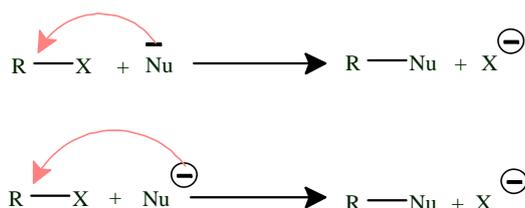


IV. Etude de quelques mécanismes réactionnels en chimie organique :

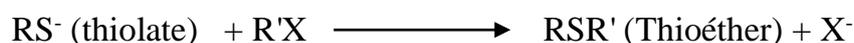
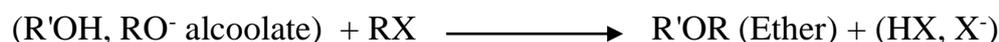
IV.1. Les réactions de substitution :

IV.1.1. Substitutions nucléophiles aliphatiques :

Dans les réactions de substitutions nucléophiles aliphatiques, un réactif nucléophile ayant au moins un doublet d'électrons libre, neutre, $\bar{\text{Nu}}$, ou portant une charge négative, Nu^- , attaque un carbone lié à un groupe partant ou sortant (nucléofuge).



Nucléophile + RX \longrightarrow Produit



L'ordre de réactivité des nucléophiles est le suivant:



Mécanisme de la substitution nucléophile aliphatique :

La cinétique de la réaction dépend essentiellement de la stabilité de l'intermédiaire formé.

Il existe deux types de substitution nucléophile : SN1 et SN2

A – Substitution nucléophile 1 (SN1) : la réaction est caractérisée par un mécanisme constitué de deux étapes distinctes.

La première étape, lente, correspond à l'ionisation de la liaison C-X (de la molécule RX) sous l'effet solvant d'un solvant polaire.

Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, leur formation est plus favorable et nécessitant moins d'énergie.

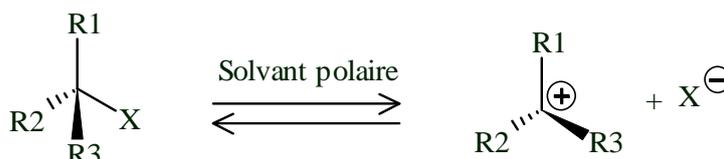
La deuxième étape, s'effectue par l'attaque du carbocation formé par un nucléophile d'un côté ou d'un autre. La vitesse dépend de substrat (réactif RX). C'est une vitesse de premier ordre ou monomoléculaire.

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}]$$

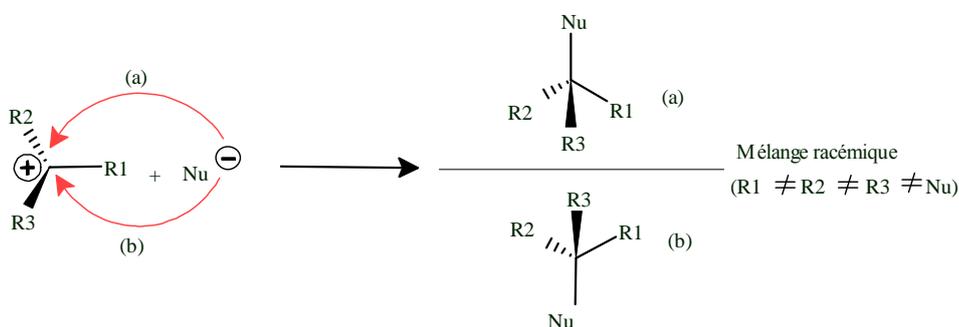
L'attaque du Nucléophile, Nu, des deux côtés du plan du carbocation dans le cas d'un carbone asymétrique conduit à un couple d'énantiomères en quantités égales, c'est-à-dire un mélange racémique. Cela veut dire que les réactions de type SN1 sont *non stéréospécifique*.

Mécanisme :

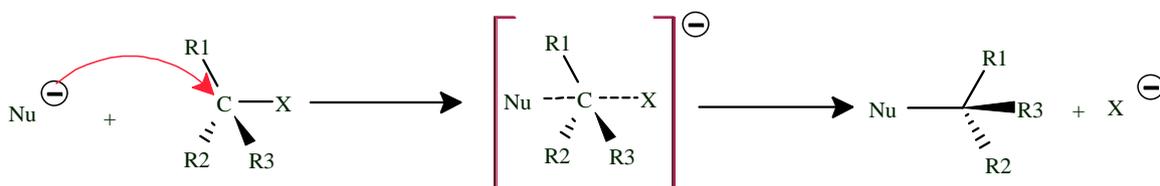
1^{ère} étape :



2^{ème} étape :



B- Substitution nucléophile 2 (SN2) : Dans le mécanisme de cette substitution, le réactif nucléophile Nu[⊖], attaque le carbone lié à X de la molécule (RX) du côté opposé à X avec le départ de X[⊖].



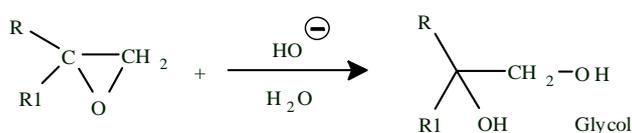
La réaction se fait en une seule étape, la vitesse dépend de substrat (réactif RX) et de nucléophile (Nu). C'est une vitesse d'ordre deux et s'exprime par la relation :

$$\text{Vitesse} = k.[\text{RX}].[\text{Nu}].$$

Le produit obtenu subit une inversion de configuration s'il est chiral (inversion de Walden). La substitution SN2 est donc *stéréospécifique*.

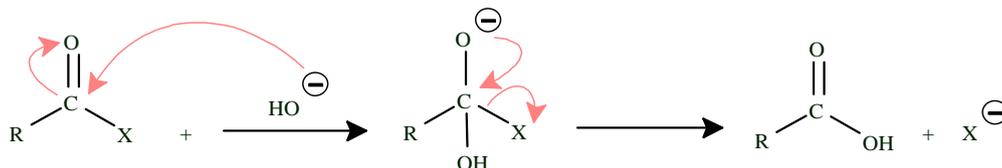
Exemples :

1)

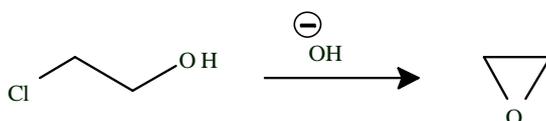


L'attaque se fait sur le carbone le moins substitué.

2)



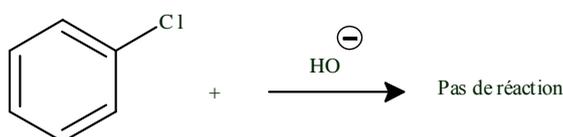
3) Substitution Nucléophile intramoléculaire

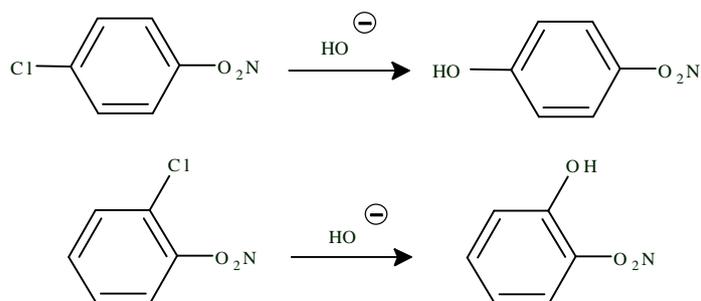
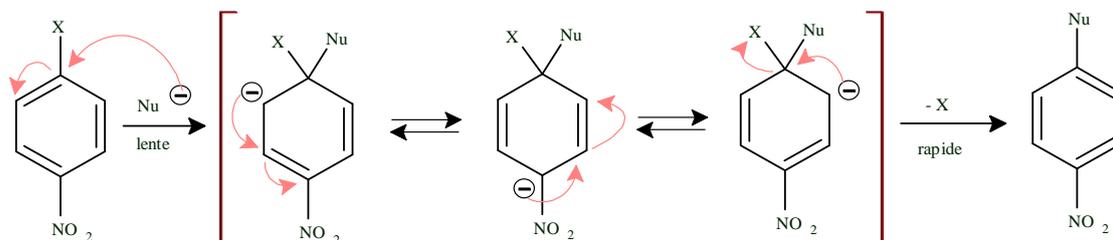


IV.1.2. Substitutions nucléophiles aromatiques :

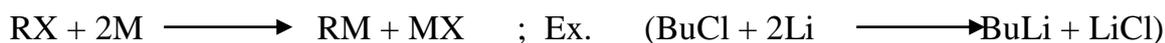
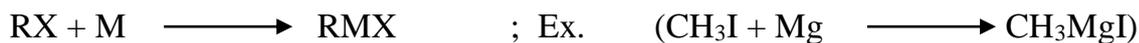
Les substitutions nucléophiles aromatiques sont le plus souvent impossibles et surtout lorsque le carbone concerné appartient à un cycle non substitué. Ces réactions nécessitent, dans la plus part des cas, que le cycle aromatique soit substitué par des groupes électroattracteurs (- I) ou (- M), en position ortho ou para par rapport au groupe partant.

Exemples :



**Mécanisme :****IV.1.3. Substitutions électrophiles aliphatiques :**

Les réactions de substitutions électrophiles aliphatiques sont moins fréquentes que les substitutions nucléophiles, ils font souvent intervenir des composés organométalliques.

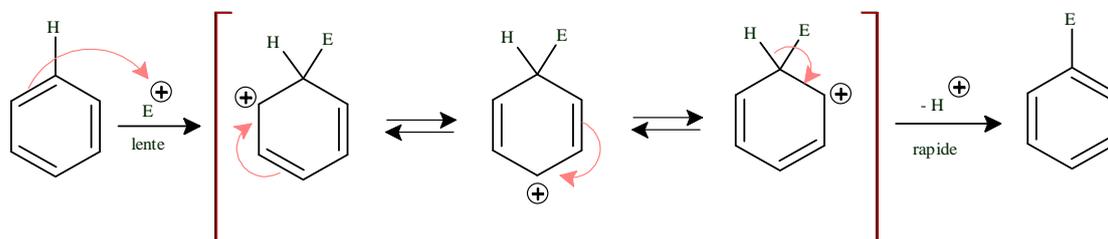
**IV.1.4. Substitutions électrophiles aromatiques :**

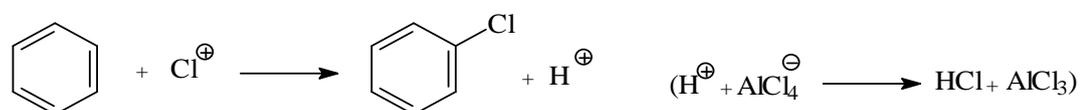
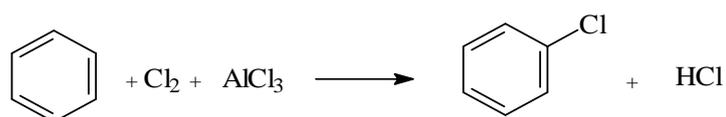
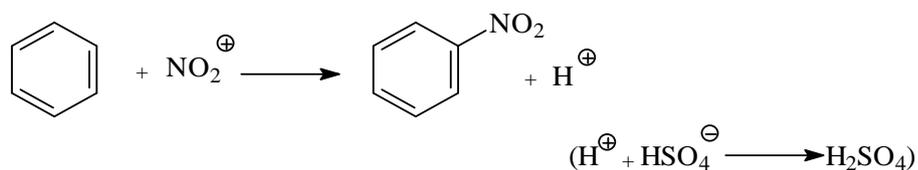
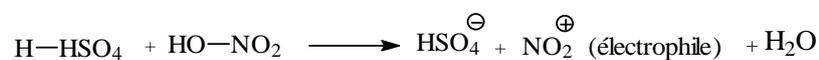
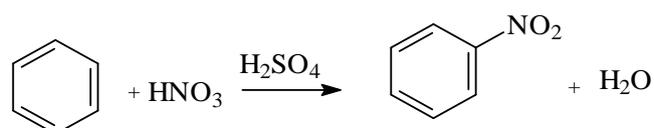
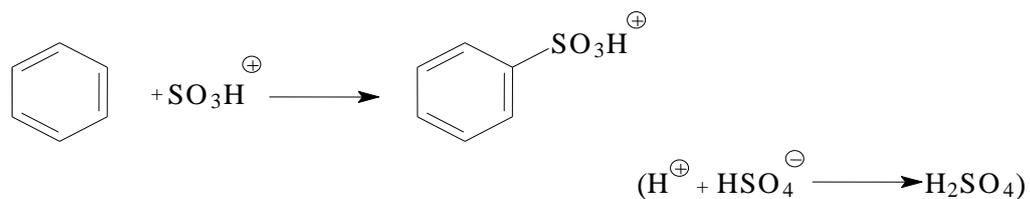
Les réactions de substitutions électrophiles représentent la majorité des réactions effectuées sur les composés aromatiques benzéniques, polycycliques ou hétérocycliques.

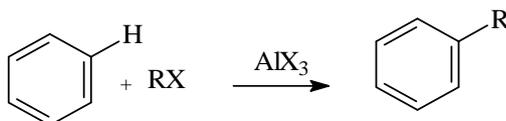
Il existe un mécanisme général :

- Formation de l'électrophile (E^+).
- Addition de cet électrophile sur la liaison π isolée.
- Elimination du proton.

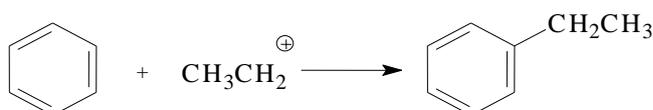
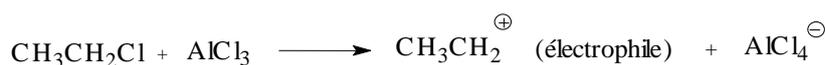
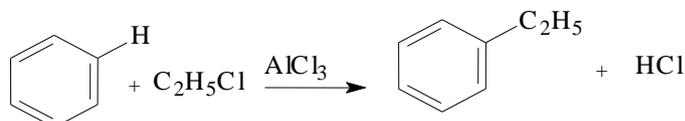
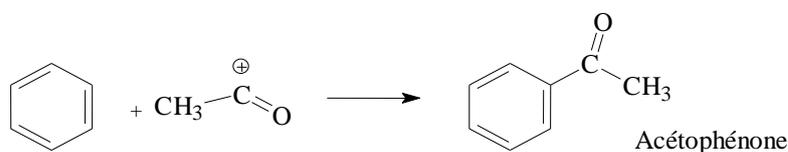
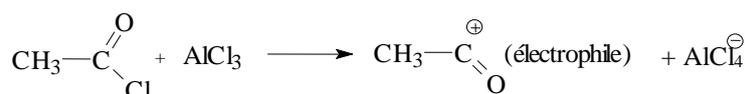
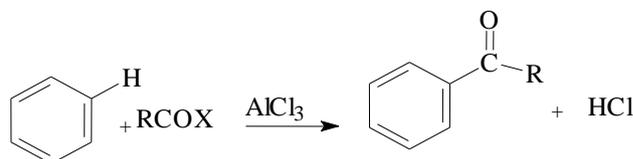
En utilisant des acides de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 ..) ou des acides de Bronsted H^+ (H_2SO_4 , H_3PO_4 ...).



Halogénéation :Nitration :Sulfonation :

Réactions de Fridel et Crafts :Réactions d'alkylation :

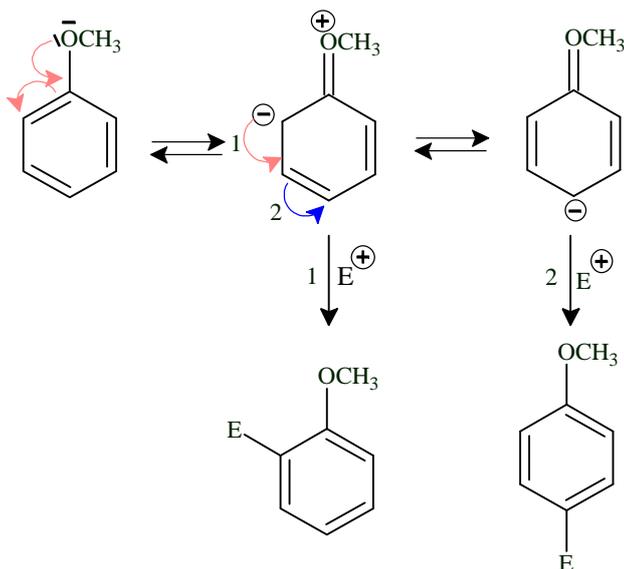
Exemple :

Réactions d'acylation :**Influence des substituants sur la réactivité et l'orientation de la Substitution électrophile aromatique :**

Pour les cycles aromatiques substitués, l'influence du substituant (groupe Z) se manifeste de deux façons :

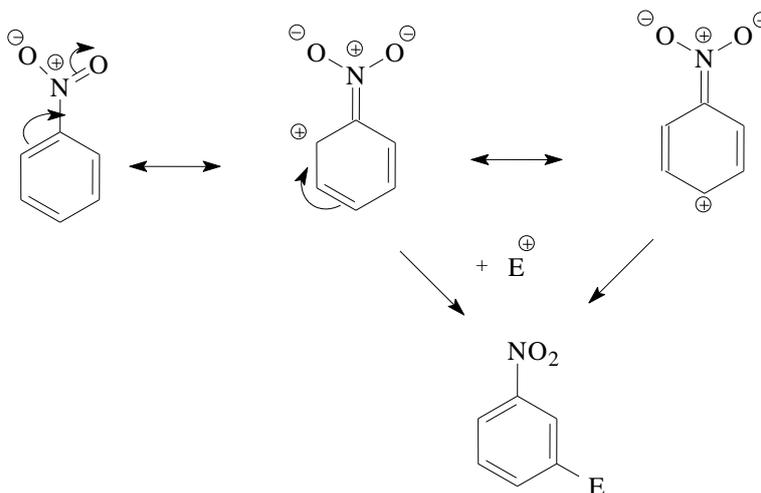
- 1) Sur la vitesse de la réaction du composé substitué par rapport à celle du benzène
 - 2) Sur la position de la substitution en fonction du premier groupe
- Si le groupe Z est électrodonneur, il activera le cycle en augmentant la densité électronique du cycle et la vitesse de la réaction sera plus grande qu'avec le benzène. L'orientation se dirige vers les positions ortho et para.

Exemple :



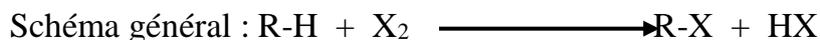
Groupements électrodonneurs : $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$...

Si le groupe Z est électroattracteur, il attirera vers lui les électrons du cycle et désactive le cycle (effet désactivant), la vitesse sera lente et la réaction sera aussi difficile. L'orientation se dirige vers la position méta.



Groupements électroattracteurs : $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$...

IV.1.5. Substitution radicalaire :



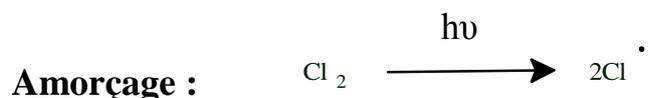
Exemple : La chloration du méthane

A chaud, entre 350 et 600°C, ou en présence de lumière ($\lambda < 490 \text{ nm}$), on obtient un mélange de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . Les proportions des divers produits

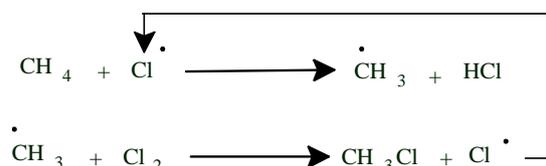
dépendent du rapport Cl_2/CH_4 initial. En présence d'un excès d'alcane par rapport à l'halogène, on observe la **mono-halogénéation**

Mécanisme de la monochloration du méthane :

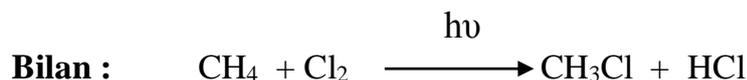
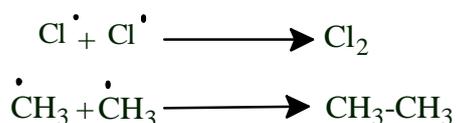
Comme pour tous les processus radicalaires, le mécanisme comprend trois étapes : amorçage, propagation et terminaison.



Propagation :



Terminaison :



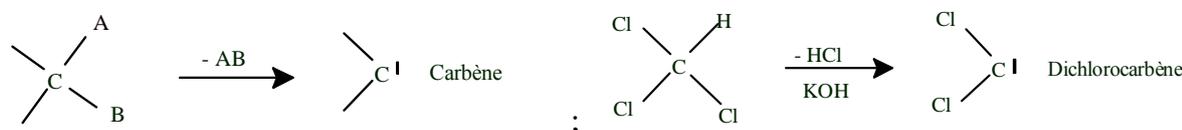
IV.2. Les réactions d'élimination :

Les réactions d'élimination correspondent au retrait intramoléculaire de deux groupes ou atomes A et B portés par un ou deux éléments. A est le plus souvent un atome d'hydrogène et B un groupe électroattracteur (-I).

On distingue trois types d'élimination : α , β et γ .

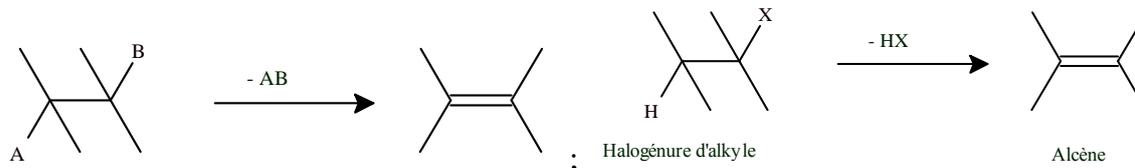
α -élimination :

Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont portés par le même élément (carbone par exemple), on parle d'une α -élimination (ou élimination 1,1) et elle conduit à un carbène.

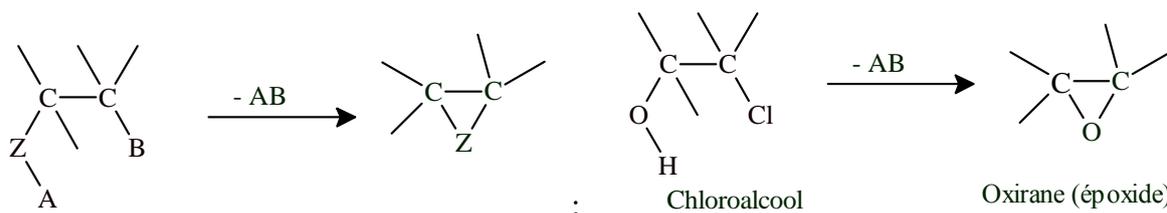


β -élimination :

Lorsque les deux groupes (ou atomes) sont adjacents, il s'agit alors d'une β -élimination (ou élimination 1,2) ; elle conduit à la formation d'une double ou triple liaison. Ce type d'élimination est le plus fréquent.

 **γ -élimination :**

Si les deux éléments porteurs des deux groupes (ou atomes) se trouvent séparés par un troisième élément, on parle d'une γ -élimination (ou élimination-1,3) et conduit à la formation d'un cycle à 3 chaînons.



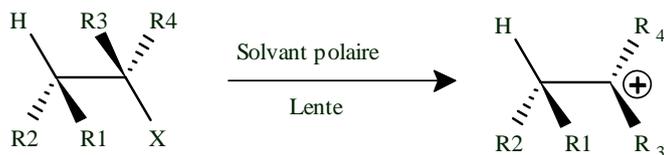
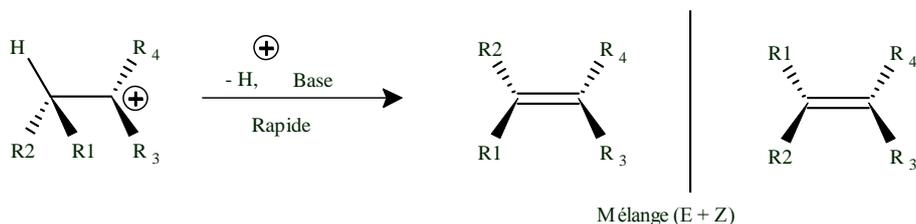
Mécanismes des réactions d'élimination : Ils existent deux types de mécanisme pour les réactions d'élimination (nommés E1 et E2) qui ont beaucoup de ressemblance avec les mécanismes de réactions de substitution SN1 et SN2 respectivement.

Mécanisme d'élimination E1:

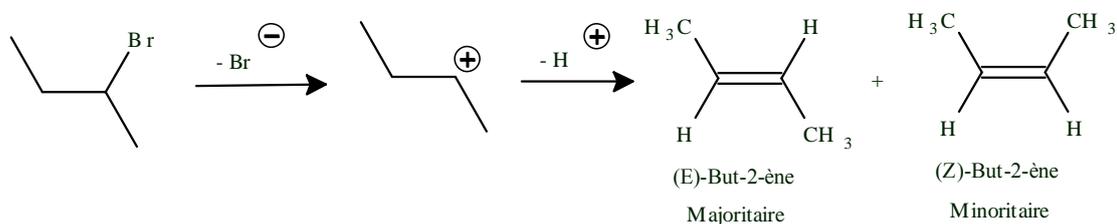
Les réactions d'élimination de type E1 ont un mécanisme proche de celui de SN1. Il se déroule en deux étapes :

- La première étape est lente, et donne la vitesse de la réaction totale. Elle permet l'ionisation de la liaison C-X (X est un groupe électroattracteur) sous l'action d'un solvant polaire, avec formation d'un carbocation et de l'anion X⁻. Cette étape est identique à la première étape de SN1.
- La seconde étape, très rapide, correspond au retrait d'un proton sous l'action d'une base pour former une double liaison.

La vitesse d'élimination E1 est d'ordre 1.

Première étape :Deuxième étape :

L'élimination E1 donne un mélange de deux alcènes (Z + E) dans lequel la forme (E) est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité, donc elle est *non stéréospécifique*.

Exemple : Elimination de HBr du 2-bromobutane.

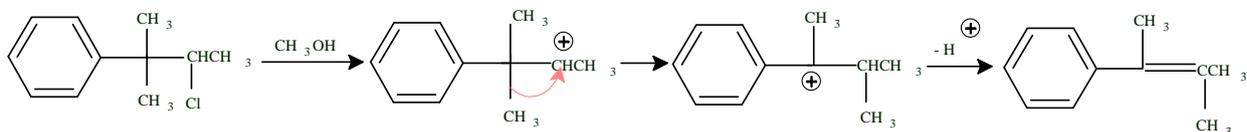
Du fait de la formation d'un carbocation dans la première étape (SN1 ou E1), la base peut arracher un proton (E1) mais dans certains cas elle peut entrer dans la réaction en tant que nucléophile (SN1). Donc, il existe une compétition entre le mécanisme SN1 et E1. L'augmentation de la température favorise l'élimination E1 par rapport à SN1, comme E2 par rapport à SN2.

Réarrangement des carbocations :

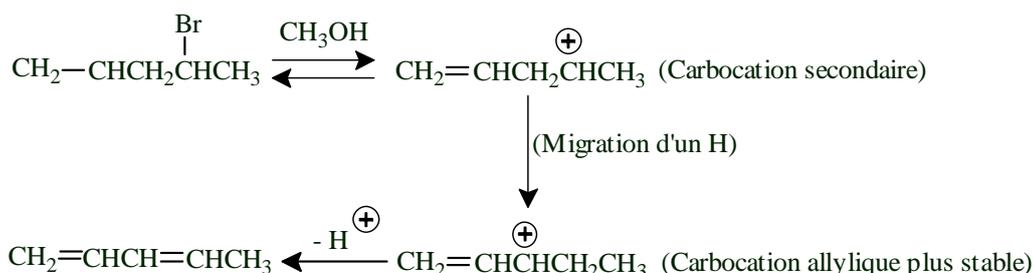
Le carbocation formé lors de la première étape d'une E1 peut soit réagir tel qu'il est en 2^{ème} étape, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable.

Exemples :

- Réarrangement par migration d'un méthyle :

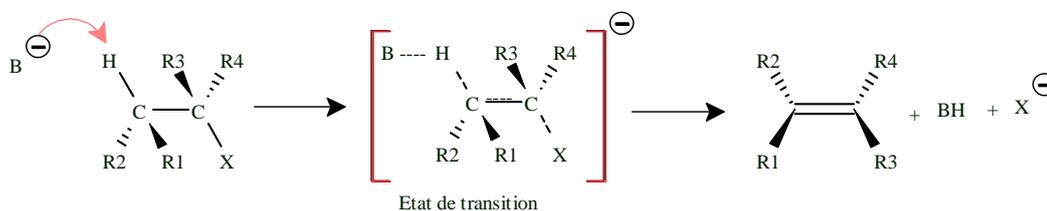


- Réarrangement par migration d'un hydrogène :



Mécanisme d'élimination E2:

Dans le mécanisme E2, l'action d'une base conduit à l'élimination d'un hydrogène a caractère acide (résulte de l'effet électroattracteur -I de X), et se poursuivra par le retrait de X avec formation d'un alcène. La réaction passe par un état de transition qui représente le plus haut niveau d'énergie d'activation. Toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément. On dit que E2 est une trans élimination concertée (préparée).



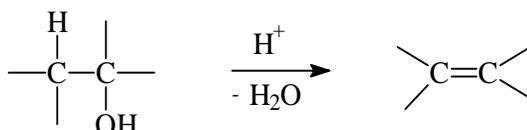
Dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène subissant l'élimination et l'halogène sont en trans l'un de l'autre, La réaction d'élimination E2 est *stéréospécifique*.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration du substrat et de la base, elle est d'ordre deux.

$$V = k.[\text{substrat}].[\text{base}]$$

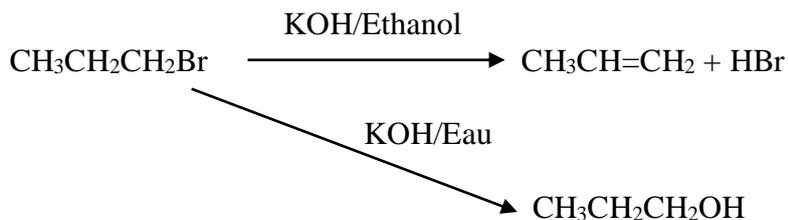
Exemples de réactions d'éliminations :

1- Déshydratation des alcools en milieu acide : En présence d'acides, comme H₂SO₄ ou H₃PO₄, les alcools sont déshydratés pour former des alcènes.

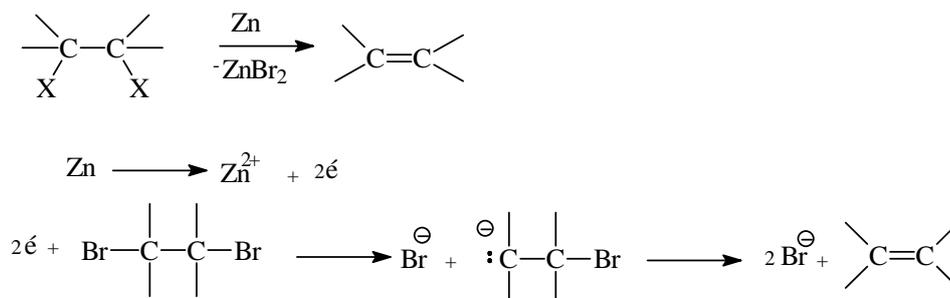


2- Déshydrohalogénéation : la déshydrogénation des halogénures d'alkyles est une réaction très classique pour la préparation des alcènes. En présence d'une base comme la potasse

alcoolique, tertio butylate de potassium, NaNH_2 . Par contre le KOH en solution aqueuse se montre comme Nu, et mène à une substitution nucléophile.



3- Déshalogénéation de dihalogénures vicinaux ou géminés :



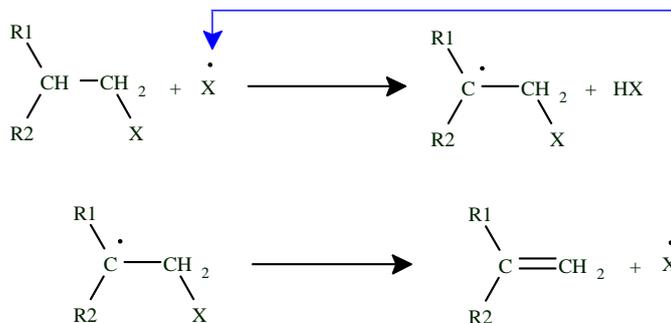
Mécanisme d'élimination radicalaire :

La réaction débute par une initiation avec rupture homolytique de la liaison C-X et formation de deux radicaux, alkyle et halogène. Puis deux étapes de propagation avec formation d'alcène et en fin une étape de terminaison :

1- Initiation :



2- Propagation :

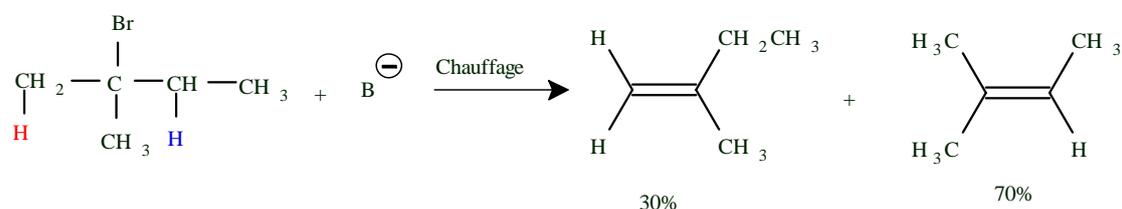


3- Terminaison :



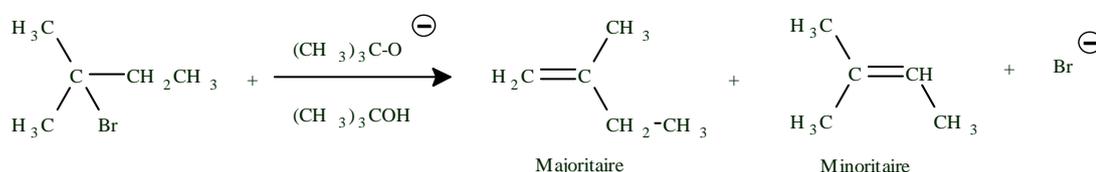
Règle de Zaitsev :

Lorsque plusieurs possibilités se présentent pour former des alcènes par élimination, l'alcène majoritaire formé sera le plus substitué. C'est la règle établie empiriquement par **Zaitsev**.

**Cas particulier de la règle de Zaitsev :**

La règle de Zaitsev n'est pas suivie pour les réactions d'élimination E2 dans certains cas :

- Si la réaction s'effectue avec une base forte et encombrée ($t\text{-Bu-O}^-$), l'alcène majoritaire sera l'alcène le moins substitué.



- S'il y a possibilité d'obtention d'un alcène conjugué, il sera préférentiellement formé par rapport au plus substitué.

**IV.3. Les réactions d'addition :**

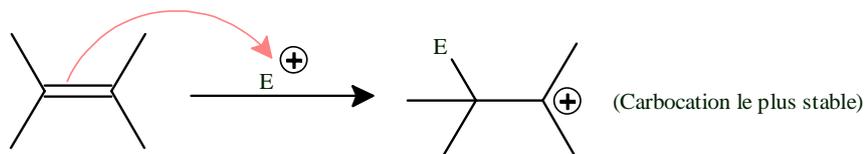
Les réactions d'addition consistent à faire réagir par addition de petites molécules (H_2 , H_2O , HX , X_2 ...) sur des doubles ou triples liaisons des fonctions suivantes : $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$...etc.

IV.3.1. Addition électrophiles :

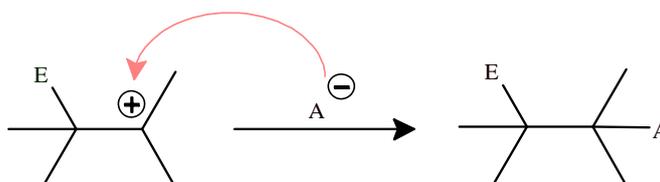
Une double liaison possède une forte densité électronique et elle est considérée comme un site nucléophile. Ces réactions sont facilitées par les réactifs électrophiles (E^+). Le

mécanisme de la réaction passe par deux étapes : formation d'abord un carbocation lors de l'attaque de la double liaison sur le groupe électrophile, puis l'attaque du carbocation par l'anion présent dans le milieu (A^- , dans le cas de HA).

- Attaque de la double liaison sur le groupe électrophile.



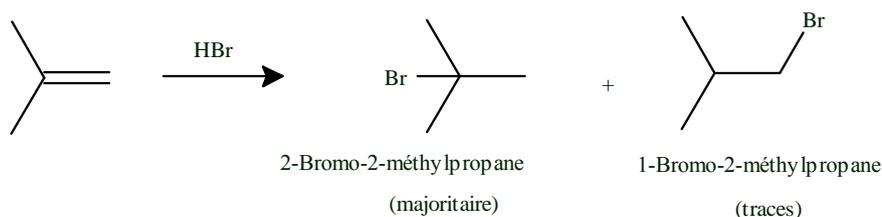
- Attaque du carbocation formé par l'anion du milieu.



Applications :

1) addition d'acides halohydriques (HX) :

Lors de l'addition de HBr dissous dans l'acide éthanoïque sur le méthylpropène à 20 °C, la réaction donne essentiellement du 2-bromo-2-méthylpropane et seulement des traces de 1-bromo-2-méthylpropane.



Ordre de réactivité : $HI > HBr \gg HCl > HF$

Règle de Markovnikov :

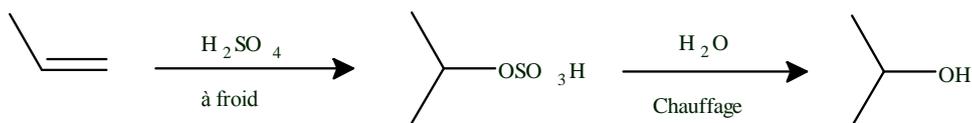
Lors de l'addition d'un hydracide sur un alcène dissymétrique l'atome d'hydrogène se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué avec formation préférentielle du carbocation le plus stable (tertiaire > secondaire > primaire). L'addition de HX conduit par ce mécanisme aux halogénures les plus substitués, c'est la règle de *Markovnikov*.

Stereochimie de l'addition ionique :

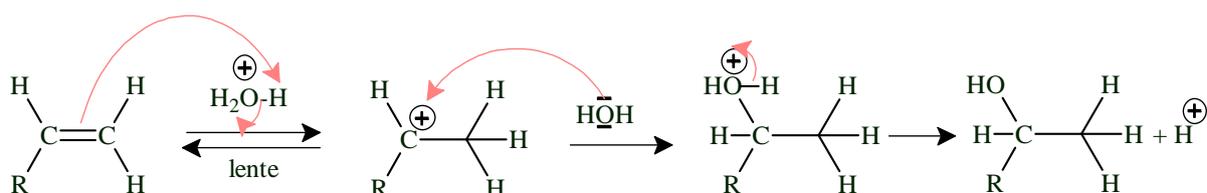
Le carbocation intermédiaire formé peut réagir par les deux faces. L'addition de HX sur un alcène est régiosélective mais pas stéréospécifique (donne un mélange racémique).

2) Addition de l'acide sulfurique :

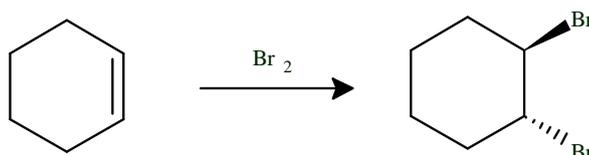
Le traitement des alcènes avec l'acide sulfurique concentré à froid mène à la formation des hydrogénosulfates d'alkyle qui sont facilement hydrolysés en alcools par chauffage.

**3) Addition d'eau :**

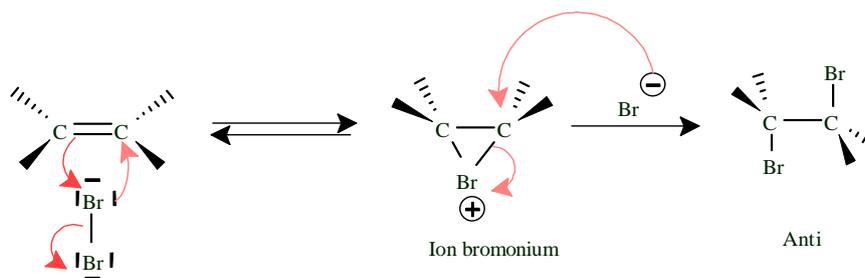
L'hydratation des alcènes par catalyse acide conduit à la formation des alcools avec un mécanisme d'addition selon la règle de Markovnikov.

**4) Addition du Br₂ et Cl₂ aux alcènes :**

Les alcènes réagissent rapidement avec Br₂ ou Cl₂ dans les solvants non polaires.

**Mécanisme de l'addition d'halogène :**

L'interaction des deux atomes de brome qui portent chacun une charge partielle, de signes opposés avec les électrons π de la double liaison conduit à la formation de l'ion bromonium. Ce dernier subit une attaque par l'ion bromure Br⁻ présent dans le milieu du côté opposé du brome cyclique en raison de la gêne stérique.

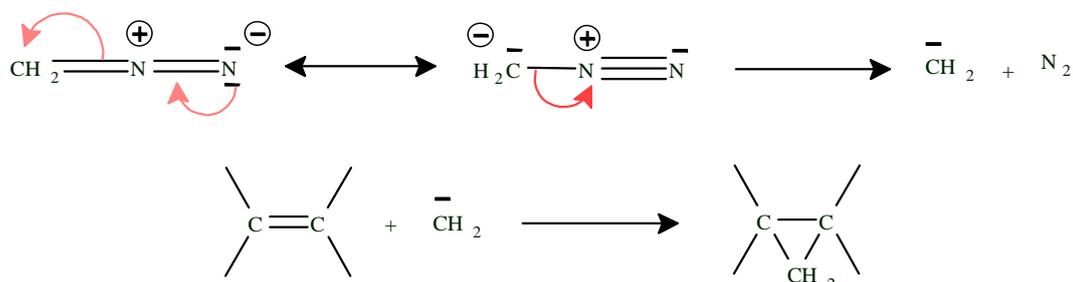


5) Addition des carbènes et dihalogencarbènes :

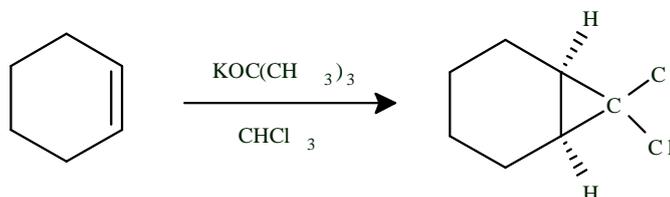
Les carbènes sont des composés carbonés divalents et très réactifs, réagissent avec les alcènes pour donner des cycles à trois chaînons.

Exemple 01 :

- Le méthylène ($:\text{CH}_2$) ; généré à partir du diazométhane.

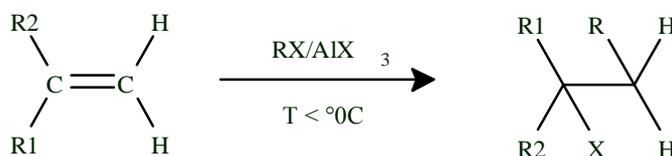


- Le dichlorocarbène ($:\text{CCl}_2$), généré à partir du chloroforme (élimination α) :



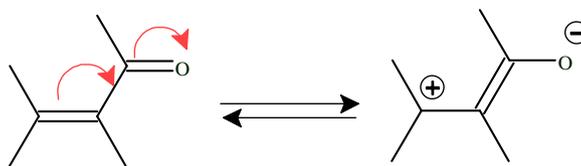
6) Addition d'halogénures d'alkyles et d'acyles :

Les halogénures d'alkyles et les halogénures d'acyles sont additionnés aux alcènes en présence d'acides de Lewis, à basse température, pour former des halogénures d'alkyles et des β -halogénocétone respectivement.

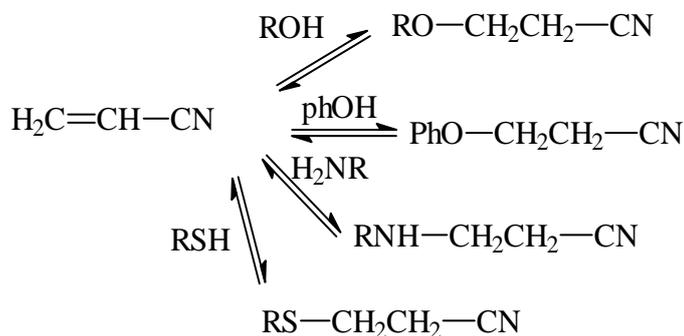


IV.3.2. Addition nucléophile : réactions de Michaël

Lorsque l'un des carbones d'une double liaison est substitué par un groupe à effet électroattracteur ($-\text{M}$) ou ($-\text{D}$), l'addition électrophile sur cette liaison double devient difficile. Cependant la diminution de la densité électronique du carbone éthylénique non substitué par ces groupes favorise l'attaque nucléophile. Ces réactions d'addition de tous les réactifs nucléophiles sur les alcènes ont souvent une appellation, réactions de type *Michaël*. Elles sont très importantes en synthèse organique.



Exemples :

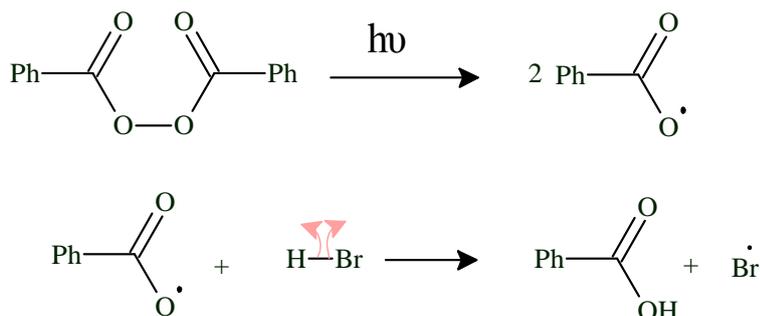


IV.3.3. Additions radicalaires :

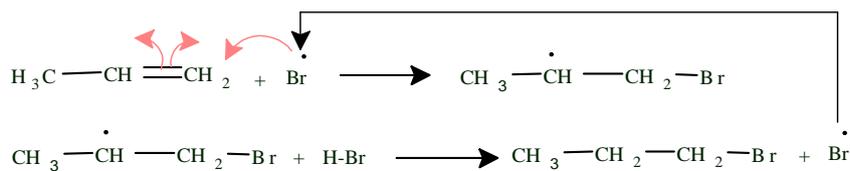
L'addition de HBr en présence de peroxyde conduit à une addition antiMarkovnikov ; le bromure d'alkyle formé est le moins substitué.

Mécanisme :

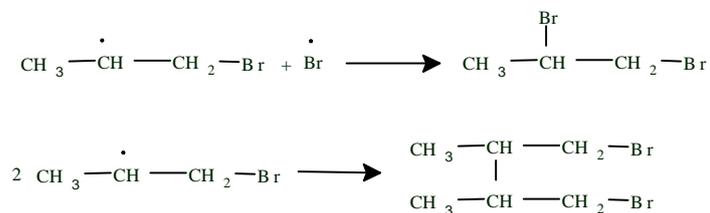
Initiation :



Propagation :



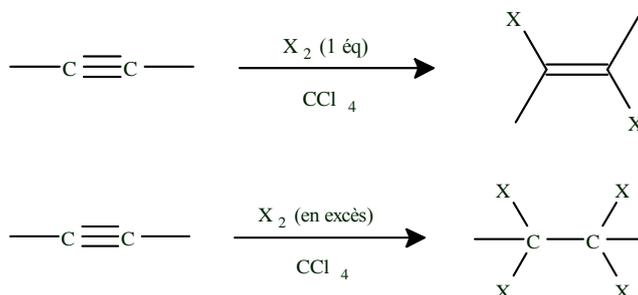
Terminaison :



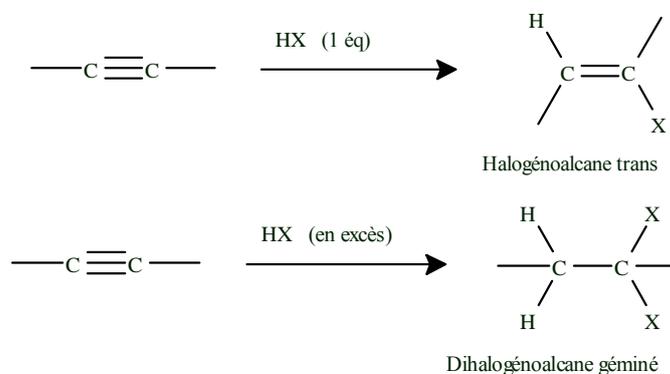
Réaction d'addition sur les alcynes :**1) Addition du Br₂ et Cl₂ :**

Comme les alcènes, les alcynes réagissent rapidement avec Br₂ ou Cl₂ dans les solvants non polaires (stéréosélectivité : *anti*)

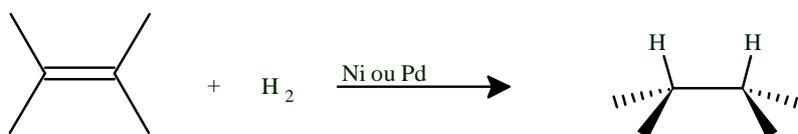
Si X₂ est présent en excès, deux réactions d'addition consécutives peuvent avoir lieu.

**2) Additions de HX :**

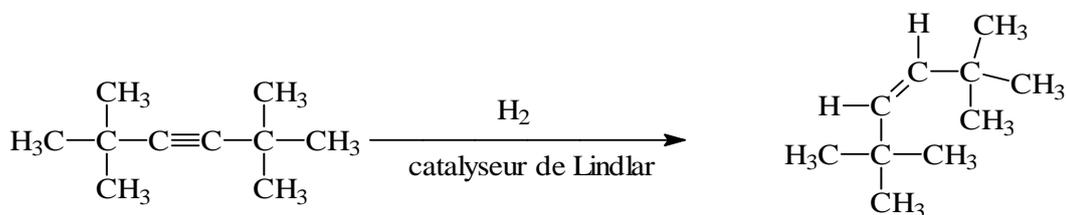
Les alcynes subissent deux réactions consécutives d'addition de HX, selon la règle de Markovnikov et donnent des dihalogénoalcane *gémérés*.

**IV.3.4. Autres types d'additions :****1) Hydrogénation catalytique et réduction chimique :**

L'hydrogénation catalytique fait intervenir des métaux ou des composés métalliques parmi lesquels on peut citer le nickel de Raney (préparé par action de la soude sur l'alliage de Raney Ni-Al), le platine ou son oxyde (catalyseur d'Adams), le palladium et l'oxyde de Zinc. L'addition catalytique d'hydrogène est *syn* et stéosélective.

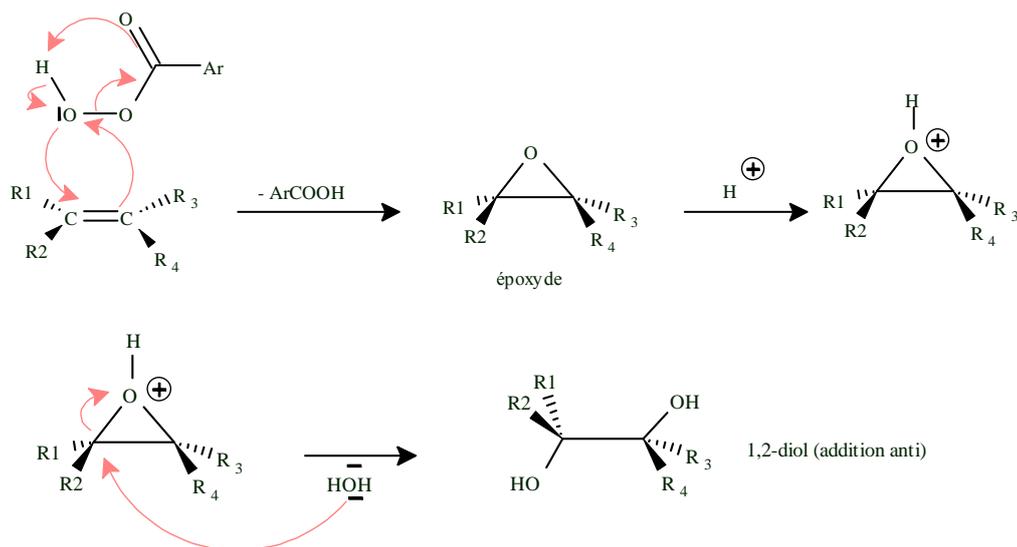


L'hydrogénation des alcynes en alcènes se fait par le catalyseur de Lindlar (palladium déposé sur du carbonate de calcium partiellement empoisonné par du diacétate de plomb pour le rendre moins actif). L'addition est *syn* et conduit à l'alcène *cis*.



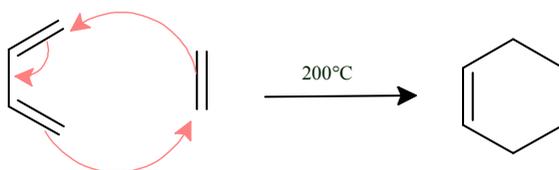
2) Epoxydation des alcènes :

Le peroxyde d'hydrogène et les acides peroxybenzoïques, plus particulièrement l'acide m-chloroperbenzoïque (MCPBA), permettent le passage des alcènes aux oxiranes (ou époxydes) correspondants.



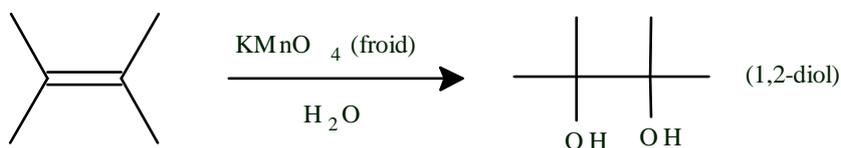
3) Cycloaddition (réaction de Diels-Alder) :

La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition (4+2) qui conduit à la formation d'un composé cyclique. Elle s'effectue, sans catalyseur, par chauffage, à sec ou dans un solvant non polaire comme le benzène.



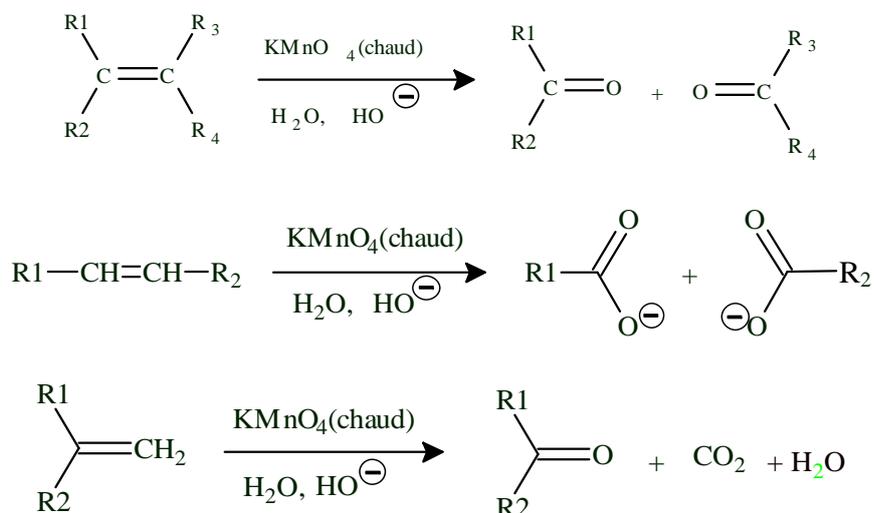
4) Dihydroxylation *syn* des alcènes :

La formation stéréosélective (*syn*) des diols vicinaux peut se faire avec des oxydes métalliques.

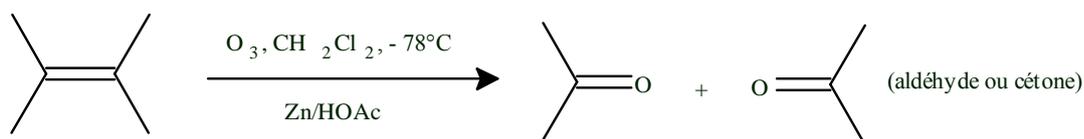


5) Clivage oxydatif des alcènes :

Lorsqu'on utilise le KMnO_4 à chaud, les liaisons doubles sont oxydées en cétones, en acides carboxyliques ou en dioxyde de carbone, selon le degré de substitution :

**6) Ozonolyse des alcènes :**

Clivage oxydatif des alcènes lors de leur réaction avec l'ozone (O_3) à basse température conduit à la formation des aldéhydes ou des cétones.

**7) Clivage oxydatif des alcynes :**

Les mêmes conditions utilisées pour les alcènes mènent à la formation des acides carboxyliques :

