

CHAPITRE 5

Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels

PLAN

Déroulement des réactions
Exemples d'intermédiaires
Les grands types de réactions organiques

OBJECTIFS

- Étudier la transformation d'une molécule par une cause extérieure telle que la température ou un autre réactif
- Expliquer le déroulement de celles-ci au niveau moléculaire.

GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉROULEMENT DES RÉACTIONS ORGANIQUES

a) Définitions

Supposons une réaction hypothétique du type $A + B \rightarrow C$. Les composées de départ (ici A et B) qui réagissent entre eux portent le nom de **réactifs**, le ou les composés obtenus (ici C) sont les **produits**.

La représentation du déroulement de la réaction entre l'état initial et l'état final du point de vue énergie porte le nom de **trajet réactionnel**.

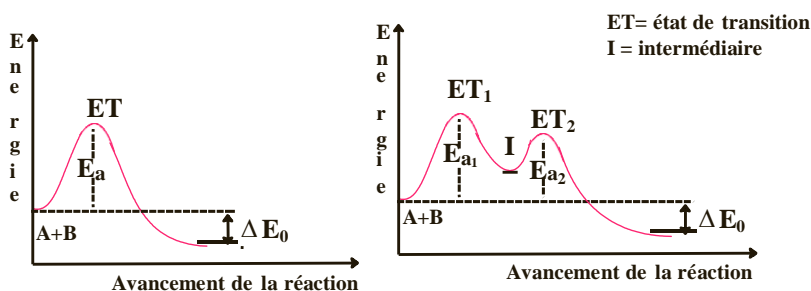
Lors d'une réaction il arrive parfois que plusieurs produits puissent se former. Deux aspects sont alors à envisager :

- soit il se forme préférentiellement le produit le plus stable, la réaction sera alors dite « **sous contrôle thermodynamique** » ;
- soit la réaction évolue vers le produit apte à se former le plus rapidement, la réaction sera alors « **sous contrôle cinétique** ».

b) Réactions concertées et multi-étapes

Une réaction sera concertée si elle s'effectue en une seule étape entre l'état initial et l'état final.

Considérons comme précédemment la réaction $A + B \rightarrow C$. Portons l'énergie en fonction de l'avancement de la réaction (fig. 5.1a). Le passage de l'état initial à l'état final se fait en passant par un maximum d'énergie appelé **état de transition ET**. La durée de vie de l'état de transition est extrêmement brève ($< 10^{-12}$ secondes) ; on ne peut donc isoler un composé dans un tel état.



a) réaction concertée.

b) réaction multiétape.

Figure 5.1 Trajet réactionnel d'une réaction concertée et d'une réaction en deux étapes.

La différence d'énergie ΔE_0 entre l'état initial et l'état final est une grandeur thermodynamique car elle ne dépend que des stabilités relatives des réactifs et des produits.



Pour qu'une réaction soit spontanée il faut que ΔE_0 soit négatif car un système physique a toujours tendance à abaisser son énergie.

E_a , qui représente l'énergie nécessaire pour parvenir à l'état de transition, porte le nom d'**énergie d'activation**.

C'est une grandeur cinétique donc liée à la constante de vitesse de la réaction k par la relation d'Arrhénius¹ $k = Ae^{-E_a/RT}$ (T est la température en kelvins et R la constante des gaz parfaits qui a pour valeur $8,3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il découle de cette formule que l'augmentation de l'énergie d'activation implique une diminution de la constante de vitesse. Il se peut que la réaction passe par un intermédiaire d'énergie

1. La cinétique chimique est étudiée dans les livres élémentaires de chimie générale.

supérieure ($\Delta E_o > 0$) (fig. 5.1b). Celui-ci n'est pas stable et il peut évoluer soit vers le produit initial, soit vers le produit final avec un second état de transition. On a alors une **réaction multi-étape**. On a dans le cas de ce schéma deux étapes élémentaires donc deux états de transition. Bien évidemment il peut y avoir plus de deux étapes — pour n étapes élémentaires, on a n états de transition.

L'examen du trajet réactionnel de la figure 5.1b montre également un minimum relatif d'énergie. Celui-ci correspond à un composé généralement de durée de vie assez limitée tout en étant observable voire même isolable ; il porte le nom d'**intermédiaire**. Il est particulièrement important de connaître avec le plus de précision possible sa structure et son énergie car c'est sa stabilité qui va déterminer la nature du (des) produit(s) formé(s) lorsqu'une réaction est sous contrôle cinétique. En d'autres termes :

Lorsque l'on a une réaction sous contrôle cinétique, si deux ou plusieurs intermédiaires peuvent se former, c'est l'intermédiaire le plus stable qui va mener au produit majoritaire¹.

Prenons le cas des réactions catalytiques. Rappelons qu'un **catalyseur** est un composé tel qu'un acide, une base, un complexe métallique ou un enzyme que l'on ajoute en petite quantité au milieu réactionnel pour que la réaction ait lieu. Un catalyseur a en général pour effet de diminuer l'énergie du ou des états de transition et donc d'augmenter considérablement la vitesse de la réaction, quitte à augmenter le nombre des étapes (fig. 5.2).

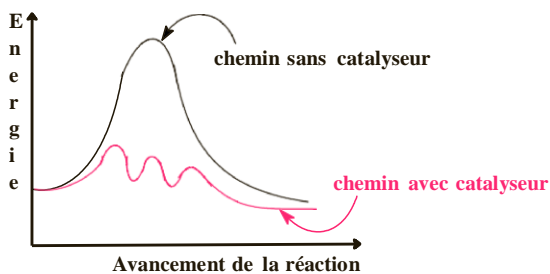


Figure 5.2 Modification du trajet réactionnel lié à la présence d'un catalyseur.

1. On a vu que la cinétique d'une réaction dépendait de son état de transition ; cependant il a été montré qu'au cours d'une réaction la structure de cet état de transition ressemblait fortement à la structure stable la plus proche en énergie (postulat de Hammond).

L'introduction du catalyseur implique plusieurs étapes élémentaires de moindre énergie pour mener aux produits. En conclusion :

Un **état de transition** correspond à un maximum d'énergie ; un **intermédiaire** correspond à un minimum d'énergie.

c) Mécanisme réactionnel

Comprendre une réaction nécessite en toute rigueur la connaissance de nombreux paramètres :

- est-ce une réaction concertée ou multi-étape ?
- quelle est la nature des liaisons rompues et formées ?
- quelles sont les structures des intermédiaires ?
- quel est éventuellement le rôle du catalyseur ?

L'étude d'une partie ou de la totalité de ces paramètres indispensables à la compréhension d'une réaction constitue précisément l'étude du **mécanisme réactionnel**.

QUELQUES EXEMPLES D'INTERMÉDIAIRES

Nous nous proposons de décrire les intermédiaires réactionnels que nous pourrions être amenés à rencontrer au cours de l'étude des fonctions.

a) Les carbocations

Les **carbocations** sont des intermédiaires possédant une charge positive au niveau d'un atome de carbone.

Le carbone chargé positivement est lié à ses voisins par trois liaisons σ et il comporte une orbitale $2p_z$ vide ; il est par conséquent hybridé sp^2 (*chapitre 2*) et sa structure est plane avec des angles de valence de 120° (*fig. 5.3*).

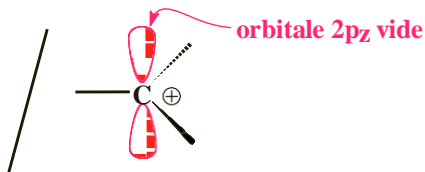
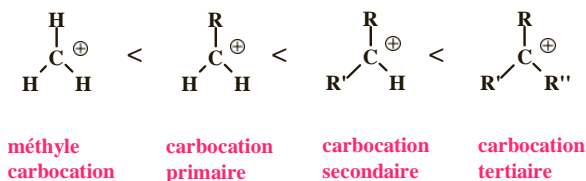


Figure 5.3 Structure du carbocation.

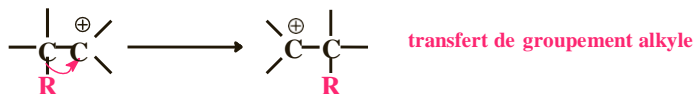
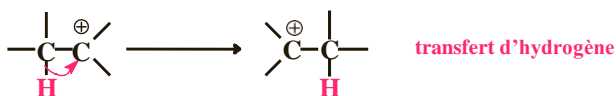
Pour se stabiliser, un carbocation devra combler partiellement son déficit électronique, par conséquent, un effet inductif électrodonneur de ses substituants va le stabiliser et augmenter sa durée de vie. L'ordre de stabilité est donc le suivant :



L'effet mésomère l'emportant sur l'effet inducteur (*chapitre 3*) une stabilisation plus importante pourra être obtenue par résonance comme dans le cas du cation allyle :



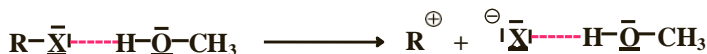
Il arrive que les carbocations évoluent vers des carbocations plus stables en se réarrangeant :



Comme nous le verrons par la suite les carbocations peuvent être créés au cours des réactions de différentes façons. Par exemple, par réaction d'un acide de Lewis sur un dérivé halogéné :



Ou encore par l'intervention d'un solvant protique, c'est-à-dire un solvant contenant dans sa structure un hydrogène mobile comme par exemple les alcools :



Du point de vue réactivité, les carbocations étant des centres déficients en électrons, ils ne pourront réagir que sur des sites à forte densité électronique. On dira qu'un carbocation est un **réactif électrophile**.

b) Les radicaux

Les **radicaux** sont des intermédiaires qui ont un électron célibataire au niveau d'un atome de carbone.

Avec l'orbitale $2p_z$ à demi saturée le carbone portant l'électron célibataire est proche de l'hybridation sp^2 et sa géométrie est quasiment plane (fig. 5.4).

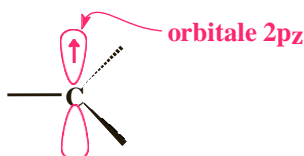


Figure 5.4 Structure du radical.

L'ordre de stabilité des radicaux sera le même que pour les carbocations. Ces radicaux peuvent être créés soit par un rayonnement lumineux, soit par des promoteurs tels que les **peroxydes** (composés de formule générale ROOR). Enfin ils peuvent se dimériser très facilement :



c) Les carbanions

Les **carbanions** sont des intermédiaires qui possèdent une charge négative au niveau d'un atome de carbone.

Le carbone portant la charge négative a trois voisins et un doublet n. Il est donc hybridé sp^3 et a une structure **tétraédrique** (fig. 5.5).

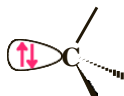
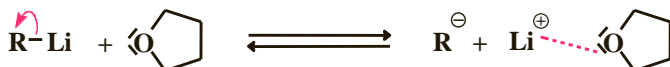


Figure 5.5 Structure du carbanion.

Leur stabilité est particulièrement favorisée par des *effets attracteurs* et comme pour les carbocations une stabilisation plus importante pourra être obtenue par résonance. De tels intermédiaires peuvent se former, par exemple, en introduisant un organolithien (RLi) dans un solvant de type éther tel que le THF¹ :



LES GRANDS TYPES DE RÉACTIONS ORGANIQUES


Pour éviter que la chimie organique ne se réduise à une suite de réactions sans lien les unes avec les autres il a été nécessaire d'effectuer un classement afin de pouvoir appréhender les analogies de comportement. Deux classifications sont classiquement et souvent conjointement utilisées. La première (*tableau 5.1*) est basée sur la *comparaison entre réactifs et produits*, la seconde est basée sur le mécanisme et fait intervenir (*tableau 5.2*) la *nature des ruptures de liaisons*.

TABLEAU 5.1 CLASSIFICATION DES RÉACTIONS BASÉES SUR LA COMPARAISON ENTRE RÉACTIFS ET PRODUITS.

nom	définition	exemples
addition	Une molécule se fixe sur une autre molécule	$H_3C-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow H_3C-CHBr-CH_2Br$
substitution	Remplacement d'un atome ou d'un groupement d'atomes par un autre atome ou groupement d'atomes	$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ $CH_3I + C_2H_5O^- \rightarrow H_3C-O-C_2H_5 + I^-$
élimination	Perte de deux atomes ou groupements d'atomes	$H_3C-CH_2-Br \rightarrow H_2C=CH_2 + HBr$
Réarrangement ou transposition	Modification de l'enchaînement des atomes de la chaîne carbonée.	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \quad \\ H_3C-C-C-CH_3 \\ \quad \\ OH \quad OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ H_3C-C-C-CH_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad O \end{array} $

1. THF est l'abréviation de tétrahydrofurane.

TABLEAU 5.2 CLASSIFICATION DES RÉACTIONS BASÉES SUR LE MÉCANISME.

nom	définition	exemples
réaction homolytique ou radicalaire	Réactions où interviennent des radicaux	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
réactions polaires ou ioniques	Réactions où interviennent des carbocations ou des carbanions	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array} + \text{HBr}$ (fait intervenir un carbocation)
réactions isopolaires	Réactions qui font intervenir des entités ni polaires ni radicalaires (en général concertées)	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{Cyclohexene}$

Ces différentes réactions seront étudiées dans le détail lorsque nous aborderons les fonctions. D'autres éléments de caractérisation des réactions organiques seront donnés dans les chapitres ultérieurs.



POINTS-CLEFS

- On distingue les réactions concertées en une seule étape et les réactions multi-étapes.
- Ces dernières font intervenir des intermédiaires dont la stabilité donne des indications précieuses quant à la direction de la réaction.
- Les principaux intermédiaires sont les carbocations, les radicaux et les carbanions.
- Les réactions organiques sont classées par comparaison entre réactifs et produits ou par la nature des ruptures de liaisons.

EXERCICES

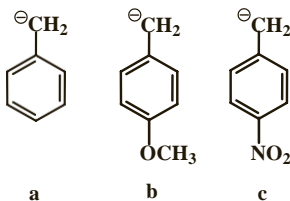
Comparer la stabilité des carbocations obtenus au cours de la réaction :



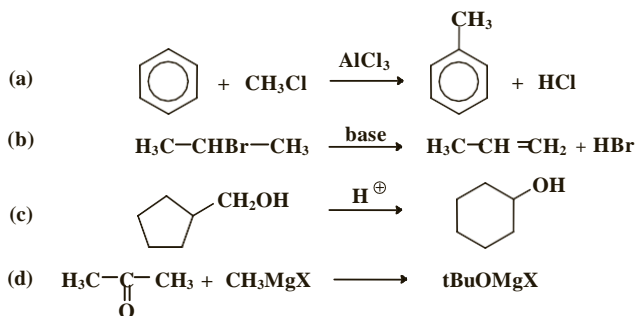
pour les quatre composés suivants :

(a) 2-bromo 2-méthylpropane, (b) 3-bromo 1-chloro 3-méthylbutane, (c) 2-bromo 3-chloro 2-méthylbutane, (d) 3-bromo 3-méthylbut-1-ène.

Classer les carbanions suivants par ordre de stabilité décroissante :



Indiquer si les réactions suivantes sont des substitutions, des éliminations, des additions ou des réarrangements :



SOLUTIONS

d > a > b > c

c > a > b

a) substitution

b) élimination

c) réarrangement

d) addition.

