INTRODUCTION À LA CHIMIE ORGANIQUE

1 LES DIFFÉRENTES CLASSES DE RÉACTIONS CHIMIQUES.

2 ASPECTS INTERVENANTS DANS UN MÉCANISME RÉACTIONNEL

1. Les différentes classes de réactions chimiques

On a classé les différentes réactions chimiques organiques suivant leur bilan :

Substitutions
Eliminations
Additions
Transpositions ou réarrangements.

Substitutions : Un atome ou un groupe d'atomes en remplace un autre dans la molécule initiale.

Ex : $CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$.

Additions : Une molécule se scinde en deux fragments qui se fixent sur une autre molécule.

Ex : $H_2C{=}CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C\text{-}CH_3$.

Eliminations : Une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein.

Ex : $H_3C\text{-}CH_2OH \rightarrow H_2C{=}CH_2 = H_2O$.

Transpositions ou réarrangements : Certains atomes ou groupes d'atomes changent de places dans la molécule.

Ex : $H_2C{=}CHOH \rightarrow H_3C\text{-}CH{=}O$

2. Aspects intervenants dans un mécanisme réactionnel

L'équation bilan ne rend compte que de l'évolution entre l'état initial et l'état final, afin de comprendre comment la réaction se passe on décrit le mécanisme réactionnel. Il indique les différentes étapes qui amènent de l'état initial à l'état final d'une réaction chimique.

Le mécanisme réactionnel est complètement décrit suivant les trois aspects essentiels d'une réaction chimique :

L'aspect énergétique et cinétique, l'aspect électronique et l'aspect stéréochimique, c'est à dire géométrique.

2.1 Aspects énergétiques et cinétiques

Ces aspects font appels à la thermodynamique et à la cinétique, deux chapitres traités en dehors de ce cours. Ils expliquent les notions de réactions endo et exo-énergétiques, ainsi que la notion d'énergie d'activation ou de catalyse.

2.2 Aspect électronique

Cet aspect concerne les ruptures et formations de liaisons.

2.2.1 Réactions homolytiques , ou radicalaires

Lors d'une rupture homolytique le doublet de covalence est partagé symétriquement :

$$X\text{-}Y \rightarrow X\bullet + Y\bullet$$

Il en résulte la formation de deux radicaux libres : atomes ou groupes d'atomes ayant un électron impair, sans charges électriques.

La formation de liaisons peut résulter de deux processus :

$Z\bullet + Y\bullet \rightarrow Z\text{-}Y$ ou $Y\bullet + A\text{-}B \rightarrow Y\text{-}A + B\bullet$

Dans le deuxième cas, on a réaction entre un radical et une molécule, pour donner un nouveau radical et une nouvelle molécule (ou un radical), par attaque soit d'une liaison σ soit d'une liaison π.

Exemples :

$CH_4 + Cl\bullet \rightarrow \bullet CH_3 + H\text{-}Cl$

$Br\bullet + CH_2{=}CH_2 \rightarrow BrCH_2\text{-}CH_2\bullet$

Les réactions de ce type concernent surtout des composés comportant des liaisons pas ou peux polarisées. La rupture homolytique peut être provoquée par chaleur ou par rayonnement. Ces réactions ont surtout lieu en phase gazeuse.

Le point de rupture de la molécule est déterminé par la stabilité plus ou moins grande des radicaux formés. Le radical le plus stable étant préférentiellement formé : Les radicaux tertiaires sont plus stables que les secondaires eux mêmes plus stables que les primaires.

Les réactions radicalaires sont souvent des réactions en chaîne.

2.2.2 Réactions hétérolytiques

La rupture hétérolytique est un processus dissymétrique : le doublet de covalence est conservé par l'atome le plus électronégatif des deux atomes, l'autre est alors possesseur d'une case vide.

$$X\text{-}Y \rightarrow X\square + Y: \text{ ou } X\square + Y:$$

La formation d'une liaison, selon le processus inverse, correspond au modèle de la coordinence :

$$Y: + Z\square \rightarrow Z\text{-}Y$$

Ces étapes élémentaires peuvent être plus ou moins simultanées, on parle de réaction concertée.

$$Y: + Z\text{-}X \rightarrow Y\text{-}Z + X:$$

Exemples : $CH_3\text{-}I \rightarrow CH_3^+ + I^-$

Ou $CH_3\text{-}OH_2^+ \rightarrow CH_3^+ + H_2O$

Ces réactions concernent les réactifs comportant des liaisons polarisées, elles peuvent avoir lieu à température ordinaire en phase liquide. Elles sont favorisées par un solvant polarisé grâce aux phénomènes de solvatation.

2.2.3 Carbocations et carbanions

Ces espèces chimiques jouent un rôle important dans les intermédiaires de réactions hétérolytiques.

Carbocations : Il s'agit de cations dont la charge positive est portée par un atome de carbone (Ex : C_6H_5-C^+H-CH_3). Le carbone portant la charge possède une case vide, et est entouré de trois doublets qui sont donc coplanaires (ce qui n'implique nullement que la molécule dans son ensemble soit plane).

Carbanions : Il s'agit d'anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone (Ex : CH_3^-). Un carbanion saturé a une géométrie pyramidale dont une des directions est occupée par un doublet libre.

Les carbanions et carbocations sont des espèces globalement instables et réactives, cependant leurs stabilités relatives sont très variables et régies par les effets inductifs et mésomères. (Voir cette partie).

2.2.4 Electrophiles et nucléophiles

Réactif électrophile : réactif qui a besoin pour se lier d'un doublet d'électrons fourni par son partenaire. Il réagit préférentiellement sur les sites à forte densité électronique. Il dispose d'une case vide ou susceptible de se libérer. Ex : cations…

Réactif nucléophile : réactif possédant un doublet électronique libre ou pouvant facilement en mobiliser un afin de créer une liaison. Il réagit sur les sites à faible densité électronique (donc plutôt positifs). Ex : les anions.

Toute la chimie des réactions hétérolytiques est commandée par cette dualité nucléophiles/ électrophiles ou donneurs / accepteurs. Dans ces réactions il y a nécessairement un nucléophile et un électrophile…

On parle également de réactions électrophiles ou nucléophiles, cela suppose qu'on se place par rapport à un des réactifs. La molécule principale est le substrat, elle est attaquée par l'autre réactif. Le nom de la réaction est déterminé par le type du réactif qui attaque.

Ex : $OH^- + CH_3Br \rightarrow CH_3OH + Br^-$ est une substitution nucléophile car OH^- « attaque » et est un réactif nucléophile.

2.3 Aspect stéréochimique

Les effets stériques ou géométriques permettent d'expliquer certains comportements lors de réactions chimiques, les plus ou moins grandes réactivités d'espèces chimiques.

Pour qu'une réaction chimique puisse avoir lieu, les sites réactionnels doivent pouvoir entrer effectivement en contact : l'espace autour d'eux ne doit donc pas être trop encombré par les autres parties de la molécule.

Si le déroulement d'une réaction crée ou aggrave une contrainte (déformation d'angles, rapprochement d'espèces volumineuses…), cette réaction est défavorisée. L'énergie d'activation devient élevée ce qui ralentit voire empêche la réaction.

2.4 Acidité et basicité

De nombreuses réactions chimiques sont du type acido-basique. On donne des définitions différentes des acides et des bases.

Acido-basicité selon Bronsted et Lowry :

Un acide est une espèce chimique susceptible de libérer un proton (hydrogène labile).

Une base est une espèce chimique susceptible de fixer un proton.

A partir de ces définitions on développe tout un pan de la chimie des solutions (Voir chapitre sur la pHmétrie.)

Acido-basicité selon Lewis :

Un acide est une espèce chimique susceptible de fixer un doublet électronique libre.

Une base est une espèce chimique possédant un doublet libre.

Ces définitions sont beaucoup plus générales, surtout pour celle qui concerne les acides puisque toute espèce possédant une case vide est un acide (ex : H^+, $AlCl_3$, Zn^{2+}…).

Toute formation d'une liaison par coordinence constitue une réaction acide-base.

FIN