

NOTIONS DE MECANISMES REACTIONNELS

Un mécanisme réactionnel est l'explication de la façon du déroulement d'une réaction. C'est-à-dire le fait d'expliquer comment un réactif agit sur un substrat pour obtenir un produit.

Un mécanisme réactionnel est l'explication de la façon du déroulement d'une réaction. C'est-à-dire le fait d'expliquer comment un réactif agit sur un substrat pour obtenir un produit.

La description complète d'un mécanisme réactionnel recouvre les 3 aspects essentiels d'une réaction :

- ❖ **L'aspect électronique:** rôle des électrons lors de la rupture et de la formation des liaisons.
- ❖ **L'aspect thermodynamique et cinétique:** évolution de l'énergie du système au cours de la transformation, vitesse de la réaction, facteurs dont elle dépend.
- ❖ **L'aspect géométrique ou stéréochimique:** modification de la géométrie des molécules au cours de la réaction, facteurs géométriques: taille, place...

ASPECT ELECTRONIQUE, INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

Coupure de liaisons σ : il existe 2 types de mécanismes, selon les intermédiaires mis en jeu :

- **Mécanisme homolytique :** rupture symétrique de la liaison covalente (formation de radicaux). Cette rupture est initiée, le plus souvent, par des radiations U.V.



- **Mécanisme hétérolytique :** rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions).



Les intermédiaires réactionnels

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces chimiques peu stables qui apparaissent et disparaissent rapidement au cours d'une réaction chimique.

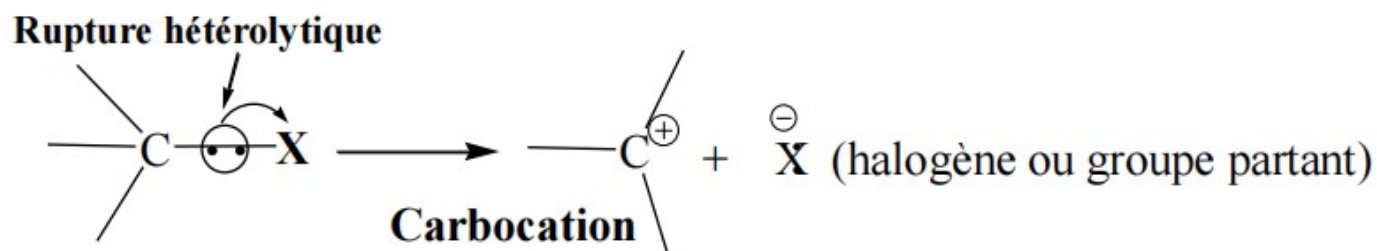
Quatre types d'intermédiaires réactionnels sont fréquemment rencontrés suivant les modes de rupture des liaisons au cours des réactions chimiques :

- 1) Les carbocations (C^+)
- 2) Les carbanions (C^-)
- 3) Les radicaux libres ($C\cdot$)
- 4) Les carbènes ($:CR_2$)

Carbocations

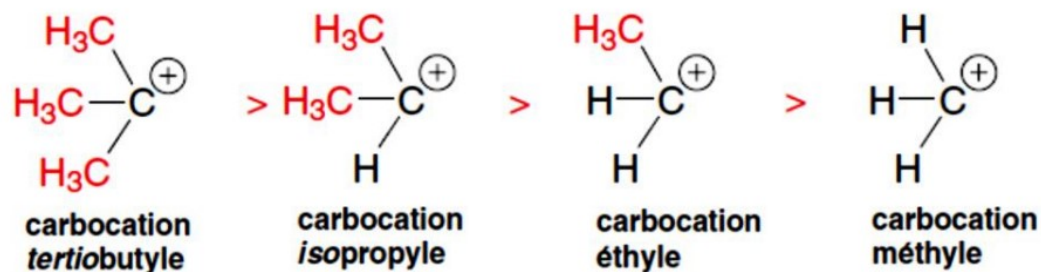
Les carbocations sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone porte une lacune électronique.

Les carbocations sont chargés positivement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle l'atome de carbone était lié à un atome ou groupe plus électronégatif.



Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone avide d'électrons, par conséquent augmentent la stabilité des carbocations et donc diminuent leur réactivité.

Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc augmentent sa réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbocations.

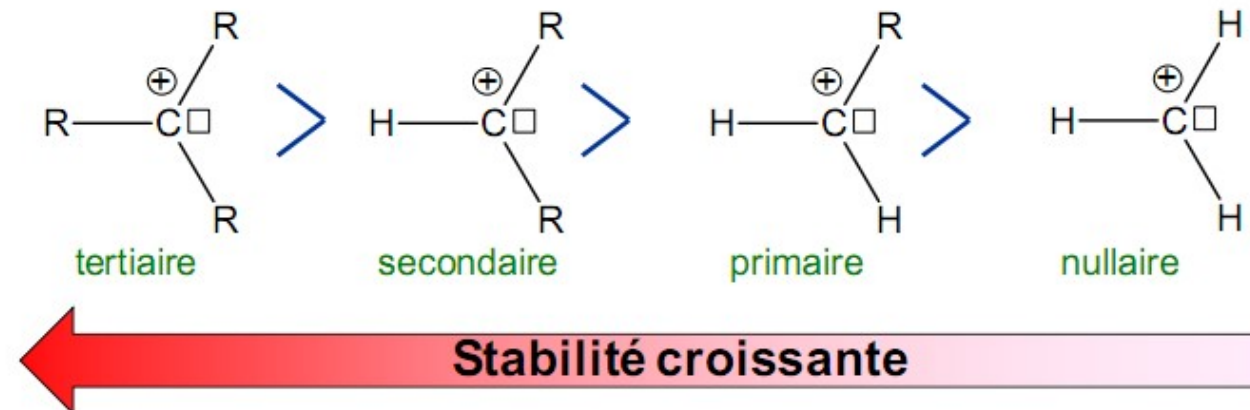


❖ Stabilité

La stabilité d'un carbocation sera augmentée par tout ce qui lui permet de "survivre" avec 6 électrons seulement et sa charge positive.

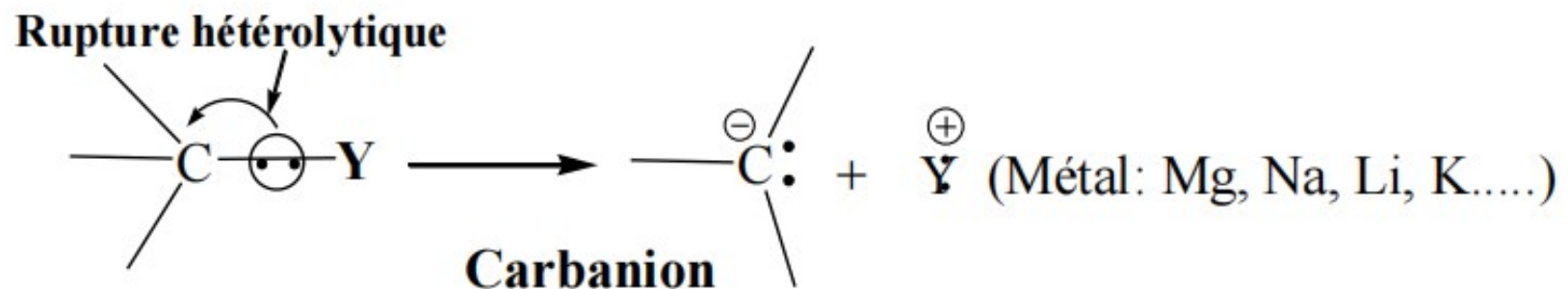
Ceci est faisable soit par flux électronique de groupements à effet (+I) soit en répartissant sa charge positive sur plusieurs atomes (effet mésomère)

➤ Effet inductif



Les carbanions

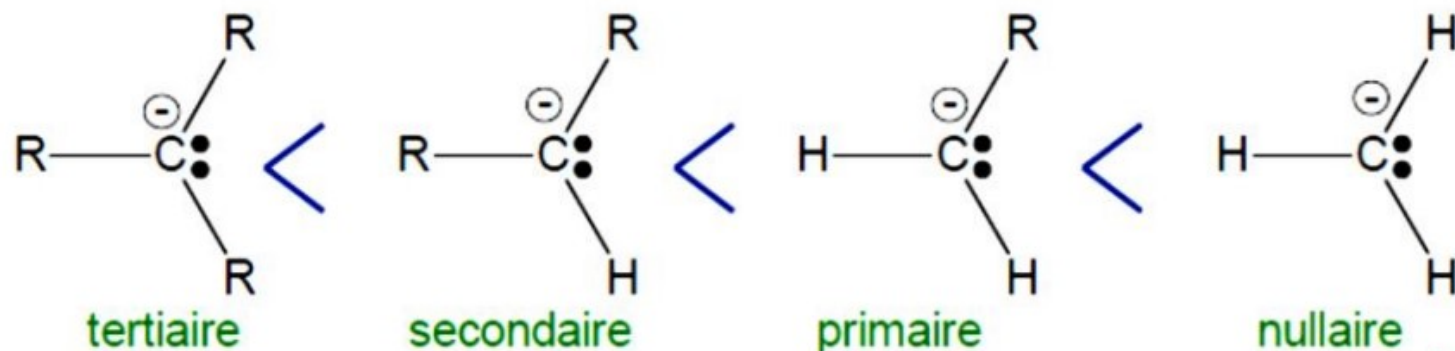
Les carbanions sont des entités chimiques dans lesquelles l'atome de carbone a un doublet d'électrons non apparié. Ils sont chargés négativement. Ils sont issus de la rupture hétérolytique d'une liaison dans laquelle le carbone était lié à un atome ou groupe moins électronégatif



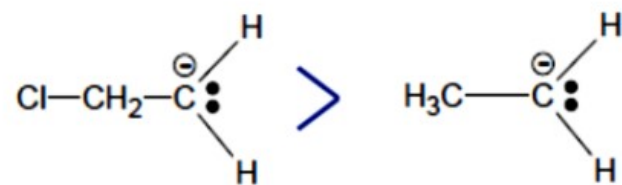
Les effets inductifs donneur (+I) renforcent la densité électronique sur l'atome de carbone avide d'électrons, par conséquent augmentent la stabilité des carbocations et donc diminuent leur réactivité.



Par contre, les effets inductifs attracteur (-I) atténuent la densité électronique sur l'atome de carbone et donc augmentent sa réactivité, par conséquent diminuent la stabilité des carbocations.

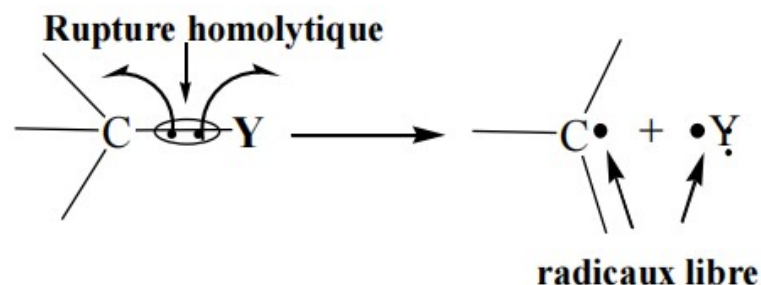


Stabilité croissante



Radicaux libres

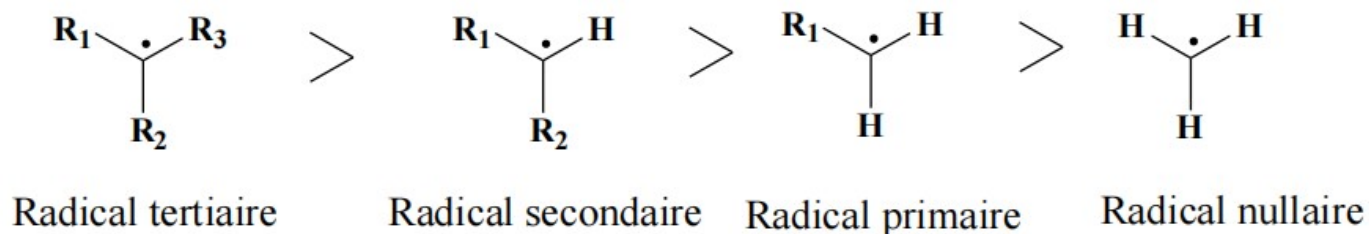
Les radicaux libres sont obtenus par rupture homolytique. Ils possèdent un électron célibataire au niveau d'un atome de carbone et sont notés **R•**



Il existe des radicaux primaires, secondaires et tertiaires.

L'ordre de stabilité des radicaux carbonés sera le même que pour les carbocations.

Le plus stable (+I)

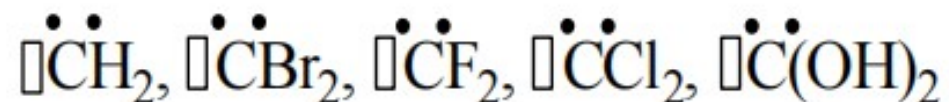


Les carbènes

Les carbènes sont des espèces chimiques neutres où un atome de carbone est divalent (lié à deux atomes). Ils ont à la fois un doublet libre et une lacune électronique.

Les carbènes sont généralement des électrophiles. Ils attaquent essentiellement les doublets π .

Exemples :



Le rôle du solvant dans les réactions chimiques

Un solvant est une substance, le plus souvent liquide, non réactif qui a le pouvoir de dissoudre d'autres substances. Les molécules de solvant exercent leur action en interagissant avec les molécules de soluté et en les entourant. C'est la solvation.

L'eau est considérée comme un solvant universel en raison du grand nombre de substances sur lesquelles elle peut agir en tant que solvant

Le solvant joue un rôle très important dans une réaction chimique :

- Il sert à la dissolution des différents réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes.
- Il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit.
- Pour ces raisons, il faut bien choisir le solvant de la réaction. Généralement, on distingue deux classes de solvants

Les solvants non polaires

Ils présentent un moment dipolaire nul et ne solvatent pas les ions du milieu réactionnel.

Exemples: Les alcanes, benzène, tétrachlorure de carbone « CCl_4 » etc.....

Les solvants polaires

Contrairement aux solvants apolaires, les solvants polaires possèdent un moment dipolaire et solvatent les ions du milieu réactionnel. Parmi ces solvants on distingue deux types

Les solvants polaires protiques

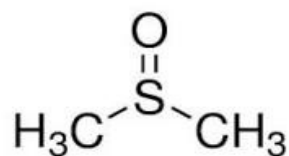
Ce sont des liquides associés par des liaisons hydrogène, comportent dans leurs structures une liaison $-\text{OH}$. Ces solvants solvatent aussi bien les cations que les anions.

Exemples : H_2O , les alcools et les acides carboxyliques.

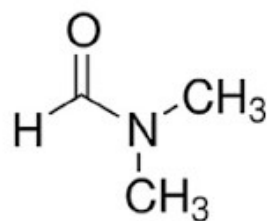
Les solvants polaires aprotiques

Ce sont des liquides non associés, ses molécules ne présentent pas d'hydrogène acide (absence de la liaison –OH) mais des atomes à doublets libres. Ces solvants solvatent les cations. Exemples :

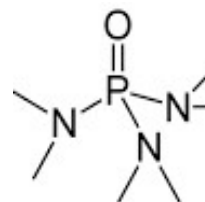
DMSO (diméthylsulfoxyde), DMF (diméthylformamide) le HMPT (hexaméthyl phosphoramidate) ou la propanone.



DMSO

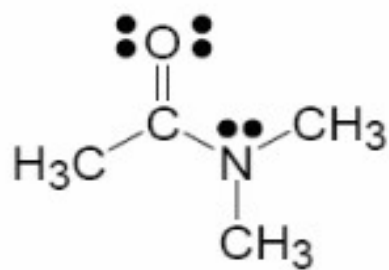


DMF

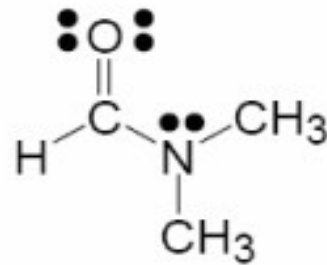


HMPT

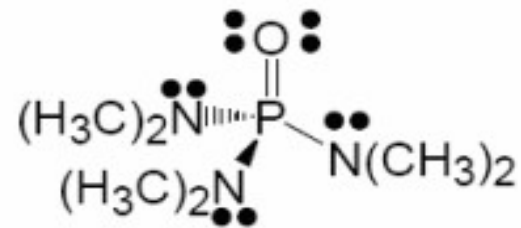
- **Solvants aprotiques** : ils comportent des atomes à doublets libres mais ne possèdent pas d'hydrogène mobile: les atomes d'hydrogène sont exclusivement liés à des atomes de carbone :



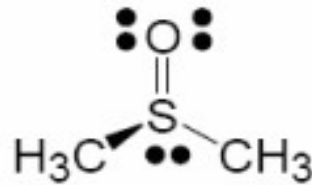
Dimethylacetamide
(DMA)



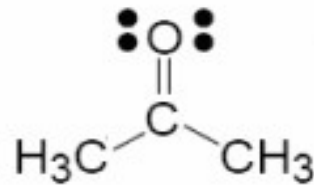
N,N-Dimethylformamide
(DMF)



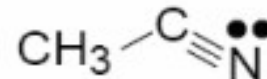
Hexamethylphosphoramide
(HMPA)



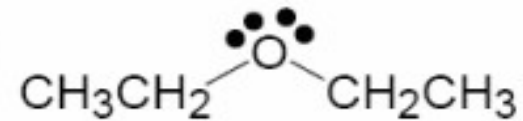
Dimethylsulfoxide
(DMSO)



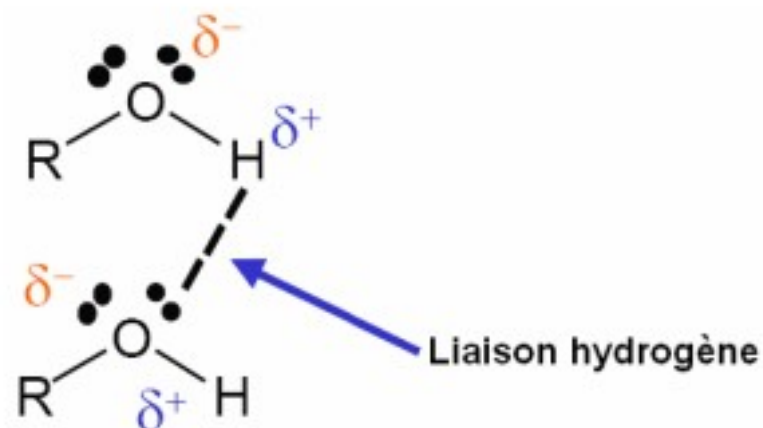
Acétone



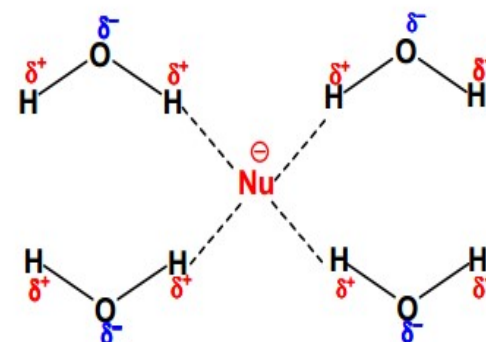
Acétonitrile



diethyl ether



- Un solvant protique augmente la polarité de la liaison C-X du substrat et facilite le départ du groupement partant (X)
- Un solvant protique va solvater le nucléophile par formation de liaisons hydrogène, et va diminuer son pouvoir nucléophile : le solvant protique encage le nucléophile et ralentit son attaque.



Les principales réactions en chimie organique sont :

- ✓ Les réactions d'addition.
- ✓ Les réactions de substitution.
- ✓ Les réactions d'élimination

Réaction d'addition

L'addition électrophile

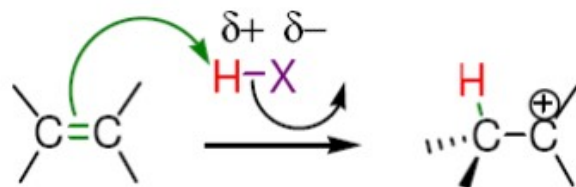
- est une réaction dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique)
- Les alcènes peuvent subir des réactions d'addition (ouverture de la double liaison $C=C$ par rupture de la liaison π). La liaison π est plus fragile que la liaison σ , c'est un site très réactif, de forte densité électronique.

1- RÉACTIONS D'HYDROHALOGÉNATION sur les ALCÈNES

Mécanisme de la réaction :

Les différents acides halohydriques HX (X=Br, Cl, I) s'additionnent sur les alcènes pour donner des dérivés monohalogénés.

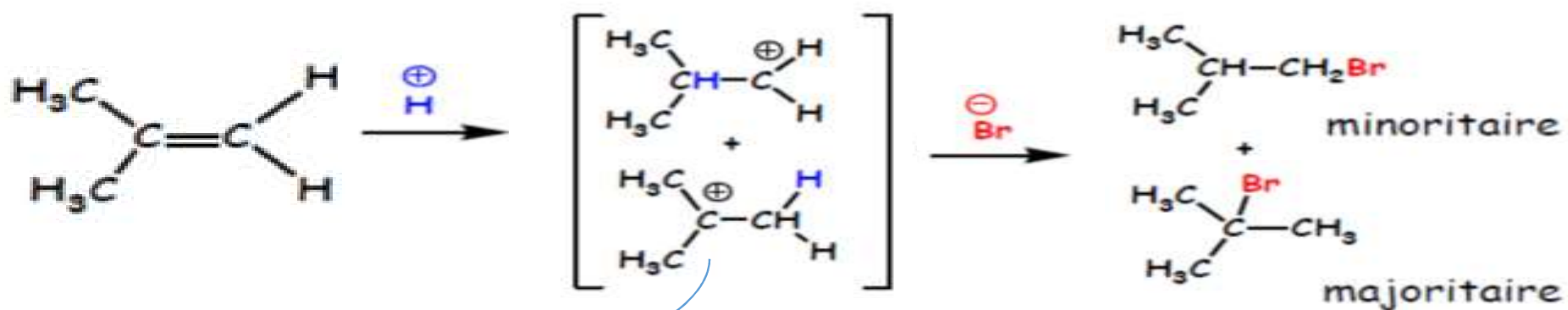
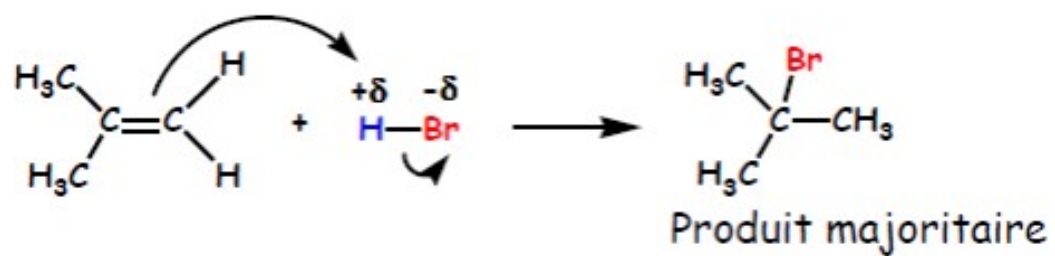
1 ère étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (C^+) intermédiaire



2 ème étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée



Exemple 1:



Réaction **régiosélective**, règle empirique de Markovnikov

Régiosélectivité

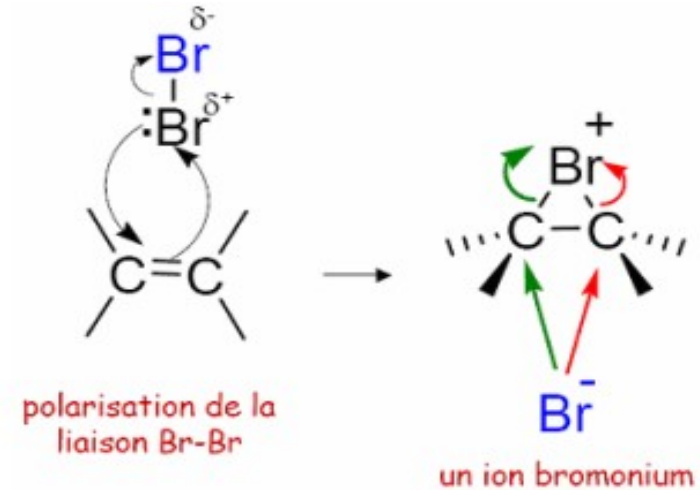
- L'hydrohalogénéation d'un alcène dissymétrique obéit à la règle de **Markovnikov**, le proton se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) de manière à former le carbocation le plus stable : les effets inductifs donneurs des méthyles stabilisent carbocation). La réaction est régiosélective.

2-RÉACTIONS de DIHALOGÉRATION sur les ALCÈNES

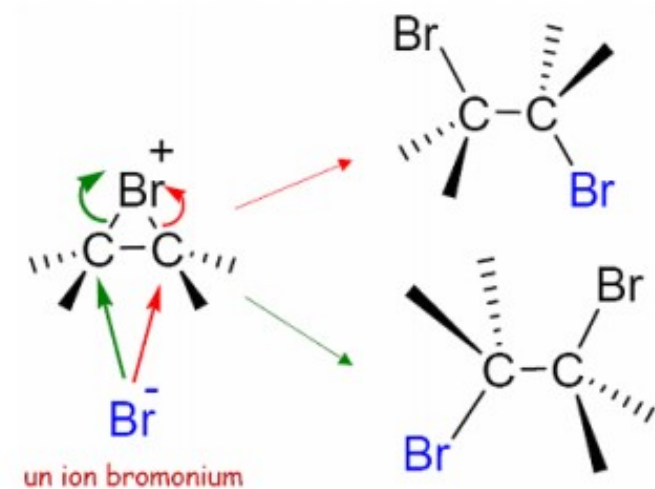
1) Mécanisme de la réaction :

Lorsqu'un dihalogène X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2) est proche du champ des électrons π d'une double liaison, il se polarise ; ce qui explique l'apparition d'une extrémité électrophile de la molécule d'halogène.

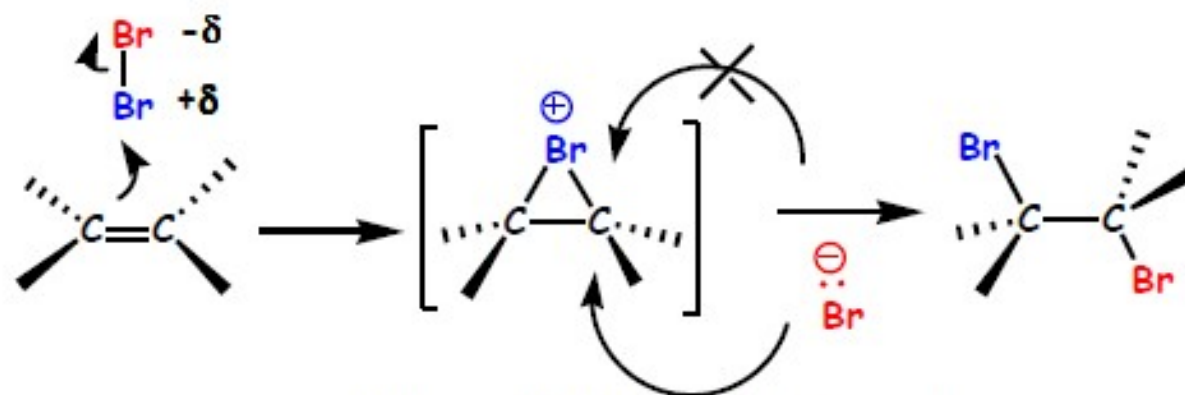
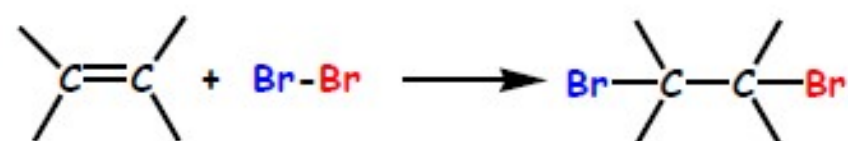
1 ère étape : L'atome de brome (X^+) vient former sur le substrat un pont halonium(bromonium) par dessus la liaison C-C



2 ème étape : L'halogénure (X^-) libéré, attaque l'intermédiaire réactionnel en anti, générant ainsi un composé dihalogéné (dibromé)



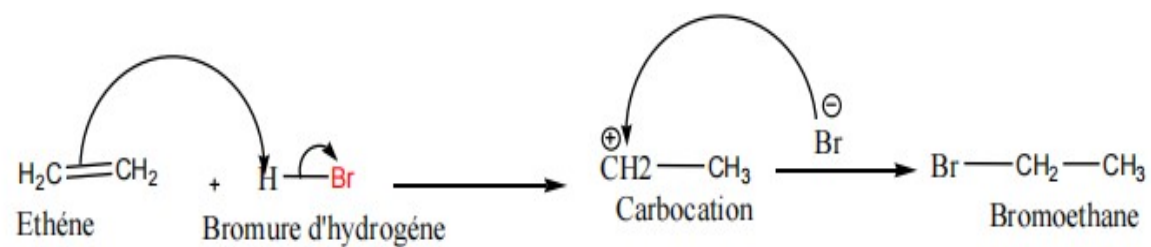
Exemple 3:



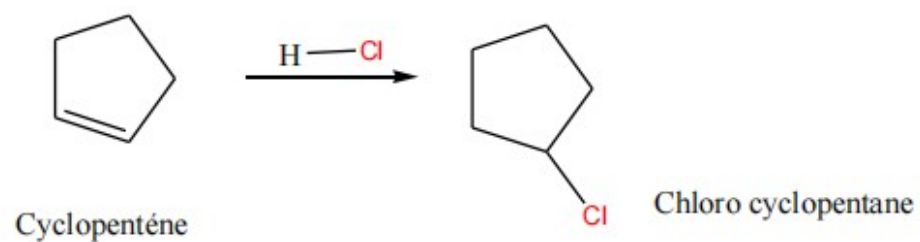
Intermédiaire réactionnel:
ion bromonium

trans addition
ou
addition anti

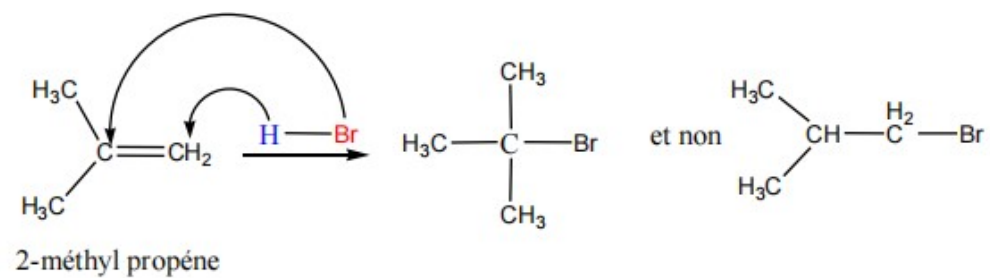
exemple 1



exemple 2



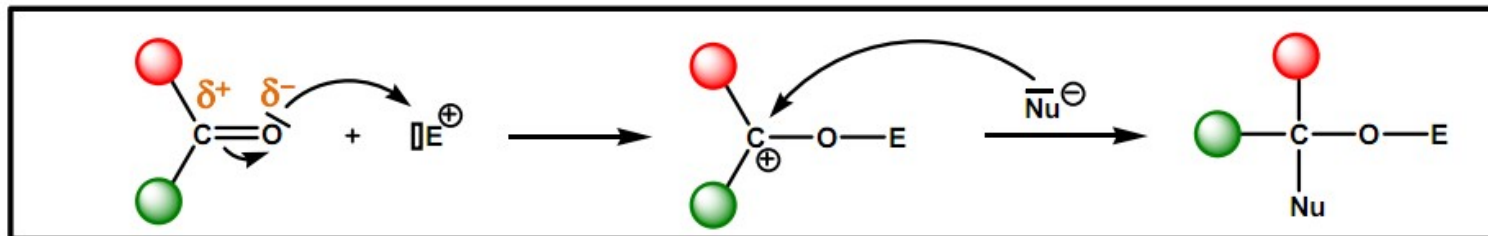
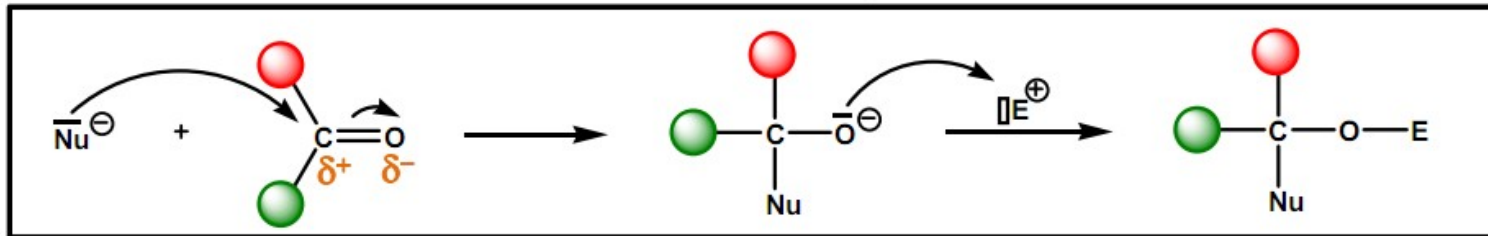
exemple 3



Addition sur les carbonyles C=O

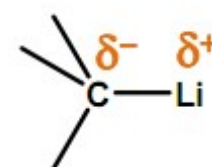
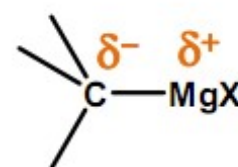
A. Généralités

Addition nucléophile



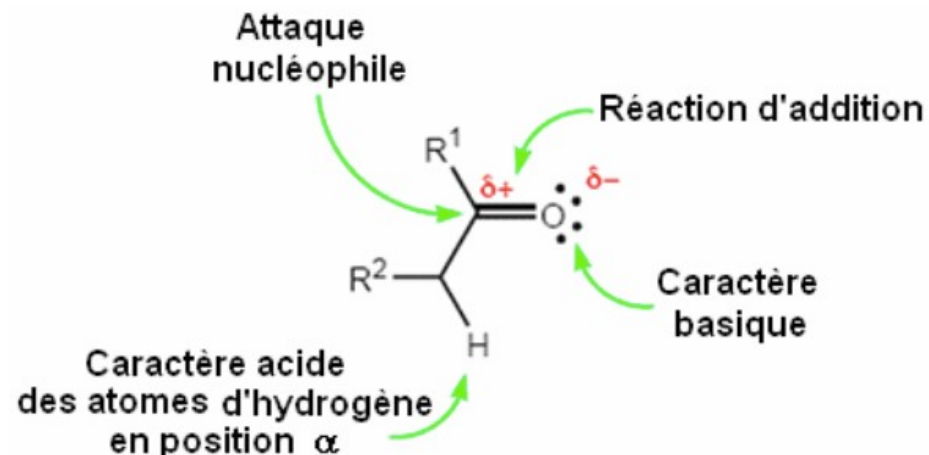
*Électrophilie de
C augmentée*

- Etape lente : attaque du nucléophile sur le C \Rightarrow addition nucléophile.
- C=O et C⁺ sont plans (équiprobabilité d'attaque du nucléophile de part et d'autre du plan) \Rightarrow réactions non stéréosélectives.
- Les aldéhydes sont plus réactifs que les cétones.
- Exemples de nucléophiles :
 - les espèces oxygénées (H₂O, ROH)
 - les espèces carbanioniques, C⁻ (RMgX, RLi, -CN)
 - les hydrures (H⁻ de NaBH₄ ou LiAlH₄)

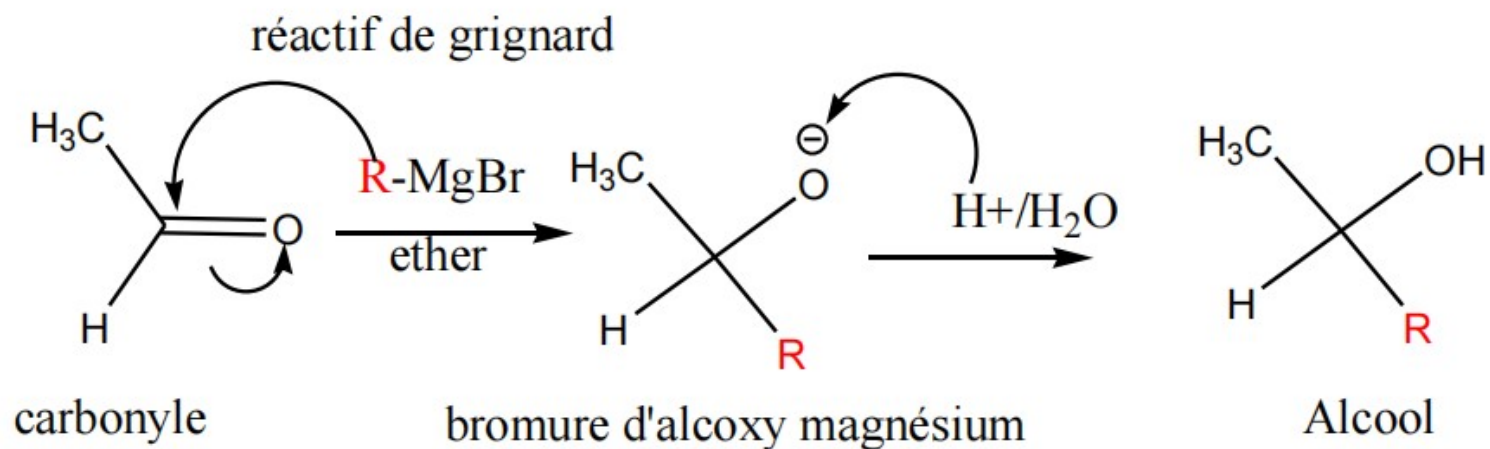


comme tous les composés à liaisons multiples, les composés carbonylés peuvent subir des réactions d'addition.

Les aldéhydes et cétones peuvent subir des additions nucléophiles, grâce à la forte polarisation de la double liaison qui rend l'atome de carbone très réactif vis-à-vis des nucléophiles.



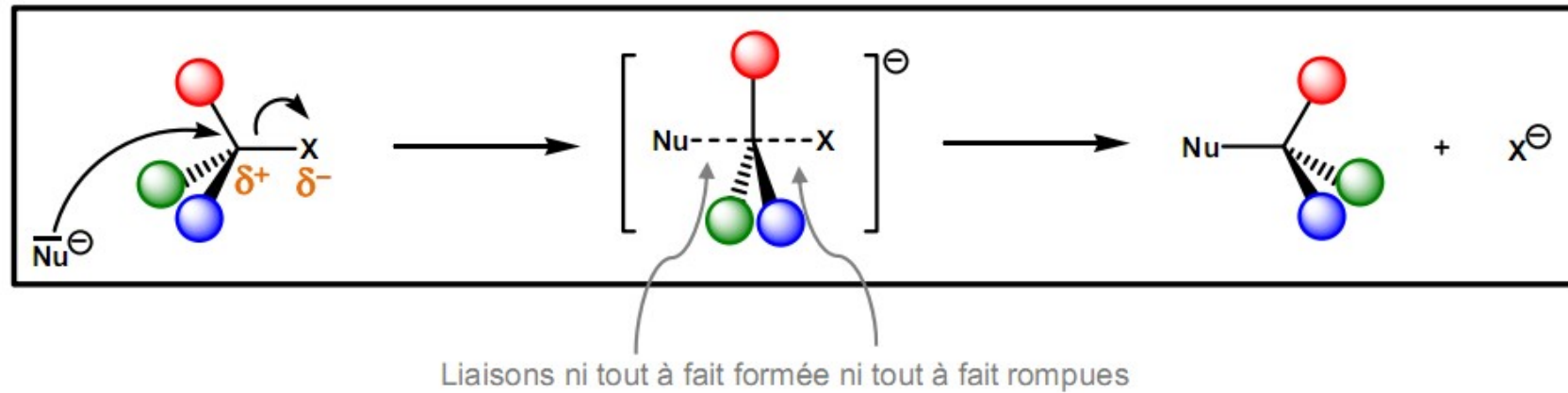
2- Addition des réactifs de grignard



II. Réactions de substitution

1.2. Substitutions nucléophiles bimoléculaires $\text{S}_\text{N}2$

A. Mécanisme

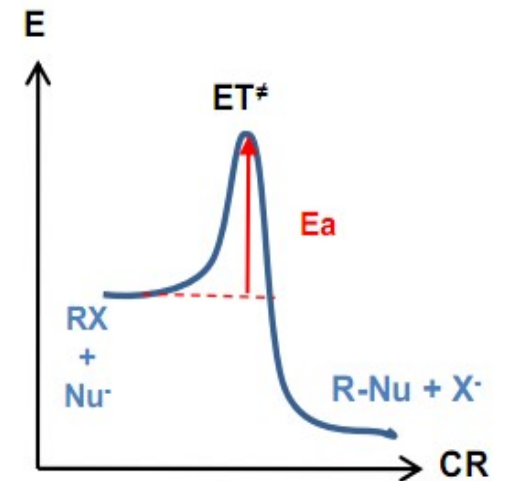


➤ 2 molécules de réactif interviennent dans ce mécanisme en un seul acte élémentaire : réaction bimoléculaire ($\text{S}_\text{N}2$).

- Loi expérimentale de vitesse : $v = k [RX] [Nu^-]$
- Nu^- attaque du côté opposé à X pour minimiser les répulsions électrostatiques \Rightarrow inversion de Walden que l'on comprend aisément à travers la représentation du complexe activé.

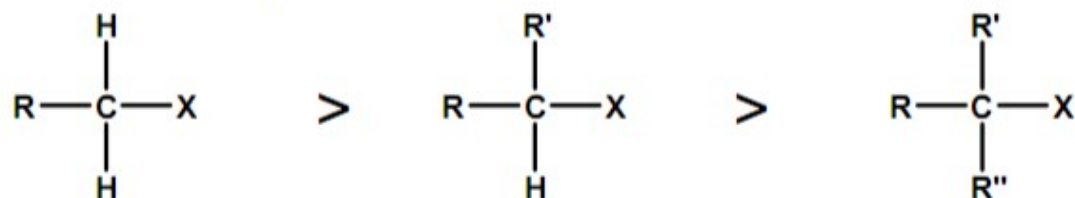


- Les réactions de substitutions nucléophiles sont exothermiques.
- E_a faible \Rightarrow pas besoin de chauffer



C. Influence de différents paramètres

- Influence du C portant le groupement partant (nucléofuge) : attaque du nucléophile gênée par l'encombrement stérique.



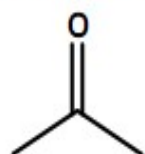
- Influence du nucléofuge : il doit pouvoir partir aisément.
Dans le cas des halogènes : $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

➤ Influence du nucléophile : l'attaque du nucléophile déclenche le processus réactionnel, il faut donc un bon nucléophile ($I^- > Br^- > Cl^-$).

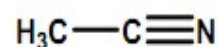
➤ Influence du solvant : les solvants utilisés pour les réactions de SN_2 sont aprotiques (et peu polaires).

Exemple :

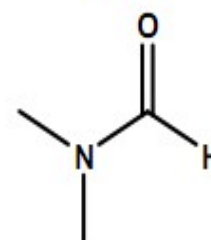
propanone (acétone)



acétonitrile

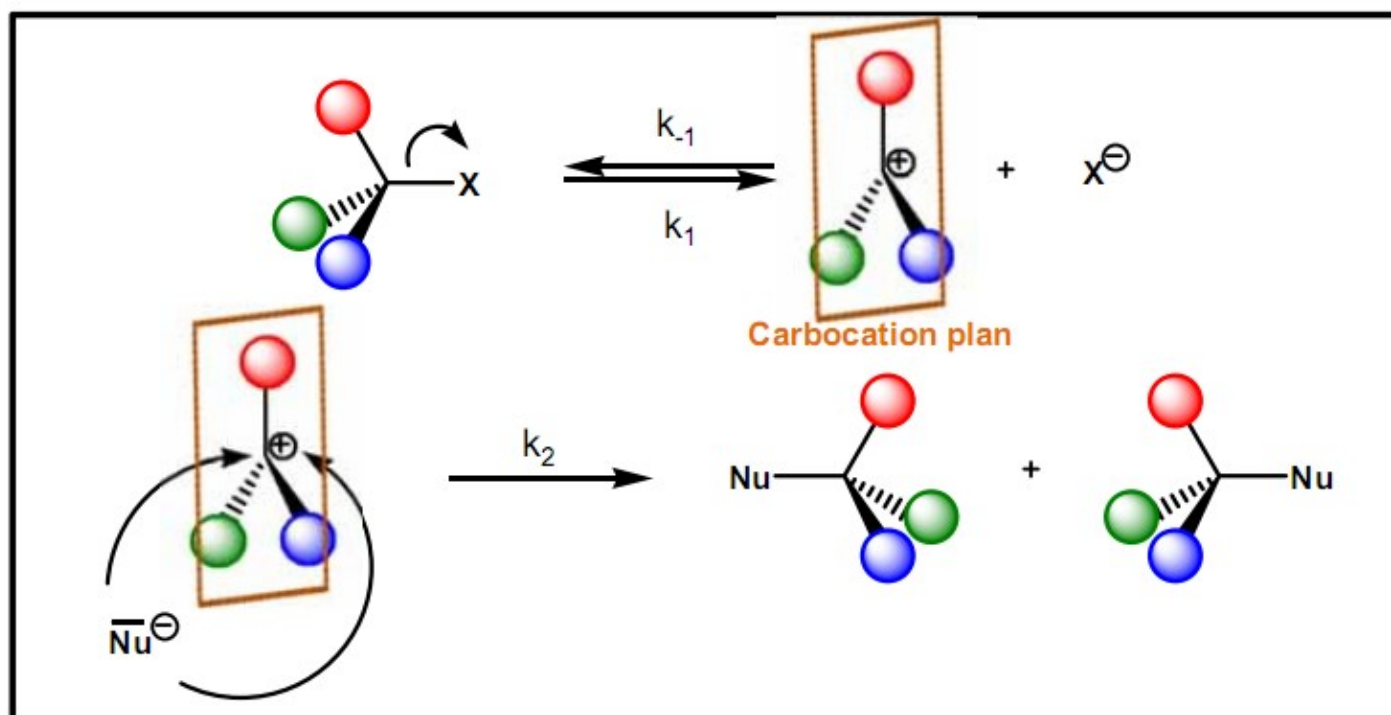


DMF

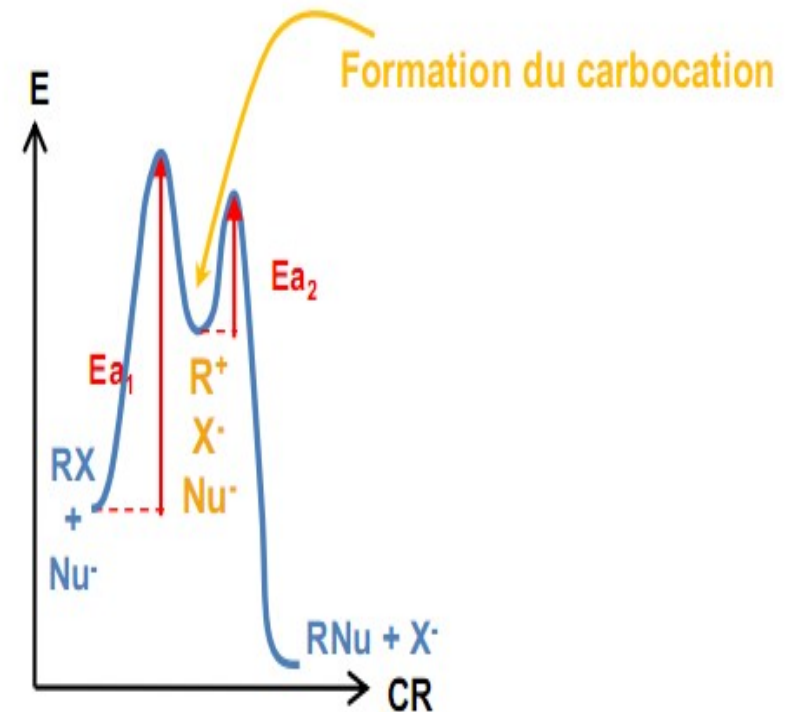


1.3. Substitutions nucléophiles monomoléculaires SN_1

A. Mécanisme

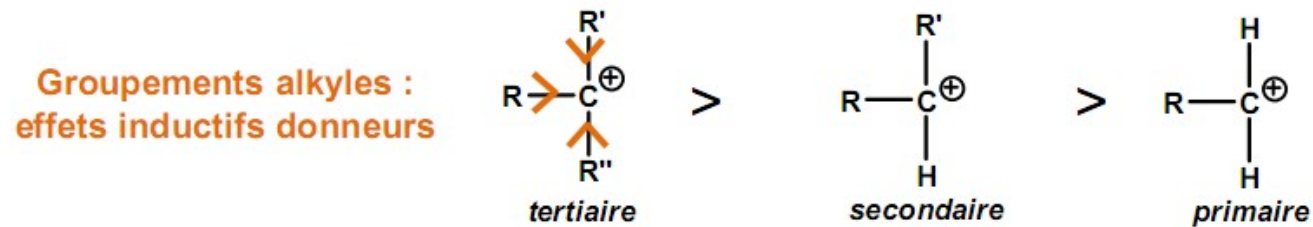


- Mécanisme en 2 étapes. Etape cinétiquement déterminante : formation du C^+ . Cet acte cinétiquement déterminant est monomoléculaire \Rightarrow SN_1 monomoléculaire.
- Loi expérimentale de vitesse : $v = k_1 [RX]$
- C^+ plan \Rightarrow Nu^- attaque de part et d'autre de ce plan.



C. Influence de différents paramètres

- Influence du C portant le nucléofuge : SN_1 plus rapide que le carbocation formé sera stable.



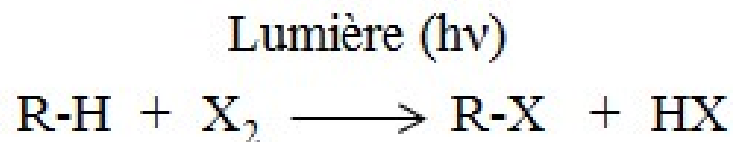
- Influence du nucléofuge : il faut un bon nucléofuge.

- Influence du nucléophile : un carbocation est facile à attaquer, le nucléophile a donc peu d'importance.
- Influence du solvant : les solvants utilisés pour les réactions de SN_1 sont protiques et polaires.
 - un solvant polaire stabilisera le carbocation formé.
 - un solvant protique formera des liaisons avec le nucléofuge et favorisera la rupture de la liaison C-X (le C^+ se formera plus facilement).

Type de reactions	S _N 1	S _N 2
Mécanisme	<ul style="list-style-type: none"> • 2 étapes • une première étape monomoléculaire, cinétiquement limitante (départ du nucléofuge), • une seconde étape <u>bimoléculaire</u>, plus rapide (attaque du nucléophile sur l'intermédiaire réactionnel). 	<ul style="list-style-type: none"> • 1 étape bimoléculaire : attaque du nucléophile synchrone avec le départ du nucléofuge (groupe partant).
Intermédiaire	<u>cation</u> , en général carbocation.	pas d'intermédiaire (mécanisme à une étape, on peut juste tenter de décrire un "état de transition")
Stéréochimie	Mélange racémique, absence de stéréosélectivité.	Inversion de configuration relative (" <u>inversion de Walden</u> "), réaction <u>énantiospécifique</u>
Vitesse de réaction	$v = k \cdot [R-GP]$ (ordre 1)	$v = k \cdot [R-GP][NU:]$ (ordre 2)
Influence du radical	$R^{III}-GP \gg R^{II}-GP > R^I-GP$ (stabilisation de l'intermédiaire (par effets inductifs...))	$R^I-GP > R^{II}-GP \gg R^{III}-GP$ (déstabilisation de l'état de transition par encombrement stérique)
Influence du nucléophile	La vitesse n'est pas influencée par le nucléophile.	La vitesse augmente avec l'augmentation de <ul style="list-style-type: none"> • sa concentration • sa nucléophilie et diminue quand il est trop volumineux.
Influence de la polarité du solvant	les solvants protiques (eau, méthanol...) favorisent le processus S _N 1 en facilitant la formation de carbocation par l'établissement de liaisons hydrogène	les solvants polaires aprotiques (acétone, DMSO...) favorisent le processus S _N 2 en solvantant le cation associé au nucléophile
Influence du nucléofuge	Plus la liaison est polarisable, plus sa rupture est facile, plus la réaction est rapide. Dans le cas des halogénoalcane, la vitesse croît de R-F à R-I : R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F	

Substitution radicalaire

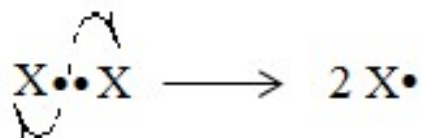
Les halogènes réagissent avec les alcanes en présence de lumière ($h\nu$), pour former les halogénoalcanes correspondants. Il s'agit d'une réaction de substitution radicalaire en chaîne.



Le mécanisme de cette réaction se compose de trois phases :

a. Phase d'initiation

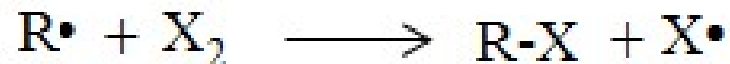
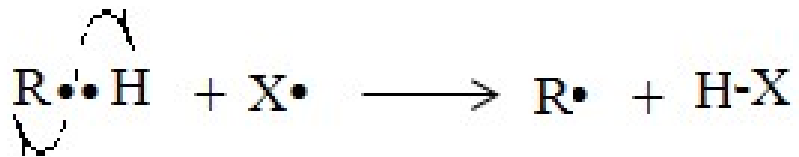
Sous l'action de la lumière, il y a une homolyse de la liaison halogène-halogène qui donne le radical $\text{X}\cdot$.



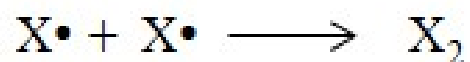
b. Phase de propagation

Dans cette phase, le radical $X\bullet$ induit ensuite la coupure de la liaison C-H de l'alcane conduisant à la formation du radical $C\bullet$, qui réagit à son tour avec une molécule d'halogène X_2 pour donner l'halogénoalcane.

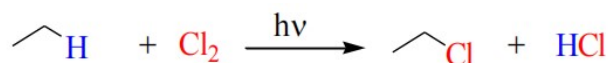
Comme c'est une réaction en chaîne, ce processus se poursuit jusqu'à la consommation de l'alcane



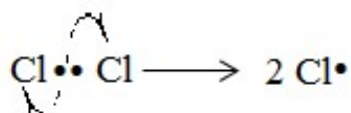
c. Phase de terminaison



Exp: La chloration du méthane :

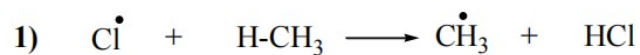


Initiation :



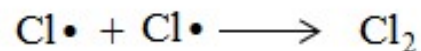
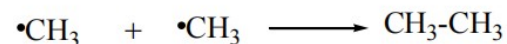
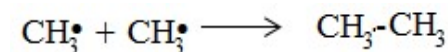
Propagation :

Les radicaux formés réagissent sur le substrat engendrant de nouveaux radicaux et propageant la réaction



Terminaison:

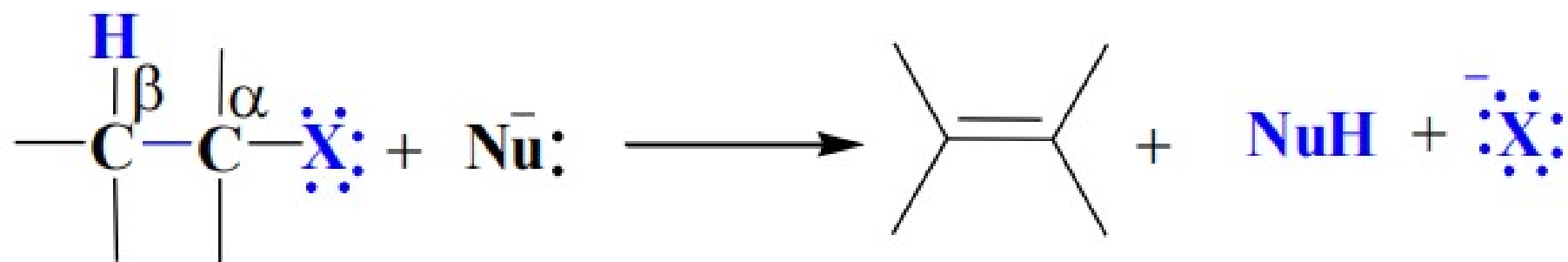
La chaîne des réactions est rompue par rencontres des radicaux.



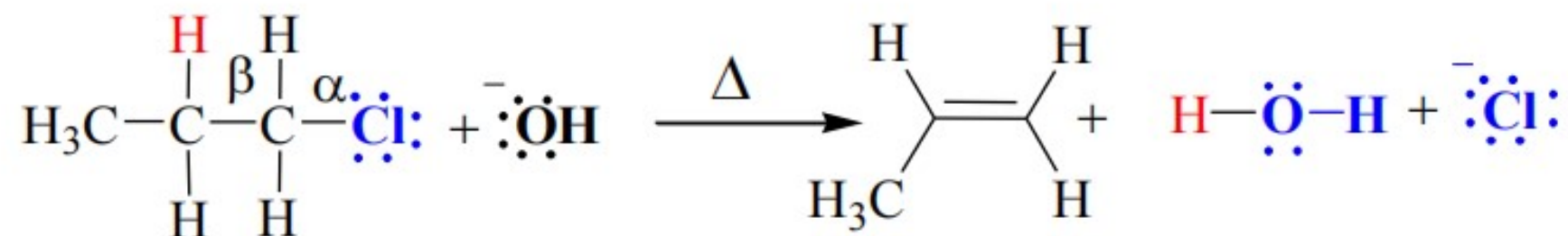
Dans cette étape, il y'aura la disparition de tous les radicaux restants.

Réaction d'élimination

Une réaction d'élimination est en fait l'inverse de la réaction d'addition. En effet le substrat subit une perte d'atomes d'une portion de sa structure moléculaire. Il s'ensuit la formation d'une ou plusieurs liaisons π .



Les réaction d'élimination se déroulent souvent en présence de chaleur (Δ) Exemple :



Les réaction d'élimination peuvent se produire selon deux mécanismes possibles, soit les réactions d'élimination de premier ordre (E₁) et celles de deuxième ordre (E₂)

Mécanisme d'élimination d'ordre 1 (E1)

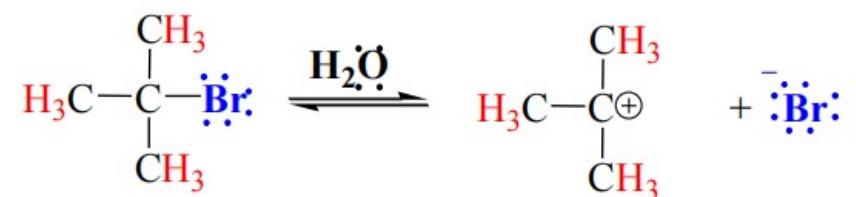
Le mécanisme E1 est un processus à deux étapes :

1 ère étape : La même que celle du mécanisme SN1. Il y'a détachement de l'entité nucléofuge de substrat et formation d'un carbocation par rupture hétérolytique de la liaison C-X. Soit l'étape lente et déterminante de la vitesse.

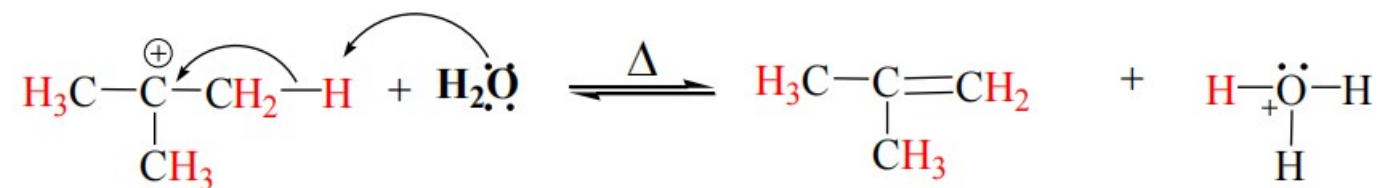
2 ème étape: C'est une étape rapide au cours de laquelle il y'a arrachement d'un hydrogène situé sur le carbone en β du carbocation, par une base B⁻. Il est arraché sous forme d'un ion H⁺ ; les deux électrons de la liaison C-H forment le doublet π de la double liaison créée.

Il s'agit ici, tout comme pour le mécanisme SN1, d'un mécanisme unimoléculaire où le composé halogène est le seul à être impliqué dans le complexe activé. La loi de vitesse de la E1 est alors $v = k [RX]$

1 ère étape : La Formation du carbocation

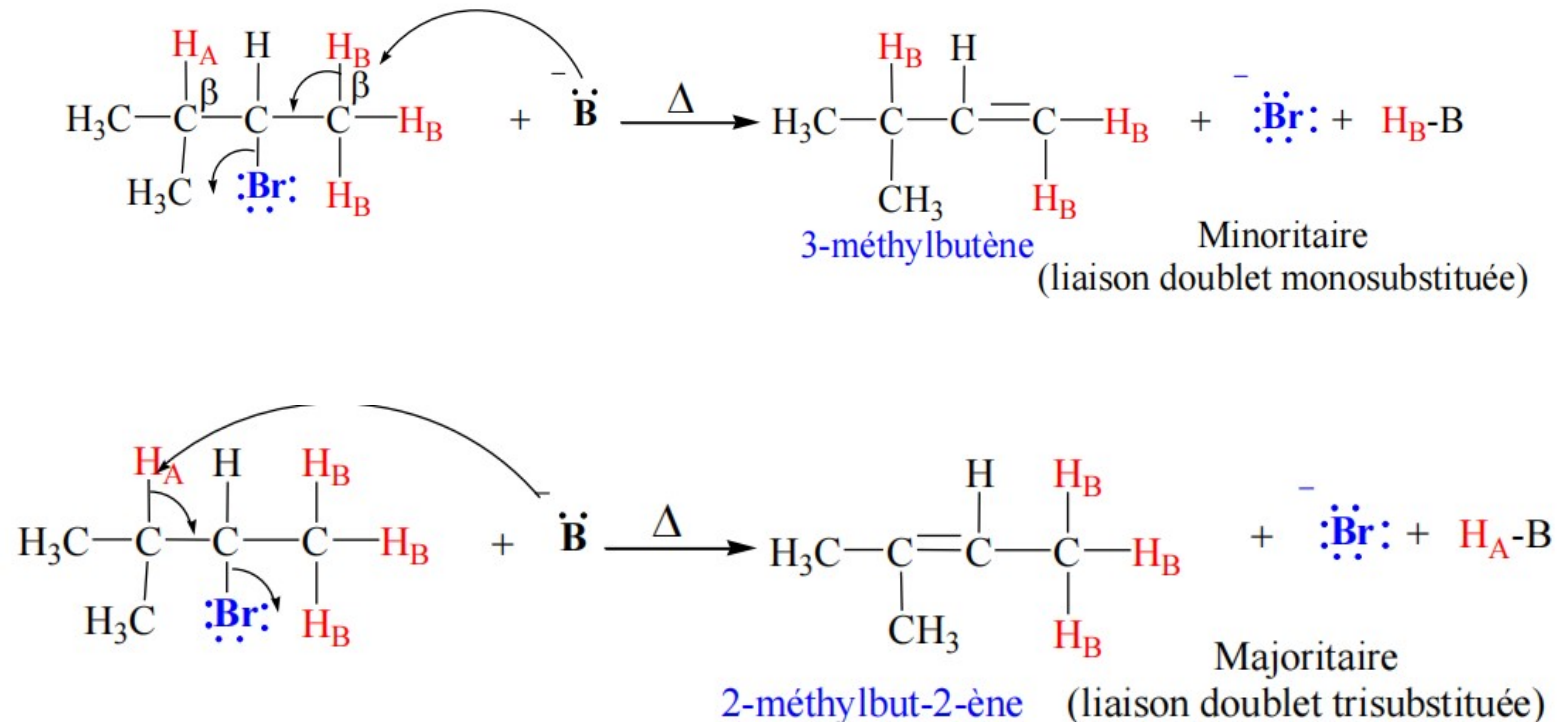


2 ème étape : La Formation du lien π



Règle de Zaytsev : une élimination E, sous contrôle thermodynamique, conduit à l'alcène le plus stable (souvent le plus substitué)

EXEMPLE



Ce mécanisme est favorisé par les facteurs qui facilitent la formation du carbocation intermédiaire et qui augmentent sa stabilité (halogénure tertiaire, solvant polaire...) comme c'est le cas pour une $\text{S}_\text{N}1$.

Facteurs influençant le mécanisme réactionnel E1

Influence du C portant le groupement partant (C+): Comme pour les SN1, lors d'un mécanisme E1, la vitesse croît des halogénures primaires aux halogénures tertiaires; en pratique, seuls les halogénures tertiaires et quelques secondaires réagissent selon un mécanisme E1, et ce seulement en présence de base faible ou de base peu forte en faible concentration.

Influence du nucléofuge : La réaction dépend fortement de la nature du nucléofuge. Plus le groupe partant est bon, plus la vitesse de la réaction croît et devient plus rapide. La coupure de la liaison C-groupe partant est l'étape clef du mécanisme E1. Plus la liaison R-X est polarisable, plus la rupture est facile. Cette liaison est donc de **labilité** croissante du fluor à l'iode : $F < Cl < Br < I$.

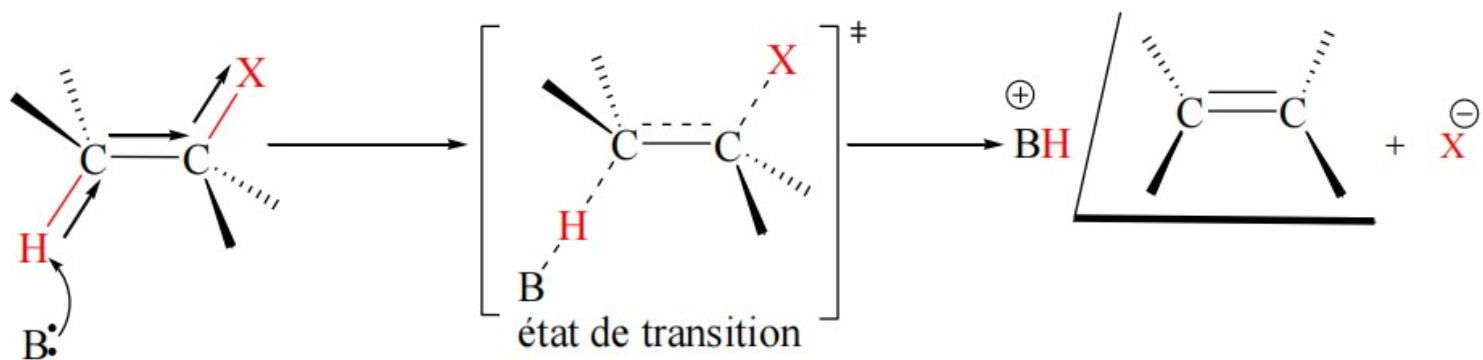
Influence de la base : La réaction d'élimination nécessite la présence d'une base de Brønsted, susceptible de capter l'hydrogène en β . Elle est donc d'autant plus favorisée que le nucléophile utilisé est basique au sens de Brønsted. (Exemple de base faible : H_2O , RCO_2)

Influence du solvant : La vitesse de la réaction E1 augmente avec l'augmentation de la polarité du solvant, car un solvant polaire stabilise davantage le carbocation et facilite par la suite la première étape de la réaction. Les solvants utilisés pour les réactions E1 sont polaires protiques (Exemple : H_2O , $ROH...$)

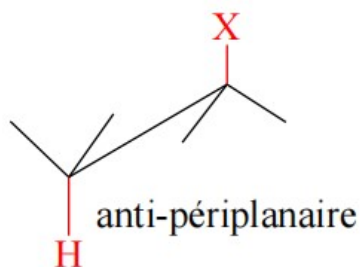
2. Mécanisme d'élimination d'ordre 2 (E2)

Comme le mécanisme SN2, le mécanisme E2 se déroule en une seule étape et aucun intermédiaire réactionnel n'est formé. Le nucléophile, qui tient lieu de base, arrache l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone β . En même temps, le groupe partant se libère et une liaison double est formée.

Il s'agit donc d'un mécanisme bimoléculaire où la base et le substrat se retrouvent impliqués dans le complexe active. La loi de vitesse pour la réaction E2 est la même que pour la SN2 soit $v = k [RX]^1[Nu]$

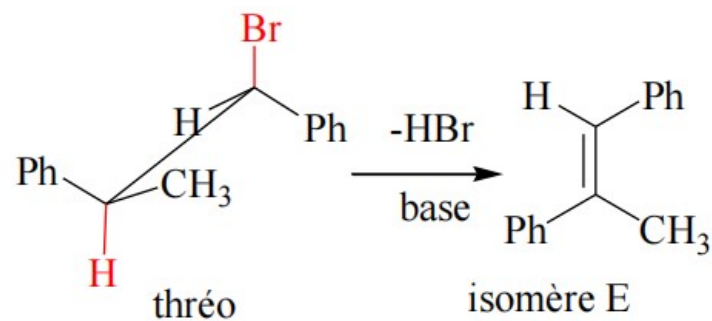
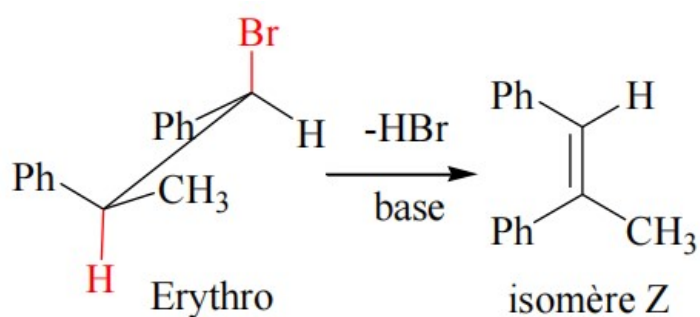


L'élimination de HX est une élimination anti « il faut que le H et X soit de part et d'autre de la liaison C-C, en position trans, avec un angle entre eux de 180° (conformation anti_périplanaire). La réaction d'élimination E2 est donc stéréospécifique.



Exemple :

La déshydroboration du 1-bromo-1,2-diphénylpropane par une base fournit, pour l'isomère erythro, l'alcène Z, et pour l'isomère thréo, l'alcène E.



Facteurs influençant le mécanisme réactionnel E2

Influence du C portant le groupement partant :

La facilité de l'élimination, lors d'un mécanisme E2, diminue des halogénoalcanes tertiaires aux halogénoalcanes primaires, mais la variation relative de vitesse reste faible.

L'élimination est favorisée si la base est encombrée ou si le substrat est encombré.

En effet, dans ces deux cas, le nucléophile peut difficilement atteindre le carbone portant l'halogène ; en revanche, il peut facilement atteindre l'hydrogène en β du carbone portant l'halogène.

Influence du nucléofuge : La réaction d'élimination est directement liée à la facilité de rupture de la liaison C-X qui doit partir aisément.

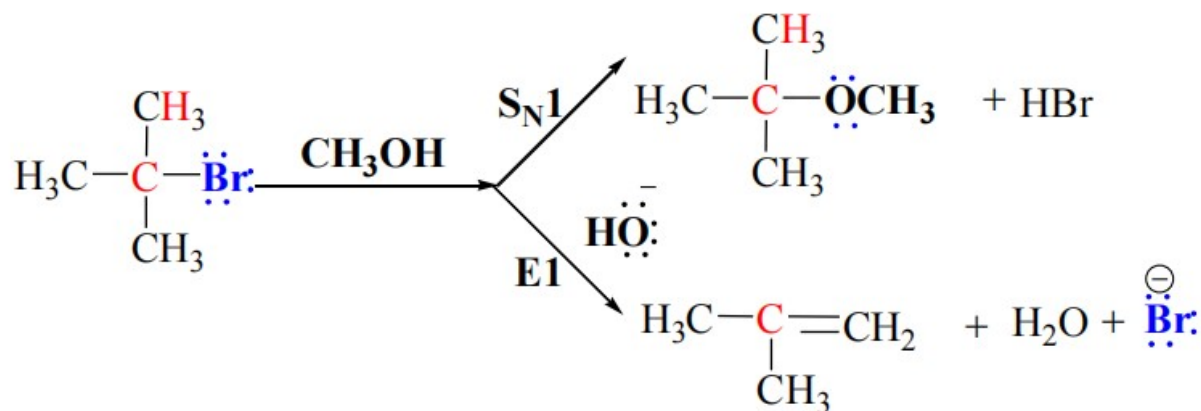
Influence de la base : L'attaque de la base déclenche le processus réactionnel, donc il faut avoir une bonne base.

Influence du solvant : Une augmentation de polarité du solvant accroît davantage la stabilisation de l'état initial que celle de l'état de transition, donc augmente l'énergie d'activation et réduit la vitesse de la réaction. Les solvants utilisés pour les réactions E2 sont polaires aprotiques (DMF, DMSO)

Compétition SN1-E1

Ces deux réactions ont lieu en présence d'un halogénoalcane R-X tertiaire, avec formation d'un intermédiaire réactionnel commun, un carbocation tertiaire. Le produit d'élimination est formé préférentiellement par élévation de la température. Ainsi, c'est essentiellement le facteur de la température qui favorise E1 au détriment de SN1.

Exemple : On observe une SN1, si le 2-bromo-2-méthylpropane est dissous dans le méthanol à froid. Mais on note cependant la présence de 2-méthylpropène provenant d'une élimination parasite



Compétition SN2-E2

Ces deux mécanismes réactionnels sont toujours compétitifs. Dans le cas où le R-X est primaire et en présence du nucléophile EtO^- : c'est la $\text{S}_{\text{N}}2$ qui est favorisée. Pour favoriser E2 au détriment de $\text{S}_{\text{N}}2$, il faut augmenter la température. Les autres facteurs affectant les rapports des produits obtenus par $\text{S}_{\text{N}}2$ ou E2 sont la basicité et la polarisabilité du nucléophile (base)

