**LES REACTIONS IONIQUES EN CHIMIE ORGANIQUE**

I.1 – INTRODUCTION – DEFINITIONS FONDAMENTALES

L’interaction entre deux molécules identiques ou non, conduit souvent à

des molécules différentes des premières. Cette interaction dont le résultat est la transformation des composés initiaux en d’autres

substances, s’appelle réaction chimique.

Les molécules initiales sont nommées réactants : substrat et réactif

Les composés formés sont les produits de la réaction.

On représente les réactions chimiques de la manière suivante :

SUBSTRAT + REACTIF **→** PRODUITS

Cette représentation s􀀁appelle équation-bilan

I – LES ASPECTS GENERAUX

Mais une question se pose :

Comment distinguer des deux composés en interaction, lequel est le

substrat et lequel est le réactif ?

Plusieurs situations peuvent se présenter.

Exemple 1 Soit la réaction suivante :

H3CCl + NaOH **→** H3COH + NaCl

H3CCl est *a priori* le substrat et NaOH est le réactif

Exemple 2 Considérons la réaction ci-dessous :

H3CCl + H3CONa **→** H3COCH3 + NaCl

Les réactants sont tous les deux ici des composés

organiques.

Dans ce cas, le substrat est le réactant dont une

liaison impliquant le carbone a été modifiée.

Dans notre exemple, le substrat est : H3CCl

Exemple 3 Soit la situation suivante:

H3CCl + H3CLi **→** H3CCH3 + LiCl

Dans ce troisième exemple, il y a ambiguïté.

Par convention, on choisit le substrat comme étant l’espèce

carbonée la plus stable.

Dans la situation actuelle, c’est la molécule de H3CCl qui est

le substrat, car la liaison carbone-lithium (C-Li) est plus

fragile que la liaison carbone-chlore (C-Cl).

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

Une démarche en vue d’apporter un élément d’organisation

dans l’étude des réactions de la chimie organique, consiste à

tenter de les classer sur la base de plusieurs critères.

La classification des réactions en chimie organique, sera

envisagée selon trois critères fondamentaux :

• l’équation-bilan ;

• le mode de rupture des liaisons ;

• la nature ou le type de réactif.

Pour une étude complète et systématique de ces

transformations, il faudra faire intervenir un concept nouveau :

le mécanisme réactionnel.

II-1 CLASSIFICATION SELON L’EQUATION-BILAN

Si on rapproche le *résultat final d*’*une réaction de la*

*situation initiale (équation-bilan)*, on peut instituer

une classification des réactions organiques en quatre

grandes catégories :

. les substitutions

. les additions

. les éliminations

. les transpositions ou réarrangements.

II.1.1- LES REACTIONS DE SUBSTITUTION

C’est l’une des catégories les plus importantes en chimie organique.

Dans une substitution : est remplacé par un

autre atome ou groupe d’atomes (Z) pr

un atome ou un groupe d’atomes (Y) du substrat ovenant d’une autre molécule

(réactif).

L’équation-bilan est :

R1R2R3C – Y + Z **→** R1R2R3C – Z + Y

Voici trois exemples de réactions de substitution

Exemple :

 CH4 + Cl2 **→** CH3Cl + HCl

Exemple 2 :

 CH3Br + CN- **→** CH3CN + Br-

Exemple 3 :

 C6H6 + Br2 **→** C6H5Br + HBr

II.1.2- LES REACTIONS D’ADDITION

Dans ce cas, la molécule initiale ne perd aucun de ses atomes. En

revanche, une réaction d’addition se traduit par :

l’introduction au sein de la molécule de départ, d’atomes ou de

groupes d’atomes.

En fait, les fragments d’une molécule qui s’est scindée (réactif) se fixent

sur une autre molécule (substrat) qui doit être insaturée.

L’équation générale dans le cas des alcènes par exemple est :

**R1R2C = CR3R4 + Y – Z**  **→** **R1R2CZ – CYR3R4**

II.1.2- LES REACTIONS D’ADDITION

Voici trois exemples de réactions d’addition

Exemple 1 :

CH2 = CH2 + H2 **→** H-CH2– CH2-H

Exemple 2 :

CH3 – CH = CH2 + Br2 → CH3 – CHBr – CH2Br

Exemple 3 :

CH2 = CH2 + H2O → H-CH2 – CH2-OH

II.1.3- LES REACTIONS D’ELIMINATION

Contrairement à une addition, une réaction d’élimination entraîne une diminution

du nombre d’atomes de la molécule initiale (substrat). De cette réaction, il résulte une

insaturation : création d’une liaison multiple (double liaison ou triple liaison) ou et/

formation d’un cycle.

L’équation-bilan est :

**R1R2CY – CZR3R4**  **→** **R1R2C = CR3R4 + YZ**

II.1.3- LES REACTIONS D’ELIMINATION

C’est sur ce critère que sont classées les réactions suivantes :

Exemple **1 :**

CH3CHClCH3 + NaOH → CH3CH = CH2 + NaCl + HOH

Exemple 2**:**

CH3CH2CH2OH + H2SO4 → CH3CH = CH2 + HOH + HSO4

-

Exemple 3**:**

CH3CHBrCH2Br + 2KOH → CH3C = CH + 2KBr + 2HOH

II.1.4- LES REACTIONS DE REARRANGEMENT

On regroupe dans cette catégorie, toutes les réactions au cours desquelles,

certains atomes ou groupes d’atomes changent de place dans la structure

initiale. On dit aussi qu’il s’agit de réactions de transposition.

Par exemple, les molécules comportant dans leur structure un groupe

fonctionnel OH lié à un carbone hybridé sp2 (énols) se réarrangent en

dérivés carbonylés (aldéhyde ou cétone).

Par exemple :

R1CH = CH – OH → R1CH(H) – CHO

Dans ce cas particulier, la réaction porte le nom de Tautomérie

II.2- CLASSIFICATION SELON LE MODE DE RUPTURE DES LIAISONS

En examinant le mode de rupture des liaisons du substrat ou de formation

des liaisons du (des) produit(s), nous pouvons classer les réactions organiques

en deux types différents.

. Rupture hétérolytique ou dissymétrique

 *La réaction est ionique*

. Rupture homolytique ou symétrique

 *La réaction est radicalaire*

II.2.1 – LES REACTIONS IONIQUES OU HETEROLYTIQUES

Elles ont lieu lorsque les liaisons covalentes subissent une rupture hétérolytique,

c’est-à-dire *dissymétrique*. Le doublet de covalence reste constitué, et il est conservé

par l’atome le plus électronégatif, l’autre possède alors une lacune électronique

**R : X**  **→** **R + + : X -**

Le processus inverse est la formation d’une liaison covalente par la mise en commun

d’un doublet déjà constitué, appelé coordination.

Les deux étapes élémentaires de rupture et de formation des liaisons peuvent être distinctes et successives ou encore simultanés (**réactions Concertées).**

.

II.2.1 – LES REACTIONS IONIQUES OU HETEROLYTIQUES

Le résultat d’une telle coupure est :

. la **formation d**’**une paire d’ions** (un **cation et** un **anion)** *si elle s*’*est*

*produite dans une molécule neutre*.

Exemple 1: **H3C : I**  **→**  **H3C + + : I -**

carbocationioniodure

. l’un des fragments **une entité neutre et l**’**autre un ion,** si la rupture

S’est produite dans une espèce initialement chargée.

Exemple 2 **: H3C : NH3+ → H3C + + : NH3**

II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES

Elles ont lieu lorsque les liaisons covalentes subissent une rupture homolytique,

c’est-à-dire *symétrique*. Le doublet de covalence est partagé, et chacun des

deux atomes conserve un électron.

Le résultat d’une telle coupure est la formation de deux espèces chimiques

ayant chacun un électron célibataire et électriquement neutre : radicaux libres (ou plus simplement radicaux)

**R : X**  **→** **R. + X.**

**II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES**

La formation des liaisons peut résulter de deux processus :

• . Réunion de deux radicaux, avec mise en commun de leurs deux

électrons impairs :

Exemple 1 : H3C . + . CH3 **→** H3C : CH3

• . Réaction entre un radical et une molécule, pour donner un nouveau radical et une nouvelle molécule, par attaque soit sur une liaison σ soit sur une liaison π.

**Exemples : H3C : H + . Cl**  **→** **H3C . + H : Cl**

 **H2C = CH2 + Br .**  **→**  **. CH2 – CH2 – Br**

II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES

La rupture homolytique, peut être provoquée par la chaleur (thermolyse) ou par le rayonnement électromagnétique (photolyse).

Ces réactions se produisent surtout en phase gazeuse et concernent-les

composés comportant des liaisons **non (**ou **peu polarisées) comme les**

**alcanes ou leurs dérivés par exemple**.

**Les réactions radicalaires sont souvent des réactions en chaîne.**

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Un autre critère peut être pris en compte pour classer les réactions

organiques : nature du réactif.

En raison de la différence d’électronégativité entre les atomes constituants les composés organiques. . Atomes de C et H d’une part Hétéroélements, tels que, O, N, X, S, …, d’autre part, certaines liaisons dans les structures organiques sont polarisées.

Cette polarisation des liaisons (effet inductif ou inducteur) et des phénomènes de mésomérie a pour conséquence, le fait que la densité électronique varie souvent de *manière importante d*’*un atome de la molécule de substrat à un autre*.

,

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Voici quelques exemples.

Exemple 1 : Effet inductif (+ I ou - I)

Soit la molécule du chlorure d’éthyle : C2H3 – C1H2 – Cl

**L**’**éthane CH3-CH3 est une molécule chimiquement « inerte », alors que le chlorure d**’**éthyle participe « aisément » à de nombreuses réactions chimiques !**

**Pourquoi ?**

II. 3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Exemple 2 : Effet mésomère (+ M ou - M)

 Soit la molécule de prop-2-énal : C3H2 = C2H – C1H = O

Dans ce composé, les deux liaisons πsont conjuguées (séparées par une seule liaison σ. La structure est donc le siège d’une délocalisation, conduisant à des formes mésomères limites, parmi lesquelles, l’une des plus probables est :

 + C3H2 – C2H = C1H – O --

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Au cours d’une réaction organique, les centres (atomes) de forte ou de faible

densité électronique sont susceptibles d’être attaqués par des réactifs

spécifiques : les centres de forte densité électronique sont sensibles à l’approche

des entités « pauvres » en électrons. Les centres de faible densité électronique sont sensibles à l’approche des entités « riches » en électrons. Toute la chimie des réactions hétérolytiques est commandée par ce principe : donneur-accepteur.

II.3.1 LES REACTIONS ELECTROPHILES

On parle de réaction électrophile, si le réactif *cherche les* atomes de carbone du substrat où la densité électronique est *élevée* : carbone chargée négativement ou carbanion. Le réactif est un agent électrophile ou un électrophile.

Réactif ou agent électrophile : entité chimique capable D’accepter une paire d’électrons neutre ou chargée pour former une liaison covalente : elle possède une case quantique vide et peut être.

Symbole : E ou E+

II.3.1 LES REACTIONS ELECTROPHILES

Exemples de Réactifs électrophiles :

• Electrophiles chargés (cations) E + :

 H+, X+, R1R2R3C+, O2N+ , …

• Electrophiles neutres E :

 X2, BH3, BF3, AlCl3, FeCl3, ZnCl2, …

II.3.2 LES REACTIONS NUCLEOPHILES

On parle de réaction nucléophile, si le réactif cherche *les*

atomes de carbone du substrat où la densité électronique est

faible : carbone chargée positivement ou carbocation.

Le réactif est un agent nucléophile ou un nucléophile.

Réactif ou agent nucléophile (Nu) : entité chimique capable céder une paire d’électrons (électrons non-liants) pour former une liaison covalente. Il peut être neutre ou chargé

Symbole : Nu ou : Nu-

II.3.2 LES REACTIONS NUCLEOPHILES

Exemples de Réactifs Nucléophiles

• Nucléophiles chargés (anions) Nu-- :

 • H-- , X-- , R1R2R3C-- , HO-- , RO-- , RS-- , CN-- , N3--

• Nucléophiles neutres Nu :

 • NH3, H2O, ROH, R1OR2, RNH2, R1R2NH, RSH, R1SR2

II.3.3 LES REACTIONS RADICALAIRES

Selon ce critère, les réactions radicalaires constituent une troisième famille.

Dans cette classe, le réactif apporte un électron célibataire pour former une liaison

covalente avec le substrat, lui-même possédant un électron impair .

Le réactif est une entité chimique neutre, qui possède une orbitale atomique de valence à moitié remplie : radical libre.

.