

Chapitre 5 : La réaction chimique

Ce chapitre doit vous faire prendre conscience des différences, dans une réaction chimique, entre le niveau moléculaire et le niveau macroscopique. Il doit vous permettre de savoir écrire correctement un mécanisme réactionnel et constitue une aide à la compréhension des chapitres suivants.

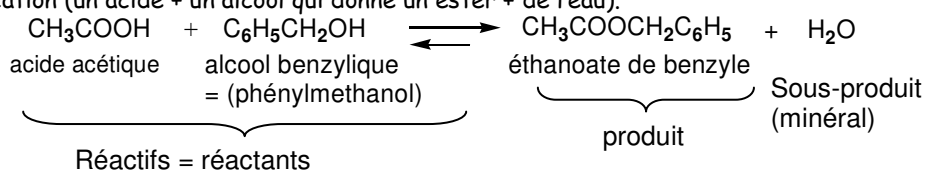
1. Généralités- La réaction au niveau macroscopique (expérience)

Niveau macroscopique = ce qu'il se passe quand on réalise l'expérience en pratique, ce que l'on peut mettre en évidence objectivement : les réactifs utilisés, les produits obtenus...

Niveau moléculaire d'une réaction : une molécule A réagit avec une molécule B pour former une molécule C, comment se réarrangent les atomes pour former une nouvelle molécule.

Dans une réaction, des milliards de molécules A sont en présence de milliards de molécule B, ce qui va conduire à des milliards de molécules C, mais également peut-être à une certaine quantité de molécules différentes de C (par exemple un produit qu'on pourrait appeler D) : c'est le problème de compétition entre les différentes réactions possibles au niveau moléculaire entre A et B, phénomène qui peut se produire dans certaines conditions (et qui sera vu dans les chapitres qui suivront).

La réaction qui sera prise en exemple pour voir ou revoir comment se réalise en pratique une réaction est la réaction d'estérification (un acide + un alcool qui donne un ester + de l'eau).



Cette réaction est réversible, ce qui implique deux choses :

* d'une part que l'on peut utiliser cette réaction dans le sens présenté (synthèse d'un ester), mais également dans l'autre sens (synthèse d'un acide et/ou d'un alcool à partir d'un ester et d'eau, ce que l'on appelle l'hydrolyse d'un ester);

* d'autre part que si l'on souhaite synthétiser un ester, au départ on a en présence un acide et un alcool, puis la réaction se faisant, une certaine quantité d'ester et d'eau, ester qui peut alors être hydrolysé par l'eau formée : la quantité d'ester obtenue au terme d'un temps de réaction même long peut finalement être faible. Dans ce cas, afin de favoriser le sens voulu de réaction, on peut jouer sur les conditions opératoires de la réaction (= conditions expérimentales).

A l'équilibre, rien n'est figé : un équilibre chimique est quelque chose de dynamique. Une réaction est à son point d'équilibre quand il y a autant de produit C transformé en réactifs A + B que de réactifs A + B transformés en C.

* Déroulement pratique de la réaction

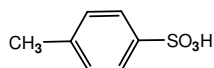


10 ml
cyclohexane



+ 6 mL CH₃COOH
+ 10.8 mL C₆H₅CH₂OH

+ 0.1g d'acide
para-toluènesulfonique = APTS



Récupération de H₂O
dans le Dean-Stark



Evaporation du solvant
Obtention du produit brut

Appareil Dean-Stark
Chauffage du milieu réactionnel

L'utilisation du Dean-Stark permet d'évacuer l'eau au fur et à mesure de sa formation, et donc de déplacer l'équilibre vers la formation du produit souhaité, l'ester. Son principe de fonctionnement est assez simple : le solvant et l'eau formée en cours de réaction forme un mélange azéotrope par chauffage. Les vapeurs se condensent sur un réfrigérant et le liquide tombe dans la partie inférieure du Dean-Stark. L'eau est plus lourde que le cyclohexane et lui est non miscible : l'eau se dépose en bas et ne peut pas retourner dans le ballon de réaction, contrairement au cyclohexane (ce qui évite l'assèchement du milieu réactionnel). On peut éventuellement mesurer l'eau formée pour connaître la quantité d'eau obtenue par rapport à la quantité de réactifs utilisés, et savoir ainsi quand la réaction est à peu près complète ou n'évolue plus.

* A la fin de la réaction, l'analyse du contenu du ballon permet :

- * de connaître le % du ou des réactifs (=réactants) restants
- * de connaître la quantité du ou des produits : rendement en produit souhaité, en produit « secondaire »...
- * de connaître (prouver) la structure du ou des produits formés :
Leur formule développée,
Leur configuration absolue si C*, Z ou E si double liaison

* Pour connaître la structure des produits obtenus, on peut effectuer :

- * leur analyse élémentaire : % d'un élément dans le poids total, ce qui conduit à la formule brute

Exemple si MM du produit = 150, et que C = 80%, H = 9,33 % et O = 10,67%

$$\rightarrow \text{Nb C} = (0,80 \times 150) / 12 = 10$$

$$\rightarrow \text{Nb H} = (0,0933 \times 150) / 1 = 13,995, \text{ soit environ } 14$$

$$\rightarrow \text{Nb O} = (0,1067 \times 150) / 16 = 1$$

Le produit possède la formule brute suivante : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$

Remarque : l'analyse élémentaire est réalisée expérimentalement, les pourcentages obtenus ne donnent pas toujours des valeurs aussi proches d'entier que dans le cas précédent...

*leur analyse chimique (et spectrale, méthodes vues en 2^{ème} et 3^{ème} année) : certaines réactions peuvent mettre en évidence facilement (réactions colorées par exemple) certaines fonctions chimiques (cf par exemple l'oxydation des alcènes par KMnO_4 , chapitre des alcènes)

Rôle d'un catalyseur : Le catalyseur accélère la réaction, mais ne rentre pas dans le bilan de la réaction. Il est utilisé en quantité catalytique, c'est-à-dire en toute petite quantité par rapport aux réactifs, 0,1% en général.

Rôle du solvant : Le solvant est là pour solubiliser les molécules de réactants, les diluer. Il est choisi en fonction de sa structure : avant tout il ne doit pas réagir à la place d'un réactif. Certains « aident » la réaction à évoluer

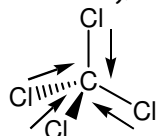
On classe les solvants en solvants polaires et apolaires. En général, un solvant solubilise bien une substance de même nature : un solvant polaire solubilise beaucoup mieux une substance chargée qu'un solvant apolaire.

Au sein des solvants polaires, on peut distinguer les solvants protiques et aprotiques.

*Solvants polaires

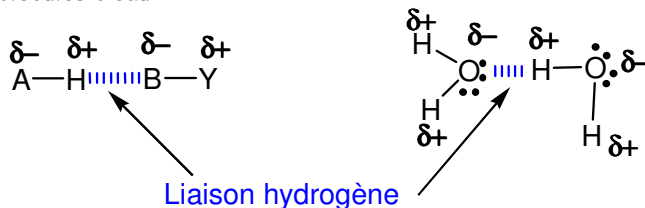
Ils possèdent un fort moment dipolaire (cf chapitre 4, polarisation des liaisons).

Le moment dipolaire d'une molécule étant la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons qui la composent, il est nécessaire, pour qu'elle soit polaire, qu'une molécule ait au moins une liaison polarisée, mais une molécule possédant des liaisons polarisées n'est pas forcément elle-même très polaire : exemple de CCl_4 solvant apolaire ($\mu = 0 \text{ D}$) : de part la géométrie pyramidale de la molécule, la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons C-Cl est nulle (revoir si besoin est vos cours de maths concernant la somme de vecteurs).



Les solvants polaires protiques (de « proton ») possèdent au moins un hydrogène fixé sur un hétéroatome. La polarisation de la liaison entre cet hydrogène et cet hétéroatome induit la possible formation de liaison hydrogène entre molécules de solvant et molécules de soluté (réactif).

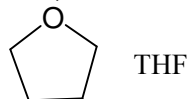
Définition de la liaison hydrogène (et cf cours de chimie physique) : interaction électrostatique entre un hydrogène, **relié à un atome électronégatif A**, et un autre atome électronégatif B (A et B = O, N ou F, principalement). Exemple de la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau :



La notion de liaison hydrogène est importante en chimie organique.

Exemple de solvants polaires protiques : les alcools type $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, l'eau...

Les solvants polaires aprotiques : sans hydrogène fixé sur un hétéroatome. Exemple acétonitrile CH_3CN , diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, acétone CH_3COCH_3 , diméthylformamide DMF $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$, tétrahydrofurane THF...



* Solvants apolaires : leur moment dipolaire est nul ou très faible, soit parce qu'ils ne comportent pas de liaisons polarisées, soit parce que le moment dipolaire de la molécule est nul ou faible. Exemples : CCl_4 , cyclohexane, benzène, toluène...

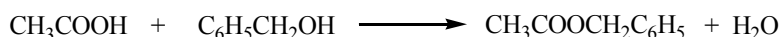
2. Schématisation d'une réaction

* Equation réactionnelle



Représentation courante d'une réaction, renseigne sur l'objectif et les moyens

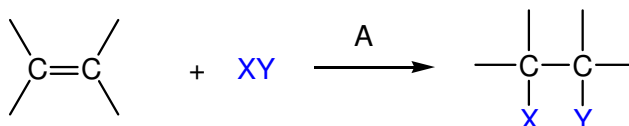
* Equation-bilan



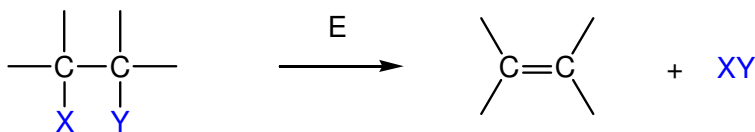
Equation équilibrée, renseigne sur le devenir de chaque atome des réactifs.

Connaître l'équation-bilan permet de classer la réaction dans l'une des 4 grandes classes :

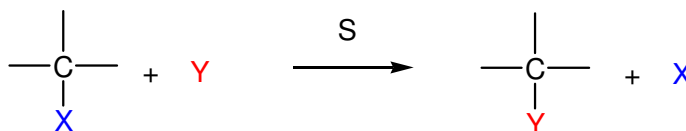
* Addition



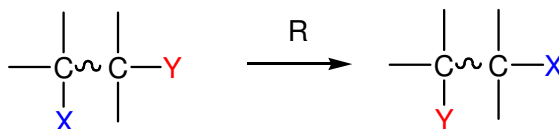
* Elimination



* Substitution



* Réarrangement



3. Déroulement d'une réaction à l'échelle moléculaire :

Pour une réaction $A + B \rightarrow C$, on peut avoir deux grands types de réactions à l'échelle moléculaire :

* réaction élémentaire, qui s'effectue en une seule étape (collision simple),

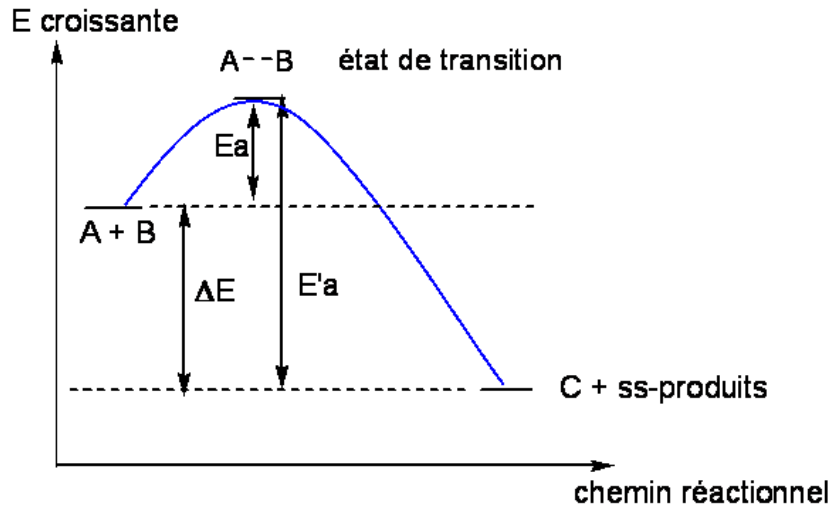
* réaction complexe, qui est une succession de plusieurs réactions élémentaires (plusieurs étapes au niveau moléculaire).

3.1. Réaction élémentaire

Quand des atomes non liés sont trop proches les uns des autres dans un milieu réactionnel ils ont tendance à se repousser. Au hasard des chocs intermoléculaires, une molécule de A et une de B arriveront à vaincre leurs forces de répulsion et à se rapprocher (réaction favorisée si un site (-) ou δ^- de l'une rencontre un site (+) ou δ^+ de l'autre).

Au moment de la collision de A et de B, il y a formation d'un état de transition (état extrêmement fugace, très instable), qui évolue ensuite quasi-instantanément vers C.

On peut représenter l'évolution de la réaction, au niveau moléculaire, par un diagramme d'énergie (en ordonnée, énergie du système, en abscisse le chemin réactionnel conduisant au produit C).



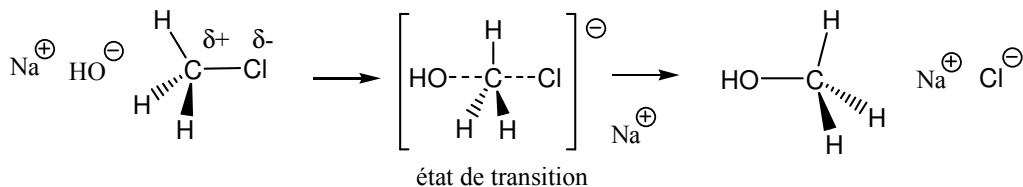
En théorie, quand une réaction est possible dans un sens ($A + B \rightarrow C$), alors elle est aussi possible en sens inverse ($C \rightarrow A + B$). Ce qui peut varier, ce sont les vitesses respectives de ces réactions. Si un sens est beaucoup plus rapide que l'autre (par exemple quelques heures pour un sens, et plusieurs jours pour l'autre sens), on considère en pratique que la réaction est irréversible dans le sens le plus rapide.

Deux facteurs sont importants dans le déroulement d'une réaction :

- * La différence de stabilité entre $A+B$ d'une part et C d'autre part, caractérisée par $\Delta E (= E'a - E_a)$: Si ΔE est élevée: la réaction est alors dite « thermodynamiquement » favorisée. Autrement dit, plus C est stable par rapport à $A + B$ et plus la réaction sera complète, non réversible.

- * la hauteur de l'état de transition (s'il est haut, A et B devront prendre beaucoup d'énergie au milieu réactionnel pour arriver à l'état de transition). Cette hauteur est caractérisée par E_a : Plus E_a est faible, plus la réaction est rapide (car A et B trouvent rapidement l'énergie nécessaire pour arriver à l'état de transition), on dit qu'elle est cinétiquement favorisée. Le rôle d'un catalyseur dans une réaction est d'abaisser E_a . La vitesse de réaction est également proportionnelle à la concentration des réactifs A et B .

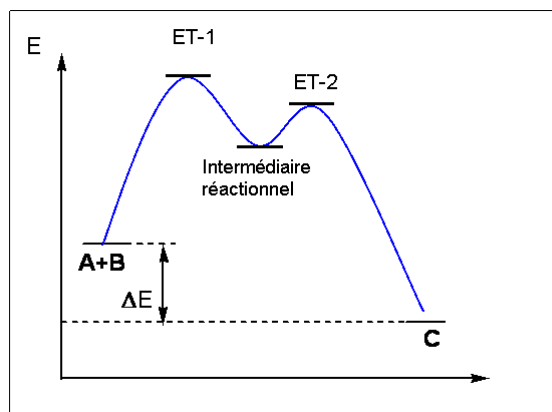
Exemple de réaction élémentaire : $CH_3Cl + NaOH \rightarrow CH_3OH + NaCl$



L'utilisation des pointillés dans l'état de transition rend compte du fait que la liaison $O-C$ se crée en même temps que la liaison $C-Cl$ se rompt. La raison pour laquelle cette réaction évolue selon un processus élémentaire sera vue au chapitre 7 (SN_2).

3.2. Réaction complexe

La réaction s'effectue en plusieurs étapes, qui sont une succession de processus élémentaires. Elle passe par un (ou plusieurs) intermédiaire réactionnel avant d'arriver au produit C . Chaque intermédiaire est précédé et suivi d'un état de transition.



Le déroulement d'une réaction complexe suit les mêmes principes qu'une réaction élémentaire : les facteurs importants sont également ΔE (faisabilité de la réaction), et les deux E_a ($E_{a1} : A + B \rightarrow ET-1$ et $E_{a2} : intermédiaire \rightarrow ET-2$) déterminant la vitesse de réaction.

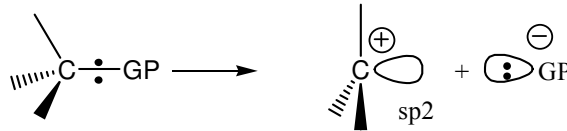
Un intermédiaire réactionnel est plus stable qu'un état de transition, il a une certaine durée de vie, qui bien qu'elle ne soit pas élevée, est quand même beaucoup plus longue que celle d'un état de transition.

Pour un exemple de réaction complexe, reportez-vous au chapitre 7 (SN1).

3.2.1 Les principaux intermédiaires réactionnels : formation et devenir

* Le carbocation

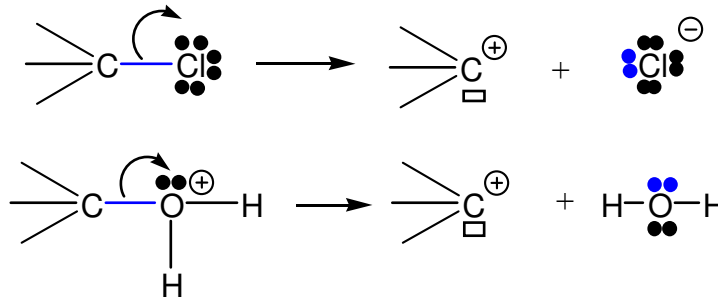
Formation



Les carbocations sont des intermédiaires réactionnels parmi les plus importants.

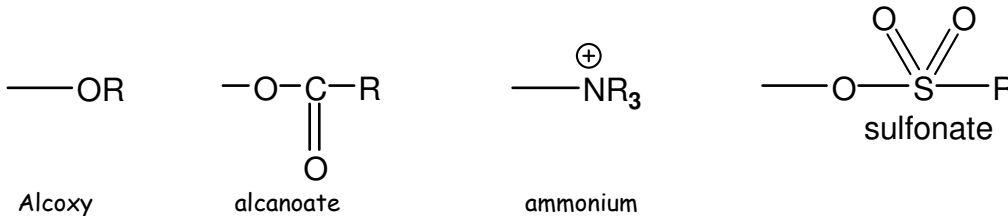
Leur formation s'effectue par rupture hétérolytique (= les deux électrons de la liaison qui se casse basculent sur le même atome). Cette rupture peut avoir lieu quand un carbone est relié à un groupe partant (GP). On définit un GP comme un atome (ou un groupe d'atomes) attracteur d'électrons, suffisamment stable à l'état non lié au carbone.

Exemple de GP : Cl car électro-négatif et Cl^- respecte la règle des huit électrons autour de lui, donc relative stabilité. H_2O est également une molécule stable.



H_2O est plus stable que Cl^- , c'est donc un meilleur groupe partant que Cl^- : le carbocation correspondant se formera plus facilement que celui issu de la coupure de la liaison C-Cl.

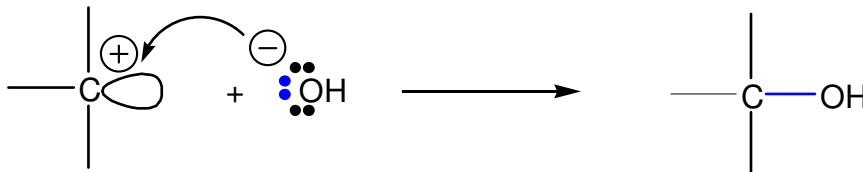
Autres GP :



Devenir

Les carbocations ont 3 possibilités principales d'évolution (= 3 chemins réactionnels différents), selon les conditions de la réaction (nature des réactifs, conditions opératoires)

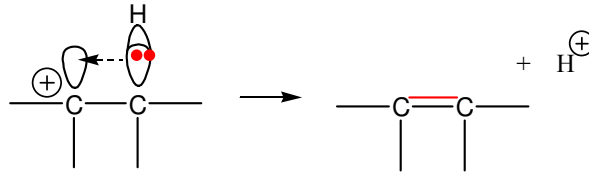
- 1) En tant qu'électrophiles (qui aiment les électrons), ils peuvent réagir avec des nucléophiles (qui aiment le noyau, donc le positif) :



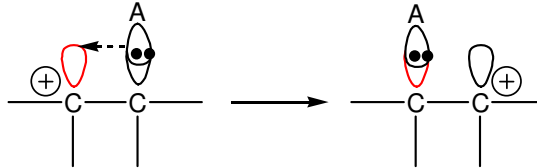
Définition d'un électrophile : entité δ^+ , ou positive, mais jamais négative et disposant d'une orbitale vacante ou susceptible de l'être

Définition d'un nucléophile : entité δ^- , ou négative, mais jamais positive et pouvant disposer d'au moins un doublet d'électrons

- 2) évoluer vers la formation d'une double liaison souvent par perte d' H^+



3) évoluer vers un autre carbocation par réarrangement de WAGNER-MEERWEIN

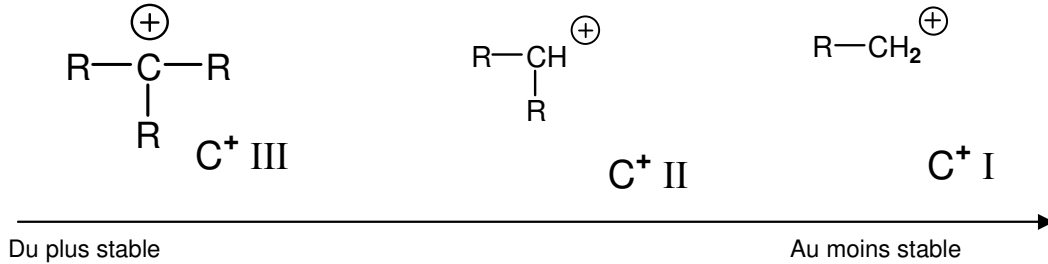


Dans ce réarrangement, un atome (ou un groupe d'atomes) migre avec son doublet de liaison sur le carbocation, qui doit être adjacent (A : H, CH₃, C₆H₅). Le deuxième carbocation obtenu peut ensuite évoluer selon les choix 1 ou 2) ci-dessus. Quand un réarrangement de C⁺ a eu lieu, on considèrera (pour ce cours) qu'un deuxième réarrangement ne peut pas se faire et que le nouveau carbocation obtenu évoluera uniquement soit selon la voie 1, soit selon la voie 2.

Un réarrangement de carbocation a lieu en proportion significative uniquement en cas de gain de stabilité.

Les facteurs stabilisant un carbocation sont : la présence de groupe alkyles sur le C⁺ (plus il y en a, plus l'effet est stabilisant). Ceci est du à l'effet inductif +I des groupes alkyles. Cet effet comble partiellement le déficit électronique du C⁺, le tout gardant la même charge nette, la charge + est donc plus « dispersée » car portée (même très partiellement) par les groupes alkyles. La dispersion de charges est un facteur stabilisant.

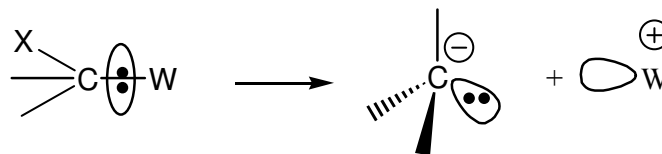
effet + I des groupes alkyles :



Un autre facteur, encore plus stabilisant, est la délocalisation de la charge + :



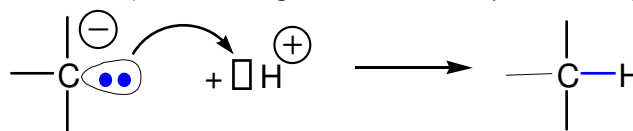
* le carbanion
*formation



Un carbanion se forme par rupture hétérolytique d'une liaison entre un carbone et un atome W moins électronégatif que le carbone : Li, Mg..., également H mais dans ce cas X doit exercer une effet attracteur d'électrons (pour faciliter la rupture de la liaison C-H).

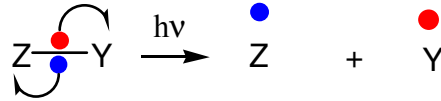
*devenir

Un carbanion est un nucléophile, et en tant que tel va réagir avec les électrophiles. Exemple :



* Les radicaux
*formation

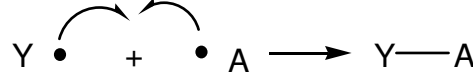
Les radicaux sont formés en conditions opératoires bien particulières (chauffage élevé ou énergie lumineuse, hv) par rupture homolytique d'une liaison : chacun des deux atomes reliés par une liaison covalente récupère son orbitale atomique avec un des électrons de la liaison.



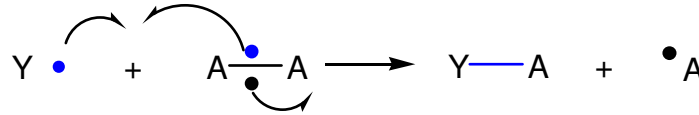
Remarque : par convention, les flèches représentant le mouvement d'un seul électron sont des flèches à demi-pointe.

*devenir

Les radicaux ont très généralement une durée de vie très courte car ils sont très instables. Ils peuvent réagir avec un autre radical pour former une liaison à deux électrons :

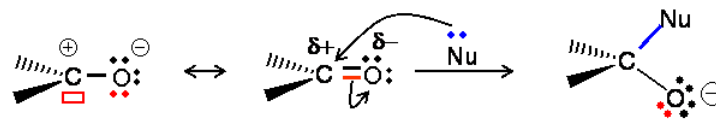


ou réagir avec un doublet de liaison pour former une autre liaison et un autre radical :



* L'intermédiaire tétraédrique

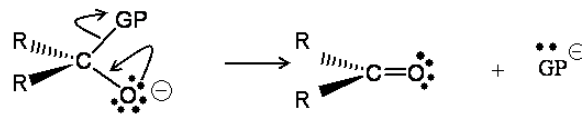
*formation



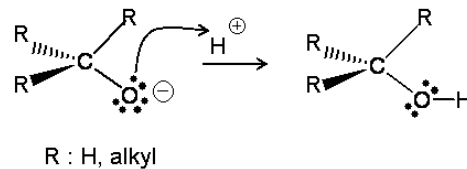
L'intermédiaire tétraédrique est issu d'une structure du type >C=het (het = hétéroatome électronégatif avec au moins un doublet d'électrons libre exemple O, N) par action d'un nucléophile.

*devenir

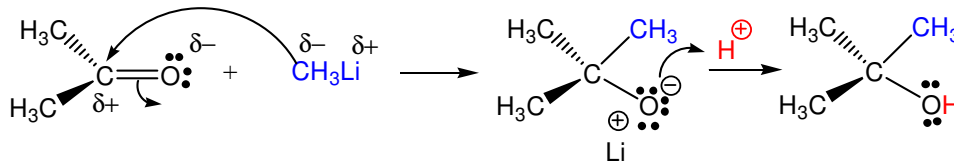
Si le carbone tétraédrique est lié à un groupe partant, l'intermédiaire se stabilise spontanément en l'expulsant :



Si le carbone tétraédrique ne porte pas de groupe partant, il est protoné par un H+ présent dans le milieu ou apporté lors de l'hydrolyse (étape ultime très courante d'une réaction qui permet l'ajout de H+ dans le milieu par addition d'eau).

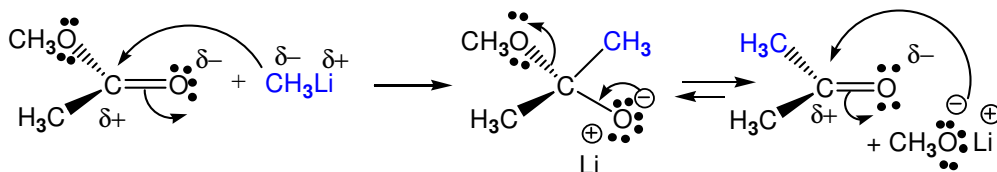


Exemple 1 :



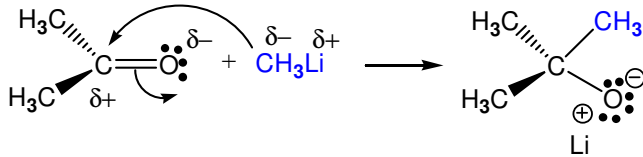
CH₃Li est un nucléophile car la liaison C-Li est fortement polarisée : le carbone peut facilement prendre à son compte le doublet de sa liaison avec le lithium pour aller attaquer le carbone de C=O. Le carbone de l'intermédiaire tétraédrique est relié à trois groupes méthyles, qui ne sont pas des groupes partants. La seule évolution possible est la protonation en alcool.

Exemple 2 :

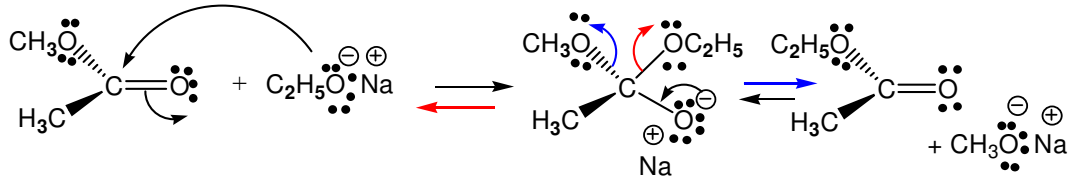


L'attaque du nucléophile sur l'ester conduit ici à un intermédiaire tétraédrique dont le carbone est relié au groupe partant OCH₃ : aussitôt qu'il est formé, un des doublets libres de l'oxygène va former une double liaison avec le carbone en expulsant le groupe partant, ce qui conduit à une cétone. Cette dernière étape est équilibrée, car CH₃OLi formé, nucléophile, peut attaquer le carbone électrophile de la cétone formée. Par ailleurs, les molécules de CH₃Li ne réagissent

pas toutes en même temps sur l'ester. Celles qui n'ont pas encore réagi peuvent le faire avec une molécule de cétone déjà formée, ce qui conduit à un autre intermédiaire (ceci sera revu dans un chapitre ultérieur) :



Exemple 3 :



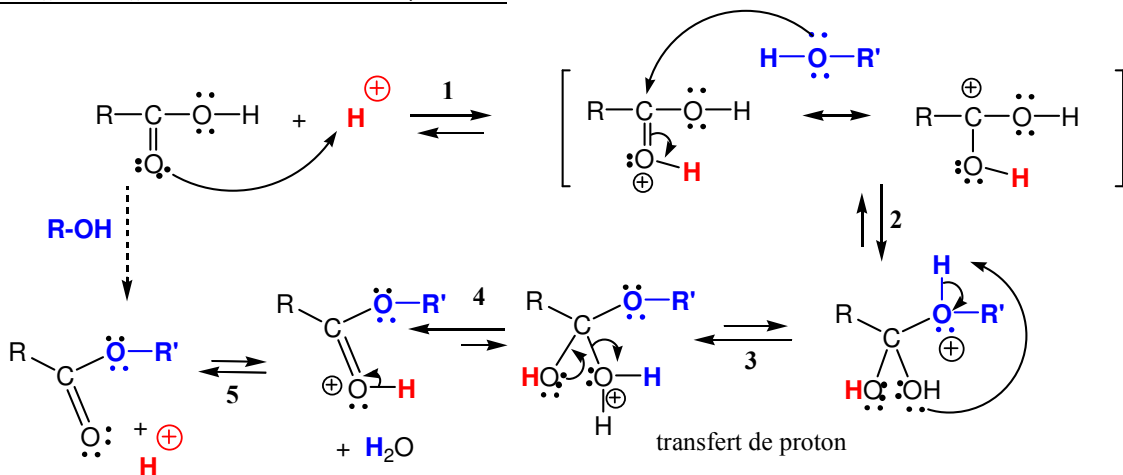
L'attaque du nucléophile sur l'ester conduit ici à un intermédiaire tétraédrique dont le carbone est relié à deux groupes partants : OCH_3 et OC_2H_5 : aussitôt qu'il est formé, un des doublets libres de l'oxygène va former une double liaison avec le carbone en expulsant l'un ou l'autre des groupes partants, ce qui conduira finalement à deux esters en mélange : l'ester de méthyle de départ, et l'ester d'éthyle. Cette réaction, appelée transestérification, est parfois utilisée en pratique pour échanger les groupes alcoxy d'un ester, sous réserve que l'on arrive à maîtriser les équilibres en jeu pour obtenir un des esters de façon majoritaire.

4. Mécanismes réactionnels - schématisation

Un mécanisme réactionnel décrit toutes les étapes au niveau moléculaire d'une réaction. Dans le cas d'une réaction complexe, tous les intermédiaires réactionnels sont décrits. Un mécanisme réactionnel permet d'expliquer le résultat d'une réaction, la réactivité des composés, et permet de mieux prévoir le résultat de réactions effectuées pour la première fois sur des composés similaires. Il s'agit d'une explication logique, basée sur les résultats expérimentaux et sur la connaissance de mécanismes fondamentaux. Certains mécanismes sont encore à l'heure actuelle inconnus, ou incompris, parfois également pour certaines réactions complexes, plusieurs hypothèses différentes sont proposées, sans que la preuve formelle qui ferait opter pour l'une ou pour l'autre puisse être établie...

Une grande majorité des réactions passe par un mécanisme dit ionique, faisant intervenir des espèces chargées ou partiellement chargées. De façon générale, on remarque que l'on a toujours une espèce riche en électrons (un nucléophile) qui réagit avec une autre déficitaire en électrons (un électrophile).

*Exemple du mécanisme réactionnel de l'estérification :



Dans l'étape 1, l'oxygène du carbone doublement lié capture le H^+ (provenant du catalyseur) grâce à un de ses doublets libres, augmentant ainsi l'électrophilie du carbone grâce à la mésomérie de la forme protonée, qui fait apparaître une forme limite C^+ . Ce carbone est attaqué dans l'étape 2 par l'oxygène de l'alcool (nucléophile). L'étape 3 fait intervenir un transfert de proton : l' H porté par un l'oxygène électronégatif porteur d'une charge + part sous forme de H^+ et est capturé par un autre atome d'oxygène. Dans l'étape 4, un doublet de l'oxygène de $-OH$ bascule pour former une liaison pi, ce qui provoque l'expulsion de H_2O . La molécule neutre d'ester est finalement obtenue par départ de H^+ dans l'étape 5 (H^+ intervient dans le mécanisme mais est « récupéré » au cours du schéma réactionnel, ce qui est caractéristique d'un catalyseur). Toutes les étapes sont réversibles.

Remarque : ce qui conditionne la force motrice des réactions réversibles (= pourquoi un sens particulier est favorisé), c'est la stabilité du produit obtenu vis-à-vis des réactifs de départ et les cinétiques de réactions.

*** Quelques règles de base pour écrire un schéma de mécanisme réactionnel**

* La création ou la rupture de chaque liaison impliquée doit être explicitée à l'aide de flèches décrivant le mouvement des électrons. Ces flèches partent toujours des électrons. Elles sont à pointe « normale » quant il s'agit de doublets d'électrons, à demi-pointe quand il s'agit d'électron célibataire.

* Veiller à respecter la règle des « pas plus de huit électrons » autour d'un atome pour la plupart des éléments

* Quand un catalyseur est utilisé, il intervient généralement dans les 1ères étapes du mécanisme. Il ne rentre pas dans le bilan de la réaction.

* Quelques erreurs à éviter :

- La réaction d'un site excédentaire en électrons est impossible avec un site lui-même excédentaire. De même, la réaction d'un site déficitaire en électrons est impossible avec un site lui-même déficitaire.
- Il ne peut pas y avoir deux flèches qui partent ou qui aboutissent au même endroit.
- Deux charges de même nature (sauf certains cas particuliers qui seront vus dans ce cours) ne peuvent être placées côte à côte.

Conseil : replacer les doublets libres et les orbitales vacantes dans les mécanismes réactionnels qui vous seront présentés par la suite s'ils ne les font pas apparaître, en fonction des charges éventuelles présentes sur les éléments (cf chapitre 1).

Deux questions à titre d'exercice :

1) Pourquoi -OCOR est-il un meilleur groupe partant que -OR ? (R = alkyl)

2) Dans la réaction complexe ci-dessous, est-ce l'étape 1 ou l'étape 2 qui sera la plus lente ?

