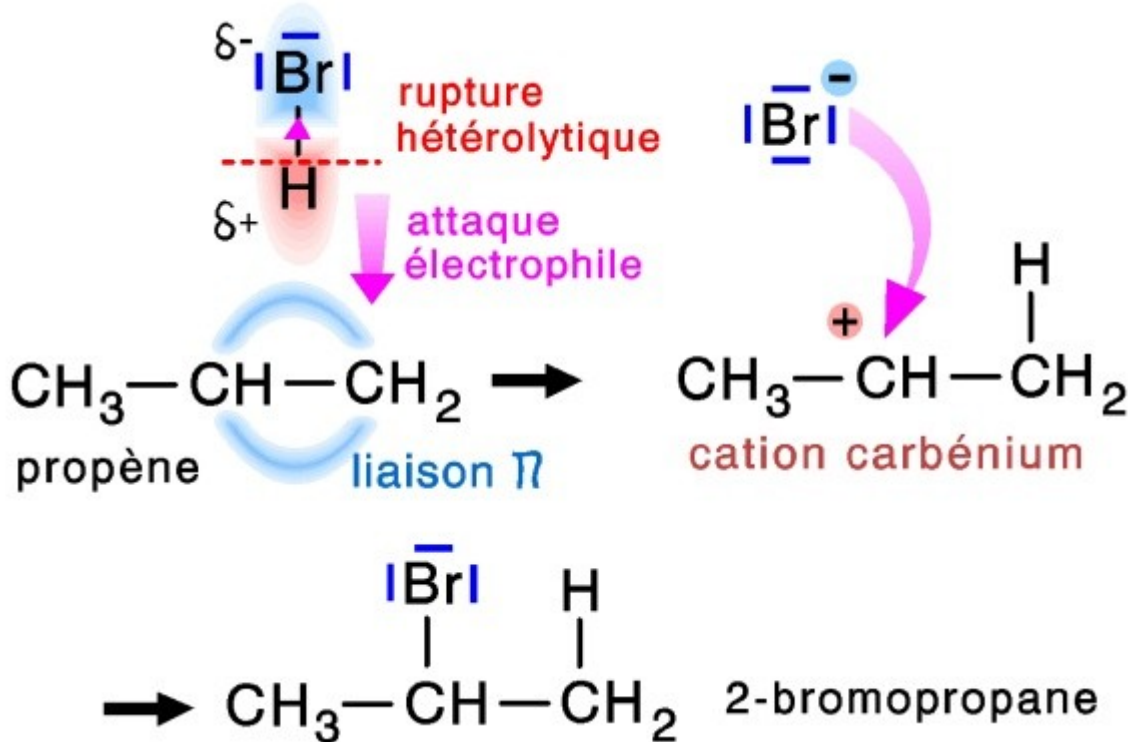


I⁻ a un comportement nucléophile alors que le carbone de CH₃Cl a un comportement électrophile. On parle pour ce genre de réaction de **substitution nucléophile (SN)**.

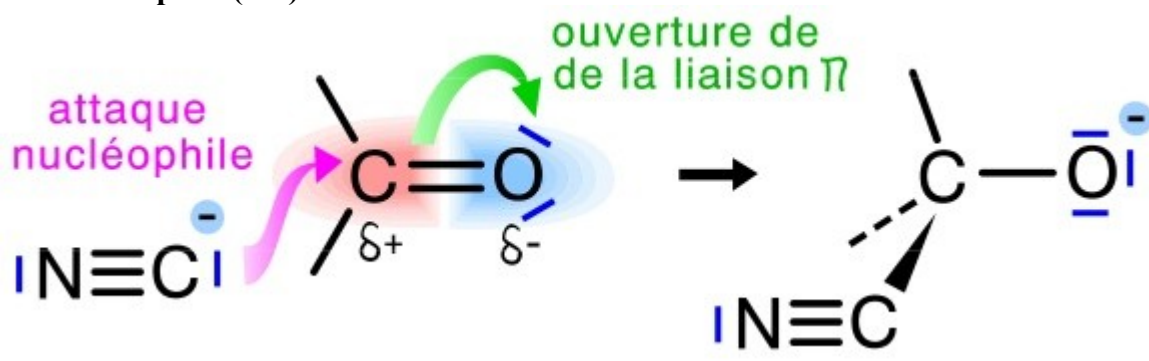
Exemple de **substitution électrophile (SE)**:



Addition électrophile (AE):



Addition nucléophile (AN):



Les réactions d'additions, de substitutions et d'éliminations seront traitées en détails dans les prochains chapitres notamment ceux concernant les alcènes et les dérivés halogénés. Dans ce chapitre j'ai préféré illustrer les réactions à l'aide d'exemple pour vous permettre une première compréhension, dans l'autre vous aurez l'aspect théorique (et chiant) qui marche pour toutes les réactions, quels que soient les réactifs mis en jeu...

IV Rôle des solvants

Les solvants jouent plusieurs rôles

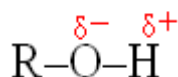
- rôle physique : Il crée un milieu homogène dans lequel les réactifs sont en contact intime. Ceci est particulièrement important si les réactifs ne sont pas mutuellement solubles, et surtout s'il s'agit de solides. Il permet de contrôler la vitesse de la réaction, en ajustant les concentrations des réactifs à une valeur convenable
- rôle chimique : Un solvant est rarement un milieu inerte par rapport à la réaction. Souvent il joue un rôle actif et peut influencer considérablement sur sa vitesse et/ou modifier son mécanisme. Les «effets solvants» sont extrêmement importants dans les réactions hétérolytiques, surtout lorsque des charges électriques apparaissent ou disparaissent

On distingue

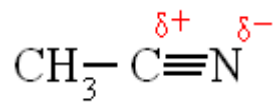
- Les solvants apolaires : sans moments électriques moléculaires, ils ne jouent aucun rôle chimique particulier (ex : les hydrocarbures saturés comme les alcènes et les alcynes)
- Les solvants polaires
 - Solvants protiques
 - Solvants aprotiques
- Les solvants protiques : ils contiennent un H lié à un atome fortement électronégatif (O par exemple). Grâce à cet H, déficitaire et porteur d'une charge partielle positive δ^+ , ils peuvent former des associations par liaisons hydrogènes avec un partenaire possédant un doublet libre



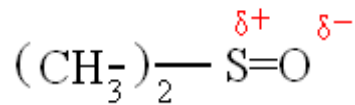
- ex : les alcools



- Les solvants aprotiques : ils n'ont pas d'hydrogènes associables, mais possèdent des sites fortement donneurs (négatifs) ou accepteurs (positifs)
 - ex : l'acétonitrile

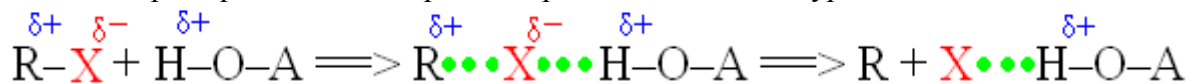


- ex : le diméthylsulfoxyde(DMSO)



Les effets de solvant les plus importants résultent des interactions que celui-ci peut établir, soit avec les molécules initiales (pouvoir ionisant), soit avec les ions formés (pouvoir de solvation)

- **Les solvants protiques** : généralement du type A-OH, forment des associations avec les sites négatifs, et solvatent particulièrement les anions. Ils favorisent par ex l'ionisation des dérivés halogénés R-X, et la formation d'un cation libre, donc très réactif
 - Les réactions qui s'effectuent par l'intermédiaire du carbocation R⁺ sont donc facilités par un solvant protique. C'est le cas par exemple des réactions de type SN1



- **Les solvants aprotiques** ont principalement un caractère donneur d'électrons, par le site négatif qu'ils possèdent. Ils solvatent tout particulièrement les cations et favorisent donc la forme d'anions libres, très réactifs. Ils activent entre autres les bases et les nucléophiles anioniques.
 - Ex : La base CH₃O⁻, provenant de la dissociation du méthylate de sodium CH₃ONa en CH₃O⁻ et Na⁺, enlève un H⁺ sur un carbone 10⁹ fois plus vite dans le DMSO que dans le méthanol CH₃OH (Le DMSO solvate Na⁺ et libère CH₃O⁻, alors que le méthanol solvate CH₃O⁻ par liaison hydrogène)
 - La substitution de I⁻ par F⁻ dans CH₃-I est 10⁷ fois plus rapide dans le DMSO que dans l'éthanol. Par contre si le réactif nucléophile est une molécule (H₂O, NH₃) et non un anion, l'effet est beaucoup plus faible

*Tous les cours de P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante:
<http://coursplbichat-larib.weebly.com>*