

# Chapitre 6

## INTRODUCTION AU MECANISME REACTIONNEL

### Introduction

Malgré leur nombre élevé, les réactions organiques reposent sur un nombre de fondements relativement réduit. Les identifier et les exploiter permet de remplacer un apprentissage par mémorisation par un raisonnement réfléchi et intelligent.

En effet, l'étude des mécanismes apporte une aide précieuse à la compréhension et à la prévision des transformations réactionnelles. L'approche mécanistique permet, dans la très grande majorité des cas, d'expliquer et de prévoir à l'avance les résultats d'un processus organique à condition que les quelques principes de base soient utilisés avec minutie, logique et cohérence.

## I. Notions de réaction en chimie organique

Une réaction en chimie organique consiste à faire réagir un **substrat** avec un **réactif** pour obtenir un **produit**. Le mode opératoire peut faire appel à des agents supplémentaires, comme le **catalyseur**, le **solvant** ou autres, pour optimiser la réactivité et le **rendement**.

**Substrat** : molécule organique principale qu'on veut transformer

**Réactif** : agent permettant la transformation souhaitée

**Produit** : molécule organique attendue en fin de réaction

**Catalyseur** : agent qui accélère la réaction et qui est totalement régénérée en fin de réaction

**Solvant** : solution facilitant le contact entre les composants de la réaction : substrat, réactif, catalyseurs, ...

**Rendement** : pourcentage du produit par rapport au substrat

Ex.

C'est un bilan de la réaction montrant le passage d'un état initial à un état final. On peut facilement constater plusieurs modifications :

- rupture de la liaison O-H
- rupture de la liaison  $\pi$
- formation de la liaison C-O

Décrire le mécanisme de cette réaction revient à répondre à un certain nombre de questions comme :

- dans quel ordre ont lieu ces modifications ?
- comment agit le catalyseur  $H^+$  ?
- que deviennent les électrons de la double liaison ?

L'étude du mécanisme de la réaction se base sur deux aspects fondamentaux :

électronique et énergétique

## I.1. Aspect électronique

Une réaction chimique entraîne la rupture de certaines liaisons et la formation de nouvelles liaisons. Il s'agit d'un réarrangement électronique.

Deux modes de ruptures de liaisons sont envisageables:

- rupture **hétérolytique** :

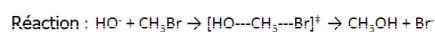
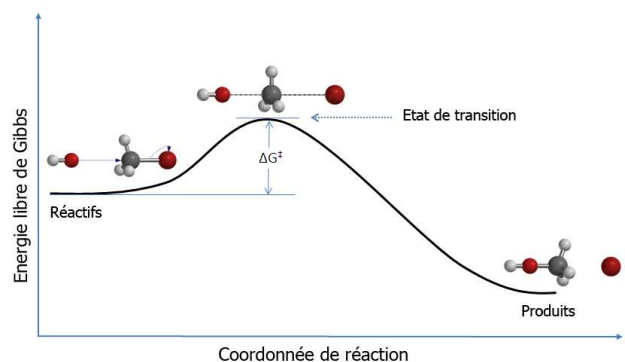
L'un des atomes récupère le doublet de la liaison. C'est le cas d'une liaison polarisée entre deux atomes d'électronégativités différentes. Elle s'accompagne par la formation d'un cation et d'un anion.

- rupture **homolytique** :

Chaque atome garde un électron du doublet de la liaison. C'est le cas d'une liaison entre deux atomes identiques ou d'électronégativités voisines. Les fragments qui en résultent sont appelés **radicaux libres**.

## I.2. Aspect énergétique

Le profil énergétique d'une réaction chimique est une représentation de la variation de l'énergie du système au cours de son évolution de l'état initial vers l'état final.



**Aspect thermodynamique** : une réaction se produit spontanément si l'énergie libre du produit formé est plus basse que celle du produit de départ.

**Aspect cinétique** : c'est la vitesse de la réaction. Plus l'énergie d'activation, correspondant à l'état de transition, est faible; plus la réaction est rapide (facile).

## II. Eléments de mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel explique en détail le processus au cours d'une transformation chimique. Il décrit chaque étape en spécifiant les états de transitions et les **intermédiaires réactionnel**. Il donne la chronologie de rupture et de formation de liaisons ainsi que la vitesse relative à chaque étape.

Le mécanisme réactionnel présente aussi la catalyse éventuelle et la stéréochimie des espèces chimiques mises en jeu. Il indique également la quantité de chaque réactif consommé et celle de chaque produit formé.

### II.1. Nucléophile et électrophile

La majorité des réactions en chimie organique résultent de l'interaction entre un nucléophile et un électrophile.

**Nucléophile** : est un réactif capable de céder un doublet d'électrons.

C'est un site riche en électrons et tend à réagir avec des sites pauvres en électrons.

Ex. Nucléophile électriquement neutre:

Nucléophile chargé:

**Electrophile** : est un réactif capable de recevoir un doublet d'électrons. C'est un site pauvre en électrons et tend à réagir avec des sites riches en électrons.

**Ex.** Electrophile électriquement neutre: généralement contiennent un atome ayant une lacune électronique (case vide):

Electrophile chargé:

## **II.2. Intermédiaires réactionnels**

Au cours d'une réaction chimique, le processus peut être en plusieurs étapes en passant par des espèces instables. Ce sont les **intermédiaires réactionnels**. Ils peuvent être des cations, des anions ou des radicaux libres.

**Carbocation** : c'est une espèce organique portant une charge positive sur un atome de carbone.

**Carbanion** : c'est une espèce organique portant une charge négative sur un atome de carbone.

**Radical libre** : obtenu lors d'une rupture homolytique et il est caractérisé par l'existence d'un électron célibataire.

### III. Principaux mécanisme en chimie organique

Les réactions en chimie organique peuvent être classées essentiellement en trois catégories:

- réaction de substitution
- réaction d'élimination
- réaction d'addition

#### III.1. Réaction de substitution nucléophile

La substitution nucléophile résulte de l'action d'un nucléophile sur un substrat comportant un groupement partant appelé nucléofuge. Son schéma générale :

Ex.

Deux mécanismes sont possibles :  $S_N1$  et  $S_N2$

#### III.2. Réaction d'élimination

Au cours d'une réaction d'élimination, le bilan globale correspond au remplacement de deux liaisons  $\sigma$  par une liaison  $\pi$ . Son schéma générale :

Ex.

Deux mécanismes sont possibles :  $E1$  et  $E2$

### III.3. Réaction d'addition

C'est la réaction inverse d'une réaction d'élimination. Le bilan globale correspond au remplacement d'une liaison  $\pi$  par deux liaison  $\sigma$ . Son schéma générale :

Ex.