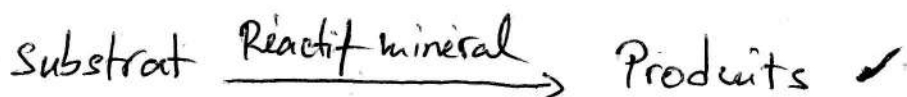


Chapitre I : Les Mécanismes réactionnels en Chimie Organique

I- Introduction :

On classe les participants à une réaction en chimie organique comme suit : Substrat organique ; réactif minéral et produits de la réaction :



Pour les organiciens, les réactifs sont en général des composés minéraux et leur attention est souvent retenue par le substrat organique.

Le mécanisme réactionnel est caractérisé par un symbole composé par des chiffres et des lettres. La première lettre est relative à la réaction (Bilan) : A, S, E (Majuscule) pour l'addition, la substitution et l'élimination. La seconde lettre est relative au réactif : N, E, R (majuscule en indice) pour nucléophile, électrophile et radicalaire. Ensuite un chiffre relatif à la cinétique, 1 et 2, donne l'ordre global de la réaction. A cela s'ajoute de temps en temps des caractères spécifiques au substrat (exph. Ar : aromatique) ou au catalyseur (Cb : Catalyseur basique).

Exemples :

S_N1 : Substitution nucléophile d'ordre 1.

S_N2 : Substitution nucléophile d'ordre 2.

E_1 : Elimination d'ordre 1.

E_2 : Elimination d'ordre 2.

A_E : Addition électrophile.

A_N : Addition nucléophile.

S_E : Substitution électrophile.

S_R : Substitution radicalaire.

Le milieu réactionnel

Les réactions en chimie organique se déroulent souvent dans un solvant (ou diluant) puisque les composés purs réagissent parfois trop vite et la réaction devient incontrôlable. Inversement, pour certains réactifs solides ou gazeux (KOH ; $NaOH$; HCl ; HBr ...), l'emploi du solvant permet une réaction plus rapide en mettant en contact les entités réagissantes.

On classe les solvants selon 02 critères :

→ Polarité : présence d'une liaison polarisée

→ Caractère protique \equiv $(\mu \neq 0)$ présence d'un hydrogène lié à un site électro-négatif.

On cite : les solvants polaires protiques - S. polaires aprotiques

\downarrow
 H_2O ; ROH

\downarrow
Acétone

Les solvants apolaires, ex: Benzène; alcanes; ~~CCl₄~~ CCl₄.

II- Réactions en chimie organique:

Sur une molécule organique (substrat) cible d'attaque des réactifs minéraux, il peut avoir lieu 03 types de réactions:

→ La substitution: consiste à remplacer un atome ou un groupement d'atomes par un autre.

→ L'élimination (E): C'est l'élimination d'une molécule conduisant à un composé insaturé (Formation d'une double liaison).

→ L'addition (A): Addition d'une molécule sur une double liaison (ou triple liaison).

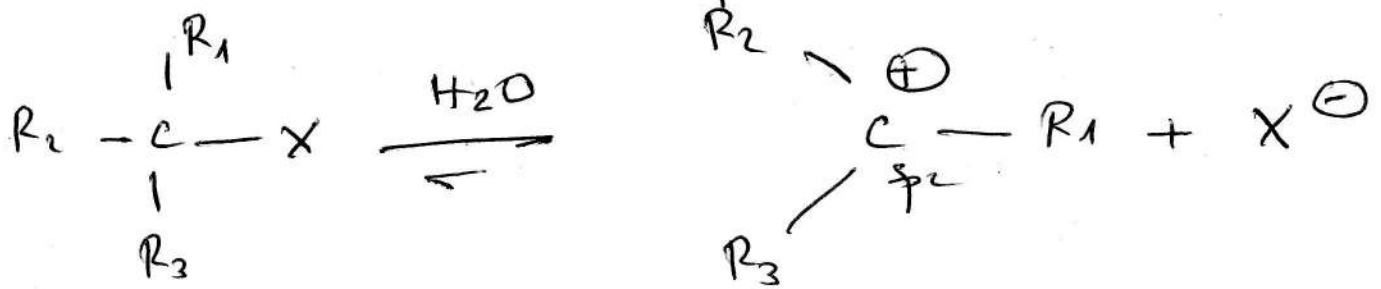
Chacune de ces réactions obéit à une mécanique général, qui peut être cependant sujet de quelques exceptions en fonction de l'environnement expérimental.

II-11. Intermédiaires réactionnels:

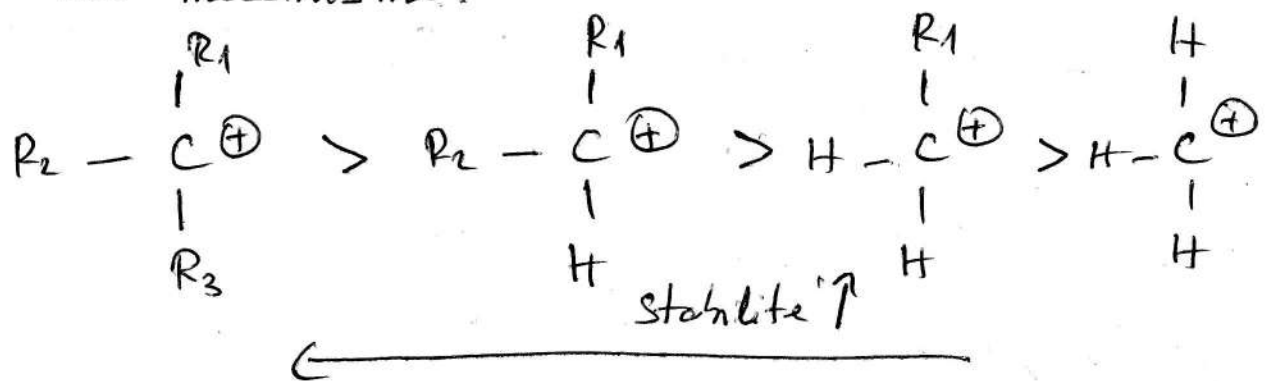
① - Substrat: C'est la molécule sur laquelle se déroule la réaction. La structure et la nature du substrat influence le mécanisme réactionnel.

Exple 1 :

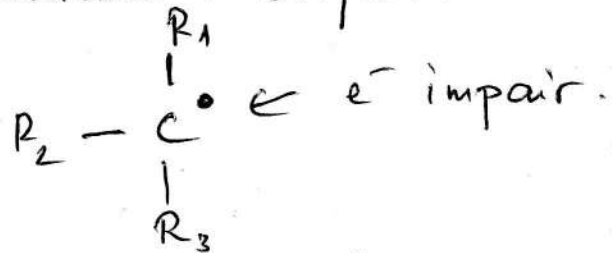
Le substrat conduit à la formation d'un carbocation



La stabilité du carbocation influence la nature du mécanisme :



Exple 2 : Le substrat conduit à la formation d'un radical :



Même ordre de stabilité que le carbocation -
La stabilité du radical influence le M.R.

② - le réactif minéral (la nature).

Le réactif minéral est l'espèce réagissante sur le substrat organique, on distingue 03 types :

→ Réactif nucléophile (Nu^-):

Une espèce ayant une affinité pour la charge positive.
Le nucléophile est alors ~~une~~ espèce chargée négativement ou possède un doublet d'électrons.

Exemples: OH^- ; Br^- ; Cl^- ; H_2O ; NH_3

→ Réactif électrophile (E^+):

Une espèce ayant une affinité pour la charge négative.
L'électrophile est alors une espèce chargée positivement ou possède une lacune électronique.

Exemples: H^+ ; Na^+ ; K^+

→ Réactif radicalaire (R^\bullet):

Une espèce issue d'une rupture homolytique d'une liaison σ . C'est une espèce qui possède un électron célibataire, exemples: X^\bullet ; R^\bullet , ... etc.

III - Mécanismes:

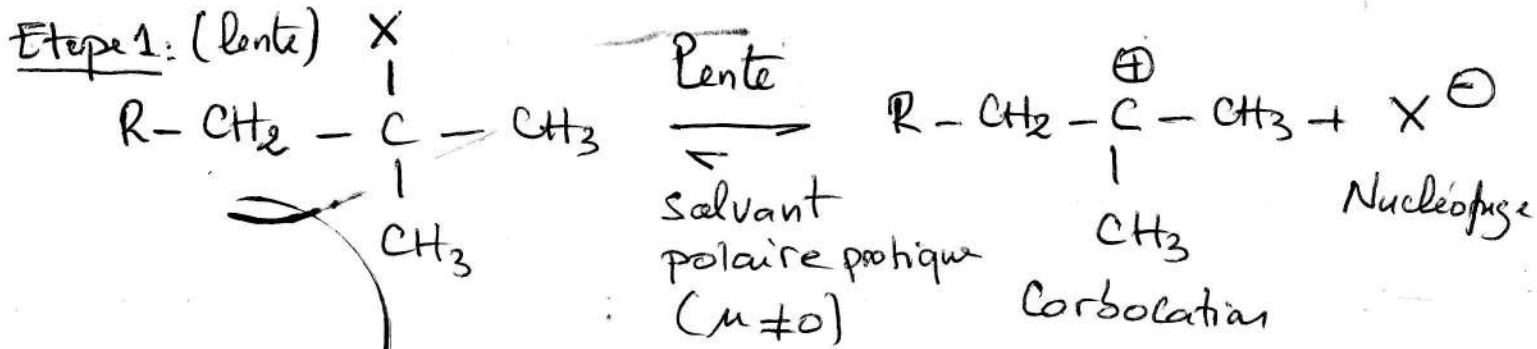
III-1 Réactions d'ordre 1:

Ces réactions se font en deux étapes. La première est lente et consiste à la formation d'un carbocation

($-\text{C}^+$) suite au départ ^{du nucléofuge} ~~d'un réactif nucléophile~~

(groupe partant riche en e^-). La deuxième étape est rapide et correspond soit à la fixation du nucléophile (réactif riche en e^-), soit à l'élimination

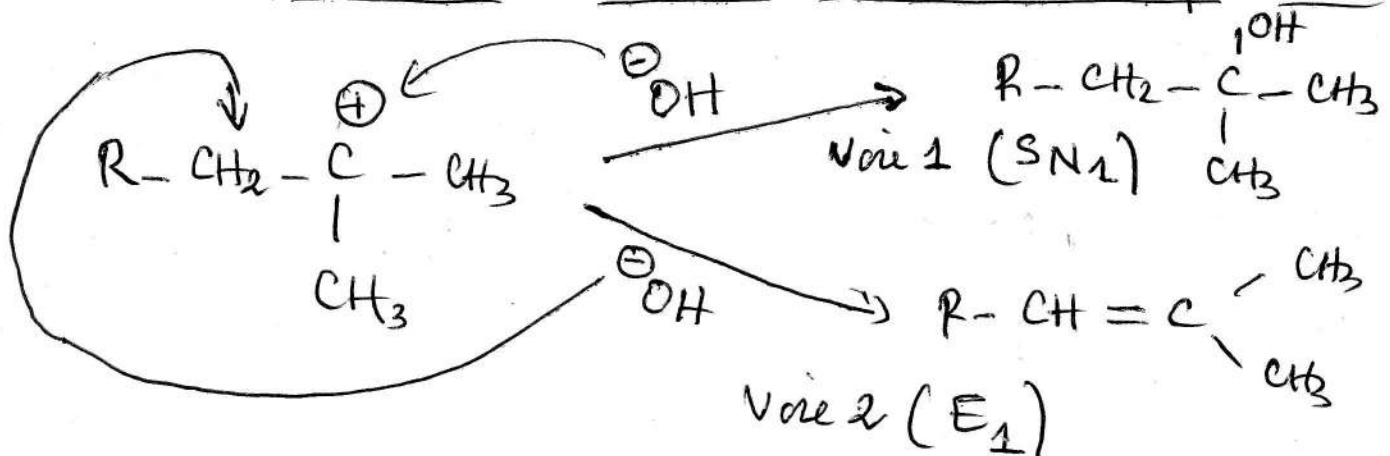
d'un proton (H^+) et la formation d'une double liaison (produit insaturé):



Plus le carbocation est stable et plus cette étape est favorisée. Cette étape est aussi favorisée dans un solvant polaire (exple H_2O , $R-OH$) - protique

Etape 2 (Rapide):

Il ya 02 voies selon les conditions opératoires:

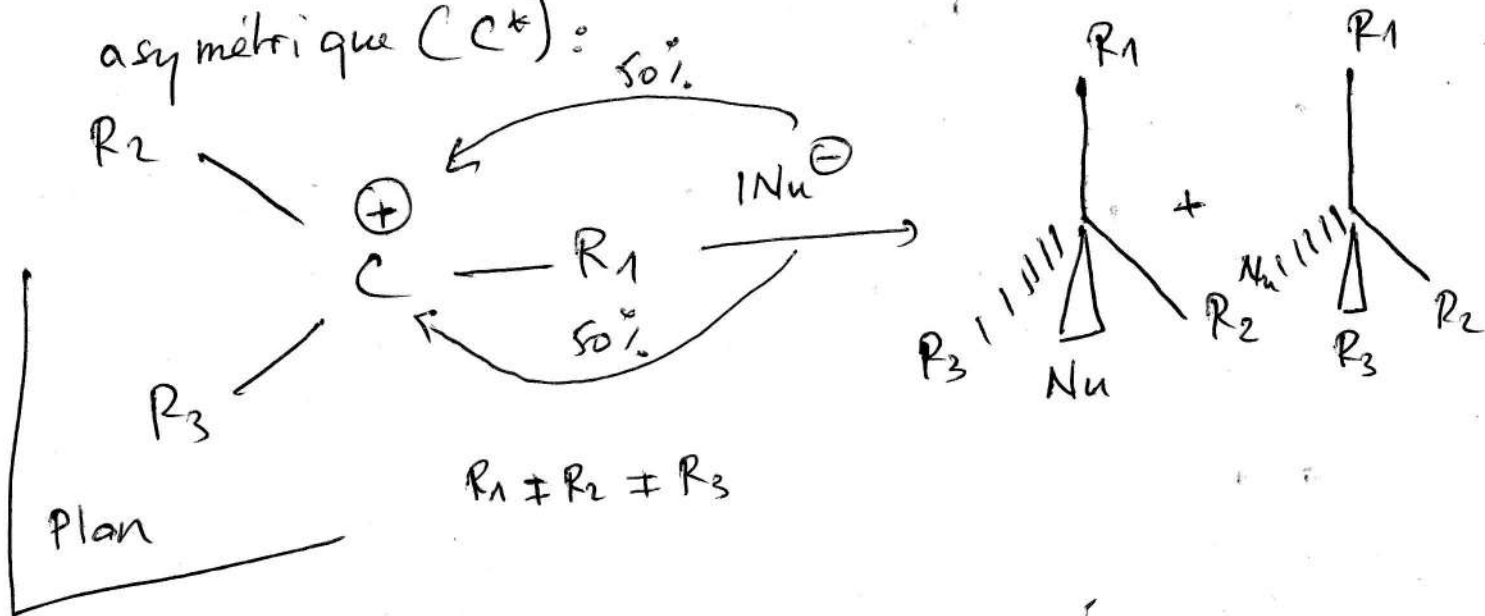


La vitesse de ces réactions d'ordre 1 dépend seulement de la concentration du substrat organique, elle dépend seulement de la première étape. C'est une réaction unimoléculaire: $v = k [\text{substrat}]$.

Rques:

→ Pour la S_N1 : → Voie 1

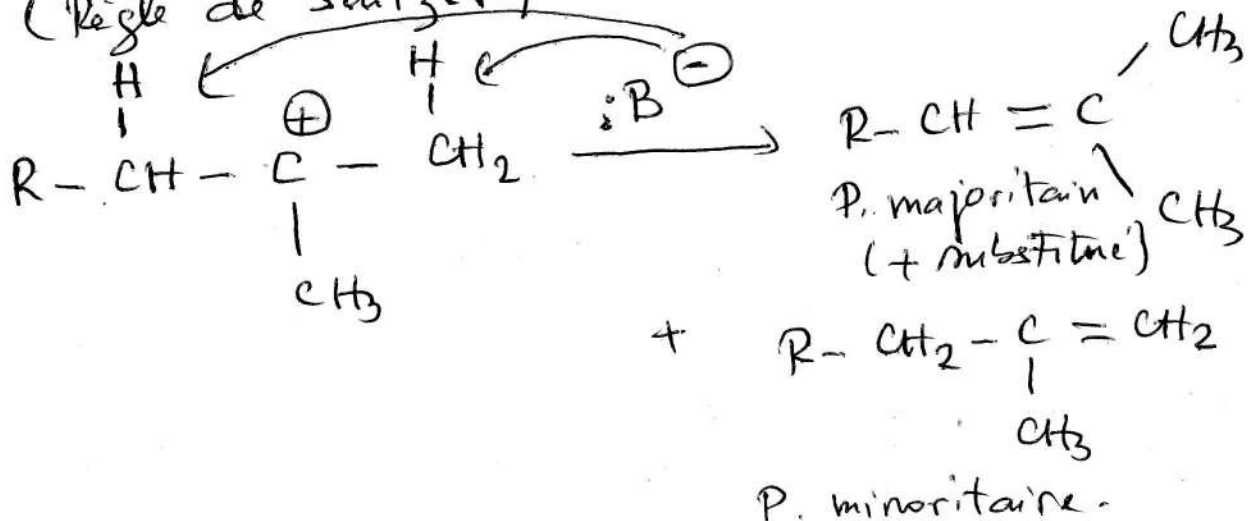
les produits ~~formés~~^{obtenus} forment un mélange racémique dans le cas où le carbone cible d'attaque est asymétrique (C^*):



→ Pour l' E_1 : → Voie 2

Plusieurs produits peuvent se former si des hydrogènes sont disponibles sur les atomes de carbones adjacents au carbocation mais l'alcène le plus substitué (moins hydrogène) est obtenu majoritairement

(Règle de Saytzev):



→ La réaction d'élimination (E_1) est souvent en compétition avec la substitution (SN_1) car toutes les deux sont régies par les mêmes conditions - lorsque le réactif nucléophile possède des propriétés basiques fortes, l'élimination (E_1) l'emporte sur la substitution (SN_1). Cette dernière est plutôt favorisée en présence d'un réactif plus nucléophile que basique tels que Cl^- , Br^- ou I^- . L'élévation de la température favorise aussi l'élimination (E_1).

III-2/ Réactions d'ordre 2 :

Ce sont des réactions qui se déroulent en une seule étape avec passage par un complexe de transition.

La vitesse de réaction dépend des deux concentrations, du réactif minéral et du substrat :

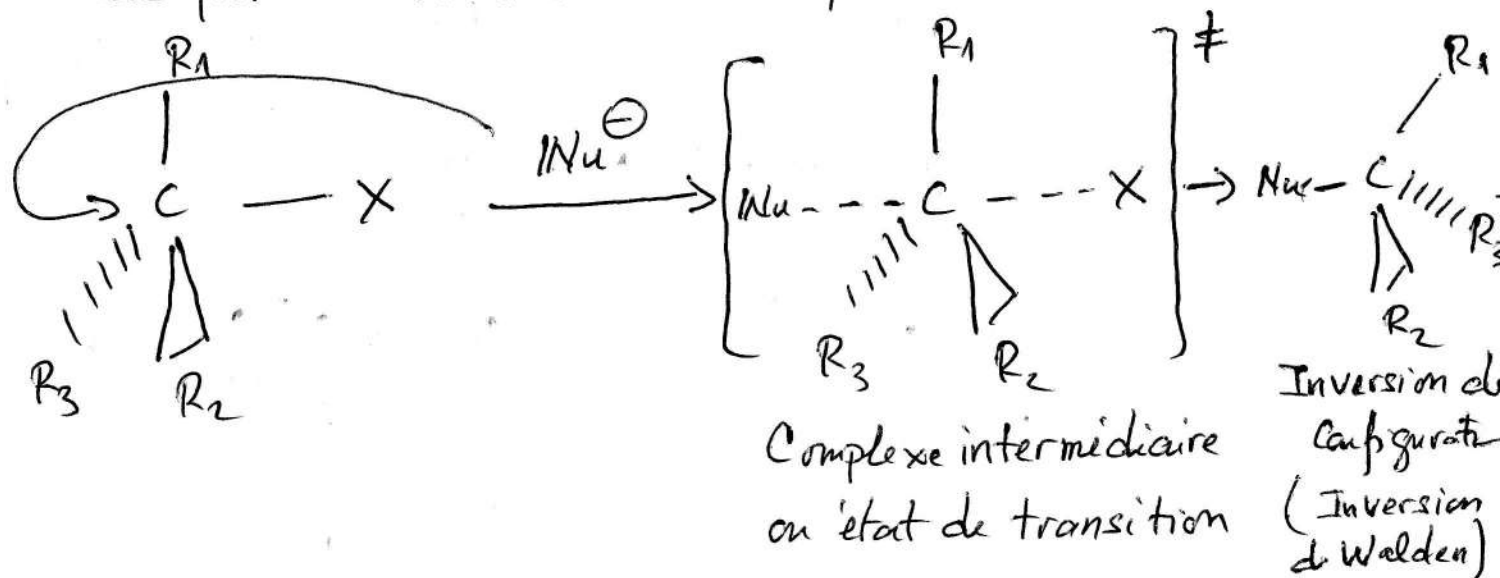
$$v = k [\text{substrat}] [\text{réactif}]$$

Cette réaction est favorisée en présence d'un substrat conduisant à un carbocation instable (Carbocation primaire).

On distingue la substitution nucléophile d'ordre 2 (SN_2) et l'élimination d'ordre 2 (E_2) qui sont en général en compétition. L'élimination est favorisée à chaud et avec un réactif de caractère basique.

① - Substitution nucléophile d'ordre 2 (S_N2)

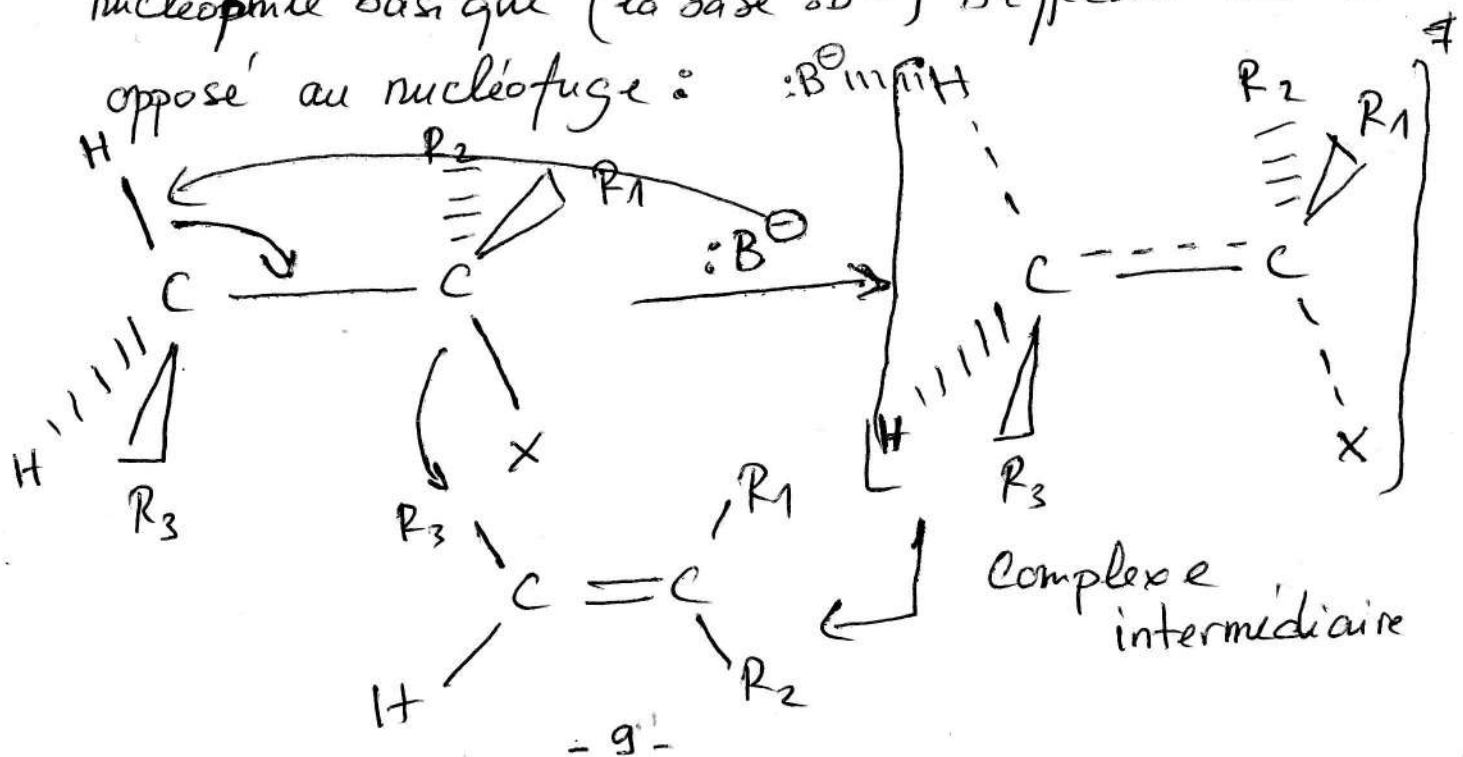
Elle se déroule en une seule étape et elle est stéréospécifique. Elle permet l'obtention d'un produit bien déterminé.



La réaction s'accompagne par une inversion de configuration si le carbone siège de l'attaque est asymétrique (C*).

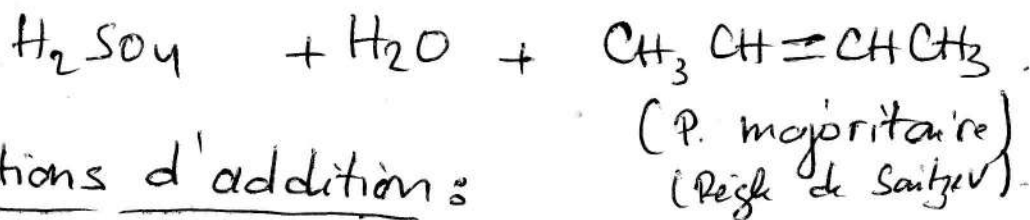
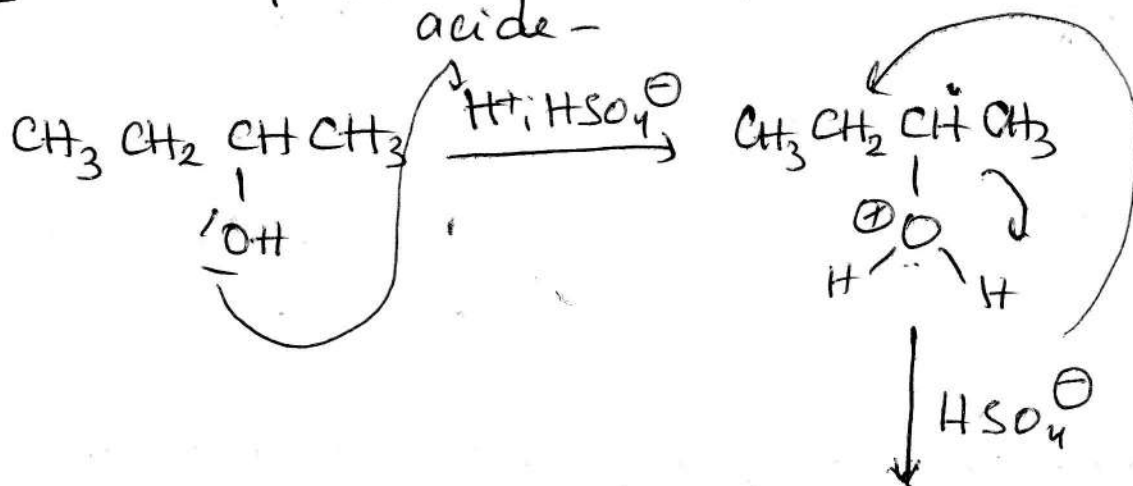
② - Elimination d'ordre 2 (E₂)

Elle se fait en une seule étape correspondant à l'élimination simultanée du proton et du nucléofuge. L'attaque du nucléophile basique (la base :B[⊖]) s'effectue du côté opposé au nucléofuge :



Le produit majoritaire est l'alcène le plus substitué
 (Règle de Saytzev) - L'alcène obtenu est de
 configuration bien déterminée (si $a \neq b$ et $c \neq d$, on aura
 soit la conf. (Z), soit la conf. (E))

Exple: Déshydratation d'un alcool en milieu
 acide -



III-3) Réactions d'addition:

III-3 / Réactions d'addition :

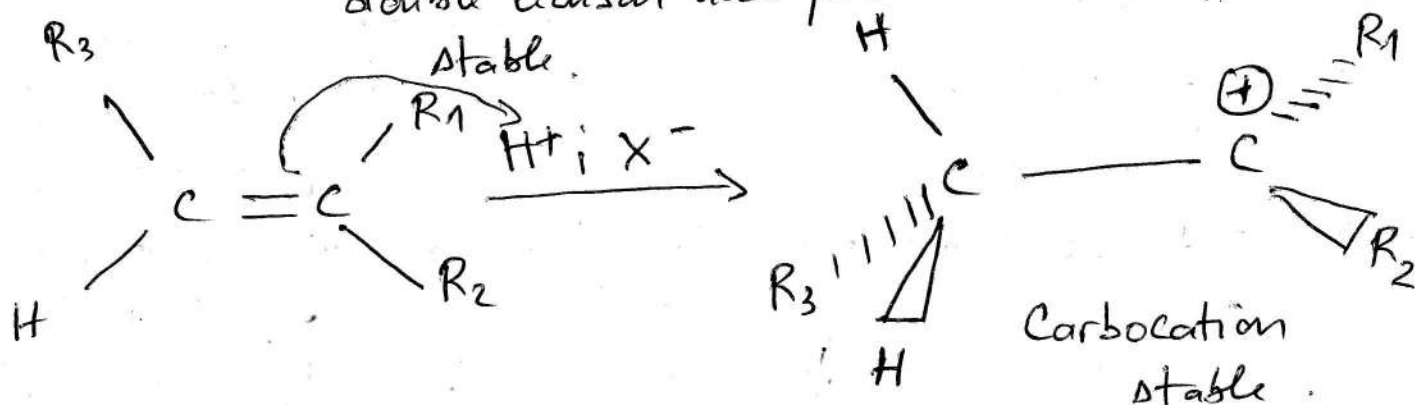
La réaction d'addition s'effectue sur les insaturations de type $C=C$ (ou $C\equiv C$) et $C=O$ (ou $C=N$; $C\equiv N$) présentes dans les molécules organiques. Pour les insaturations $C=C$ et $C\equiv C$, l'addition est électrophile^(AE) tandis que la deuxième sur $C=O$ et $C=N$ (ou $C\equiv N$) est nucléophile (A_N).

① - Addition électrophile (A_E):

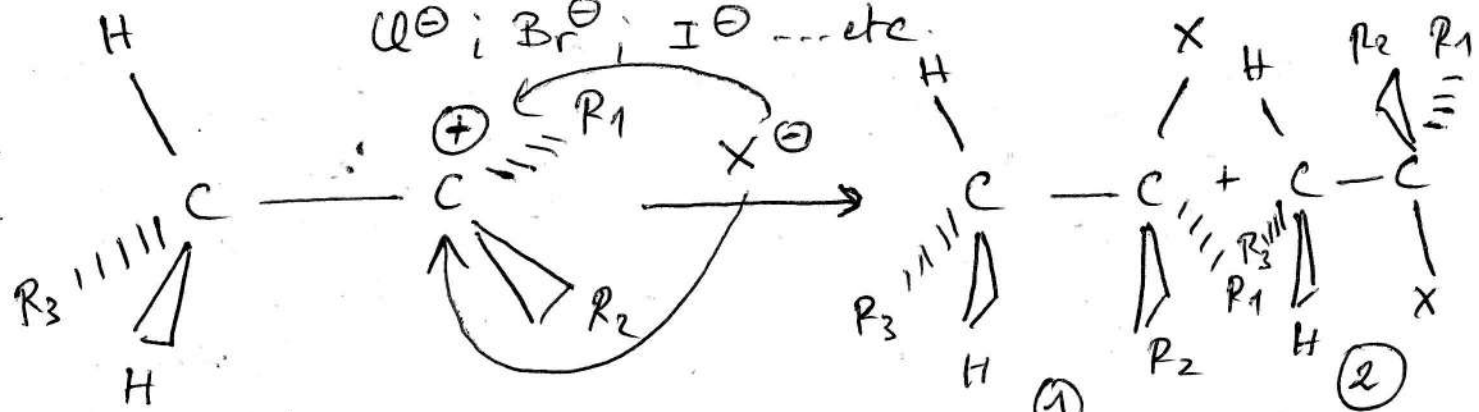
Le réactif électrophile (E^+) est additionné en premier sur l'insaturation $C=C$ (ou $C\equiv C$), le mécanisme de cette réaction contient deux étapes :

→ L'électrophile est un proton H^+ ($E^+ \equiv H^+$) :

Etape 1 : Addition de H^+ sur un carbone de la double liaison avec formation d'un carbocation



Etape 2 : Fixation de X^\ominus sur le carbocation des deux côtés du plan, X^\ominus peut être OH^\ominus ; CN^\ominus ; Cl^\ominus ; Br^\ominus ; I^\ominus ... etc.



si le carbone est asymétrique, on obtient un mélange racémique.

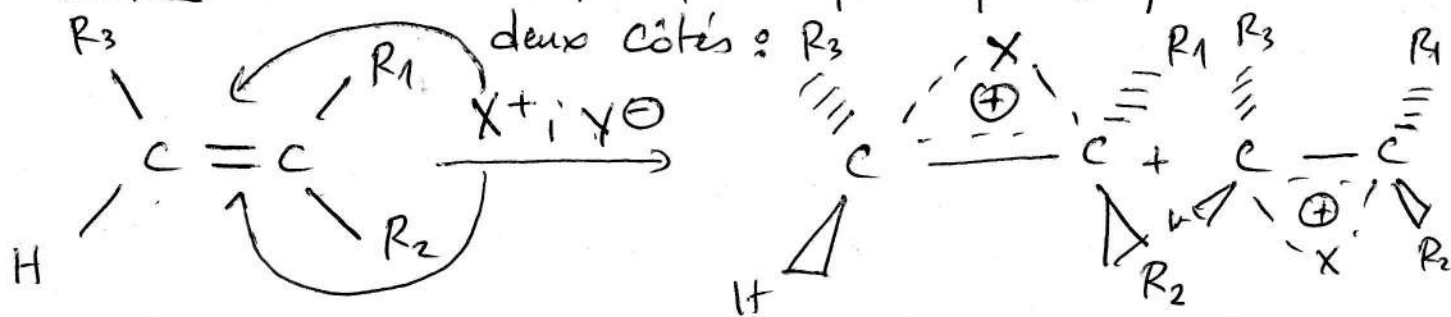
Règle de Markovnikov:

Lors de l'addition électrophile d'une molécule, exemple HX , sur une insaturation $C=C$ (ou $C\equiv C$), l'électrophile E^+ (exple H^+) se fixe sur le carbone de la double liaison (ou $C\equiv C$) le plus hydrogéné (le moins substitué) pour former le carbocation le plus stable. Ceci doit être en accord avec la stabilité du carbocation par effet inductif ou mésomère. Si ce n'est pas le cas, on parle d'Anti-Markovnikov.

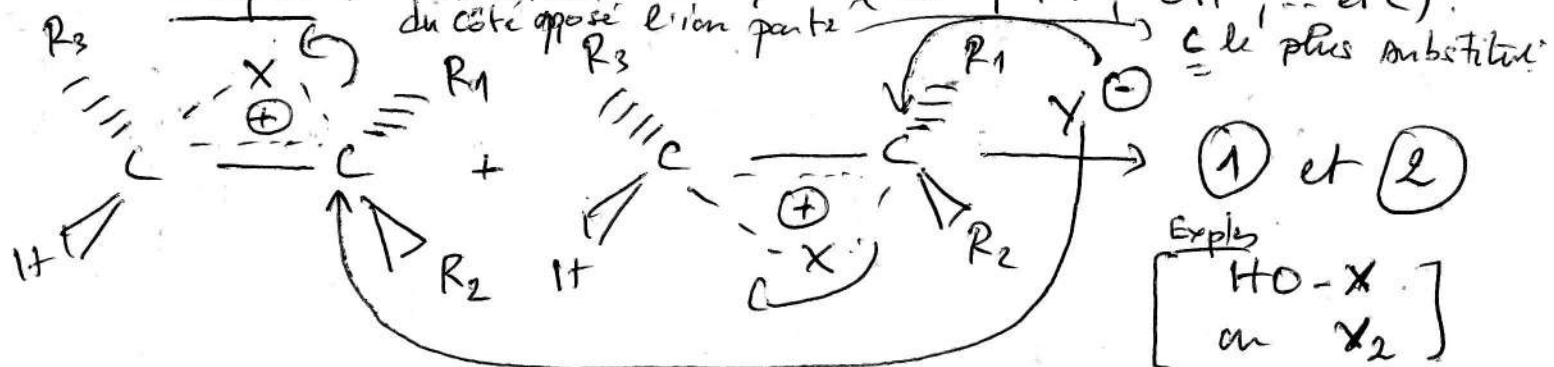
→ L'électrophile est X^+ :

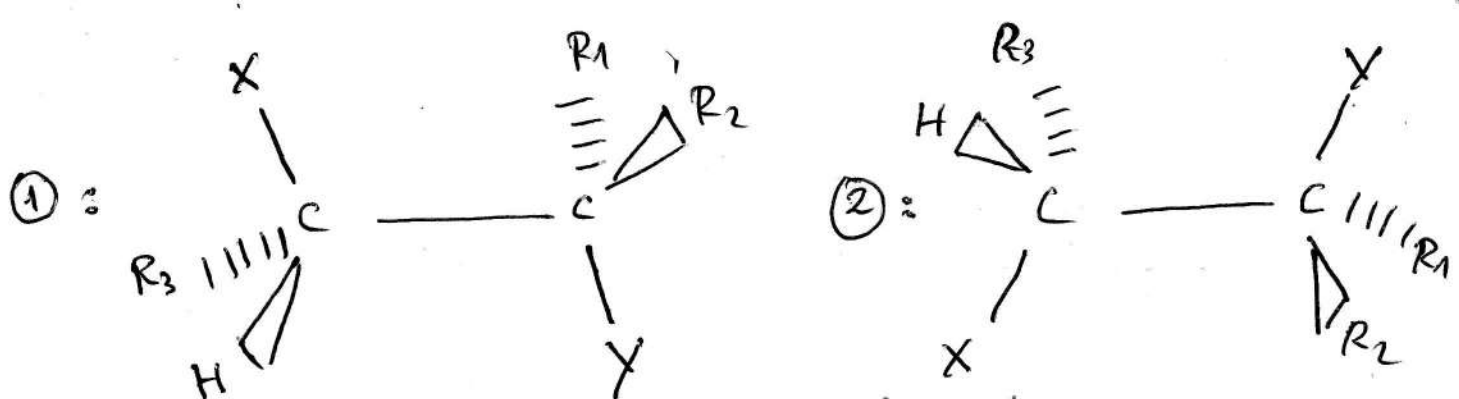
X^+ est plus volumineux que H^+ , l'addition de X^+ se fait d'abord sur la double liaison avec formation d'un ion ponté, il s'en suivra la fixation du nucléophile du côté opposé à l'ion ponté. Le mécanisme est le suivant:

Etape 1: L'alcène est plan, l'ion ponté peut se former des



Etape 2: Fixation de Y^- (Cl $^-$, Br $^-$, OH $^-$, ... etc.) du côté opposé à l'ion ponté. C le plus substitué.



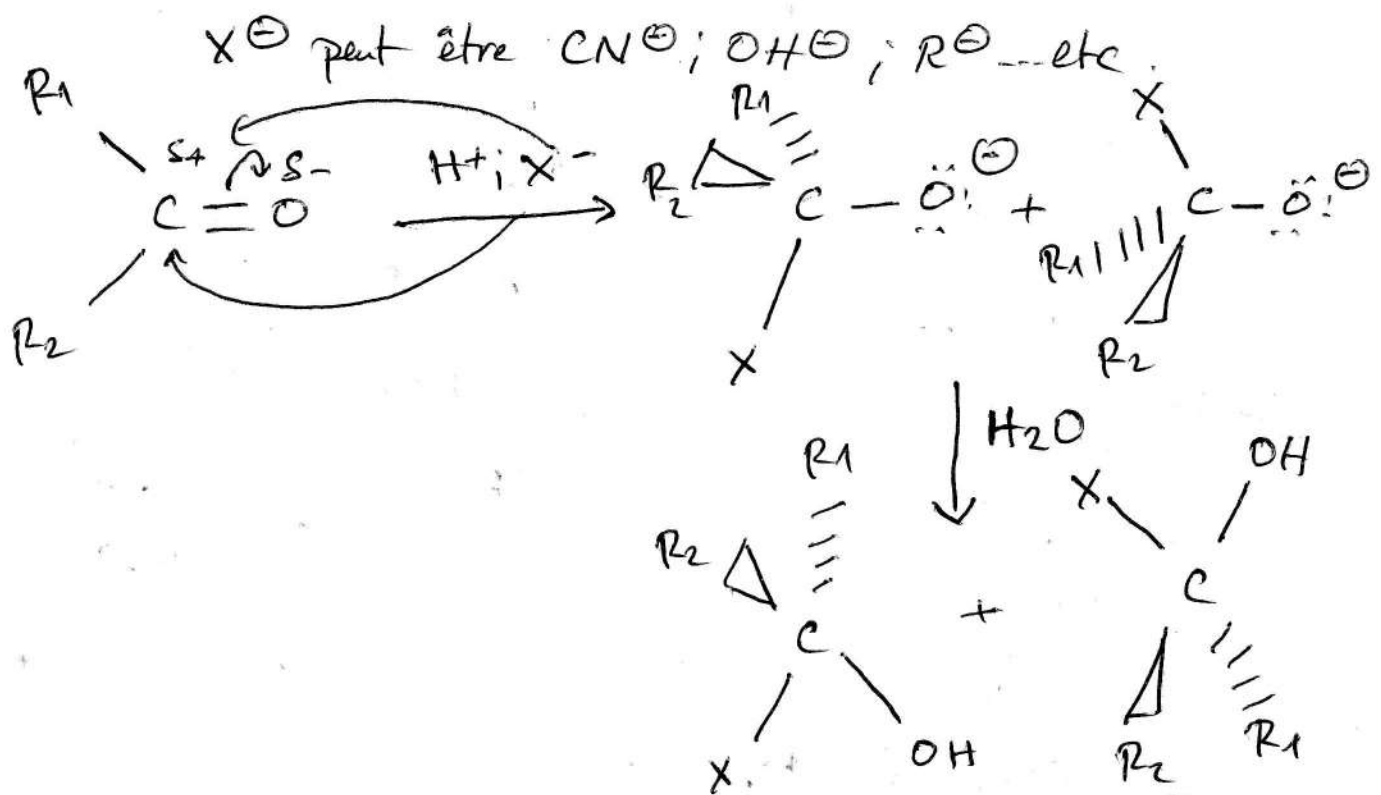


Rqur: les produits obtenus dépendent de la configuration géométrique de l'alcène de départ: Alcène (Z) \rightarrow produits (RR) et (SS) (s'il y a 2 C*).

② - Addition nucléophile (A_N): Alcène (E) \rightarrow produits (RS) et (SR) (le mélange obtenu est racémique).

Cette addition s'effectue sur une insaturation hétéro-nucléaire, ex: $C=O$; $C=N$; $C\equiv N$, dans une molécule organique.

Le premier réactif additionné est le nucléophile - s'en suivra, l'addition de l'électrophile au cours de la deuxième étape. Le mécanisme est le suivant:



Un mélange racémique est obtenu si le carbone porteur de l'addition est asymétrique.

Exemple d' A_N : Addition des organomagnésiens $R-MgX$ (Réactifs de Grignard).

Addition des organomagnésiens (Réactifs de Grignard)

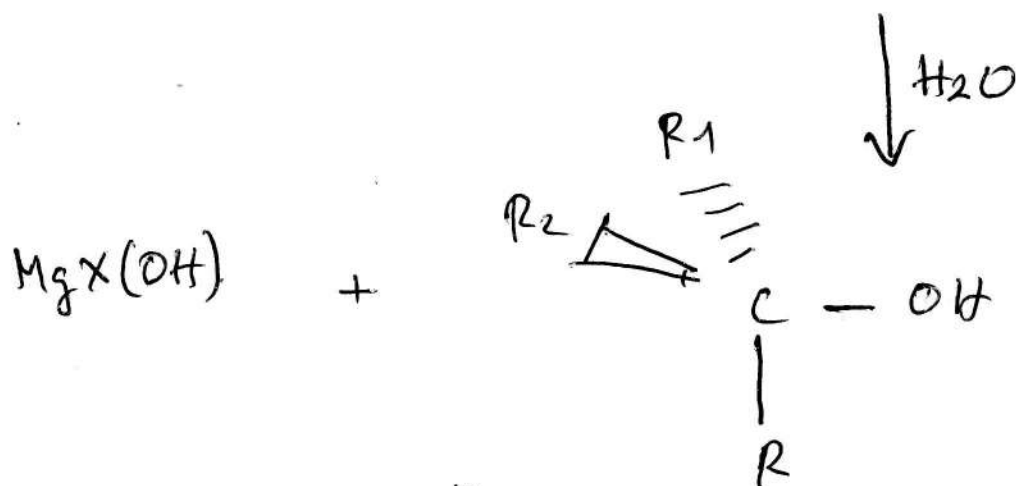
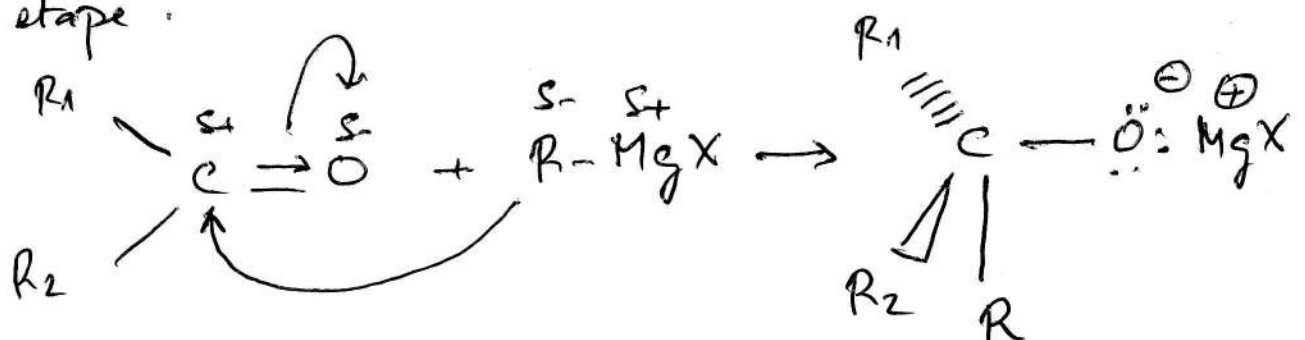
~~C'est une A_N~~, Elle constitue la voie idéale pour l'allongement d'une chaîne carbonée suite à l'addition d'un réactif nucléophile alkyl R^\ominus sur une fonction carbonyle ($C=O$).

Le nucléophile alkyl (R^\ominus) est obtenu grâce à l'introduction du magnésium dans l'halogénure d'alkyl, qui va se placer entre l'halogène et le carbone en adoptant la charge partielle positive :



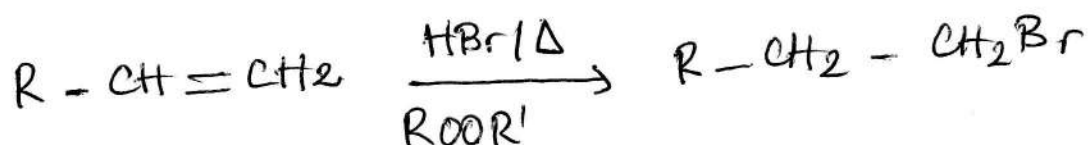
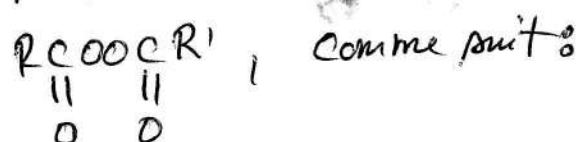
Mécanisme réactionnel : Deux étapes, dont la première s'effectue en milieu anhydre (éther anhydre). L'addition de l'eau intervient dans la deuxième

étape :



③ - Addition radicalaire (AR) :

Cette addition se fait par une rupture homolytique (thermique) avec formation de radicaux. Elle concerne un substrat insaturé ($C=C$) et le réactif HBr , elle est anti-Markovnikov : L'hydrogène (H^\bullet) se fixe sur le carbone le moins hydrogéné (le plus substitué). Ceci se passe en présence de peroxyde $ROOR$ ou de peracide

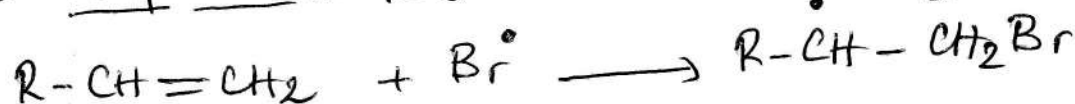


Le mécanisme réactionnel comporte :

→ Etape d'initiation (amorçage) :



→ Etape de propagation :



Radical le plus stable

→ Etape de terminaison :



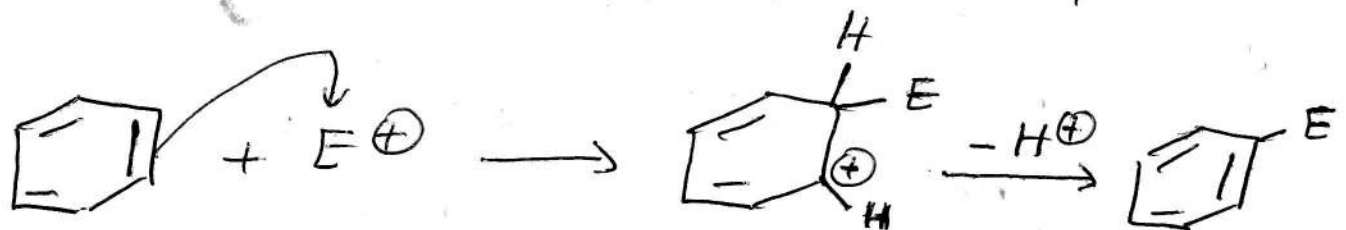
III- 4/ Réaction de substitution électrophile (S_E):

C'est le remplacement d'un proton H^+ d'un noyau benzénique par un réactif électrophile E^+ suivant le mécanisme :

Etape 1 : Préparation de l'électrophile (E^+)

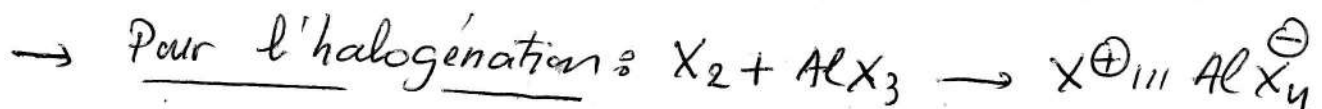
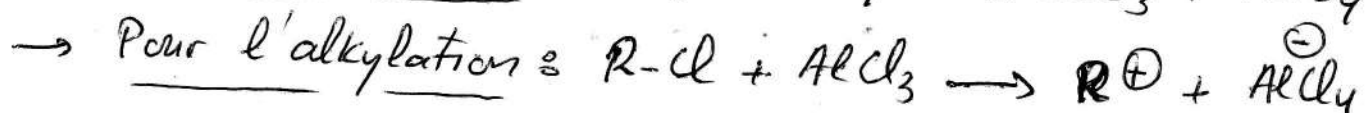
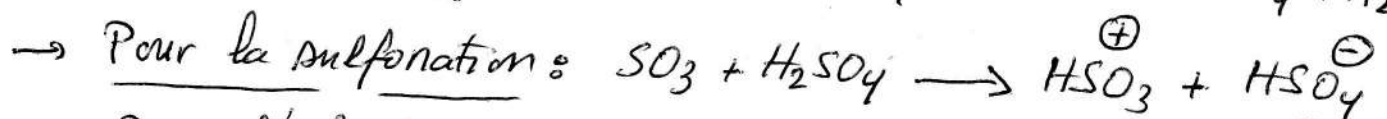
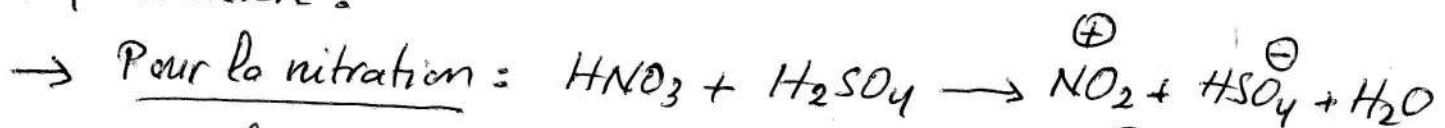
Etape 2 : Fixation de l'électrophile sur le cycle benzénique.

Etape 3 : Déprotonation du noyau benzénique.



L'électrophile E^+ peut être : NO_2^+ ; HSO_3^+ ; R^+ ; X^+ ... etc.

A chaque réactif électrophile, il y a une préparation particulière :



Cas du benzène substitué :

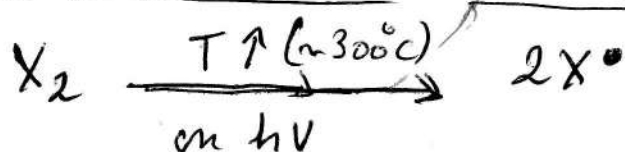


III-51 Réaction de substitution radicalaire (SR):

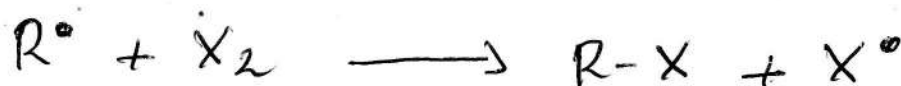
Dans ce cas, on parle d'une rupture homolytique de la liaison σ (rupture ~~par~~ thermique ou photochimique $h\nu$) avec formation de radicaux libres -

Le mécanisme de cette réaction comporte 3 étapes :

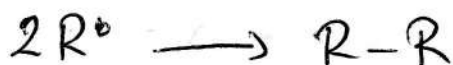
→ Etape d'initiation (amorçage) :



→ Etape de propagation :



→ Etape de terminaison :



Le produit majoritaire obtenu correspond au radical le plus stable; les radicaux peuvent être stabilisés par effet inductif donneur ou par conjugaison :

