

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE

Licence Sciences de la Vie (LSV1)

A. I. AYI

LCMBA UMR 6001 CNRS UFR Sciences

Parc Valrose – Bât. Recherches CHIMIE

LES REACTIONS

EN CHIMIE ORGANIQUE

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I – LES ASPECTS GENERAUX

I.1 – INTRODUCTION – DEFINITIONS FONDAMENTALES

L' **interaction** entre deux molécules identiques ou non, conduit souvent à des molécules différentes des premières. Cette interaction dont le résultat est la **transformation** des composés initiaux en d' autres substances, s' appelle **réaction chimique**.

Les molécules initiales sont nommées réactants : **substrat** et **réactif**

Les composés formés sont les **produits de la réaction**.

On représente les réactions chimiques de la manière suivante :



Cette représentation s' appelle équation-bilan.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I – LES ASPECTS GENERAUX

Mais une question se pose :

Comment distinguer des deux composés en interaction, lequel est le substrat et lequel est le réactif ?

Plusieurs situations peuvent se présenter.

Exemple 1 Soit la réaction suivante :



H₃CCl est *a priori* le substrat et **NaOH** est le réactif.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I – LES ASPECTS GENERAUX

Exemple 2 Considérons la réaction ci-dessous :



Les réactants sont tous les deux ici des composés organiques.

Dans ce cas, le substrat est le réactant dont une liaison impliquant le carbone a été modifiée.

Dans notre exemple, le substrat est : **H₃CCl**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

I – LES ASPECTS GENERAUX

Exemple 3 Soit la situation suivante:



Dans ce troisième exemple, il y a ambiguïté.

Par convention, on choisit le **substrat comme étant l'espèce carbonée la plus stable.**

Dans la situation actuelle, c'est la molécule de **H₃CCl** qui est le **substrat**, car la **liaison carbone-lithium (C-Li)** est plus fragile que la **liaison carbone-chlore (C-Cl).**

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

Une démarche en vue d'apporter un élément d'organisation dans l'étude des réactions de la chimie organique, consiste à tenter de les classer sur la base de **plusieurs critères**.

La classification des réactions en chimie organique, sera envisagée selon **trois critères fondamentaux** :

- l' **équation-bilan** ;
- le **mode de rupture des liaisons** ;
- la **nature ou le type de réactif**.

Pour une étude complète et systématique de ces transformations, il faudra faire intervenir un concept nouveau : le **mécanisme réactionnel**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II-1 CLASSIFICATION SELON L' EQUATION-BILAN

Si on rapproche le *résultat final d'une réaction de la situation initiale (équation-bilan)*, on peut instituer une classification des réactions organiques en quatre grandes catégories :

-  les **substitutions**
-  les **additions**
-  les **éliminations**
-  les **transpositions** ou **réarrangements**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.1- LES REACTIONS DE SUBSTITUTION

C'est l'une des catégories les plus importantes en chimie organique.

Dans une substitution :

un atome ou un groupe d'atomes (Y) du substrat est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes (Z) provenant d'une autre molécule (réactif).

L'équation-bilan est :



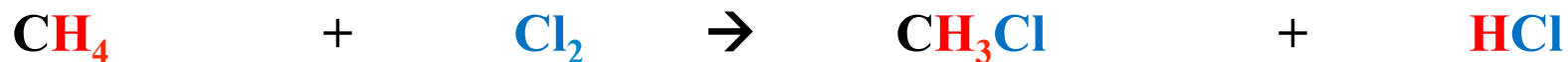
LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.1- LES REACTIONS DE SUBSTITUTION

Voici trois exemples de réactions de substitution

Exemple 1



Exemple 2



Exemple 3



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.2- LES REACTIONS D' ADDITION

Dans ce cas, la molécule initiale ne perd aucun de ses atomes. En revanche, une réaction d' addition se traduit par :

l' introduction au sein de la molécule de départ, d' atomes ou de groupes d' atomes.

En fait, les fragments d' une molécule qui s' est scindée (**réactif**) se fixent sur une autre **molécule (substrat)** qui doit être **insaturée**.

L' équation générale dans le **cas des alcènes** par exemple est :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.2- LES REACTIONS D' ADDITION

Voici trois exemples de réactions d' addition

Exemple 1



Exemple 2



Exemple 3



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.3- LES REACTIONS D' ELIMINATION

Contrairement à une addition, une réaction d'élimination entraîne une **diminution du nombre d'atomes de la molécule initiale (substrat)**. De cette réaction, il résulte une **insaturation : création d'une liaison multiple** (double liaison ou triple liaison) ou/et **formation d'un cycle**.

L'équation-bilan est :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.3- LES REACTIONS D'ELIMINATION

C'est sur ce critère que sont classées les réactions suivantes :

Exemple 1 :



Exemple 2



Exemple 3



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

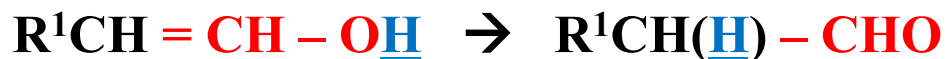
II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.1.4- LES REACTIONS DE REARRANGEMENT

On regroupe dans cette catégorie, **toutes les réactions** au cours desquelles, **certains atomes ou groupes d'atomes changent de place dans la structure initiale**. On dit aussi qu'il s'agit de réactions de **transposition**.

Par exemple, les molécules comportant dans leur structure un groupe fonctionnel **OH lié à un carbone hybridé sp^2 (énols)** se réarrangent en dérivés carbonylés (**aldéhyde ou cétone**).

Par exemple :



Dans ce cas particulier, la réaction porte le nom de **Tautomérie**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2- CLASSIFICATION SELON LE MODE DE RUPTURE DES LIAISONS

En examinant le mode de rupture des liaisons du substrat ou de formation des liaisons du (des) produit(s), nous pouvons classer les réactions organiques en deux types différents.

- **☞ Rupture hétérolytique** ou **dissymétrique**
 - . *La réaction est ionique*
- **☞ Rupture homolytique** ou **symétrique**
 - . *La réaction est radicalaire*

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2.1 – LES REACTIONS IONIQUES OU HETEROLYTIQUES

Elles ont lieu lorsque les liaisons covalentes subissent une **rupture hétérolytique**, c'est-à-dire *dissymétrique*. Le **doublet de covalence** reste **constitué**, et il est **conservé** par l'atome le plus **électronégatif**, l'autre possède alors une **lacune électronique**.



Le processus inverse est la formation d'une liaison covalente par la mise en commun d'un doublet déjà constitué, appelé **coordination**.

Les deux étapes élémentaires de rupture et de formation des liaisons peuvent être distinctes et successives ou encore simultanées (**réactions concertées**).

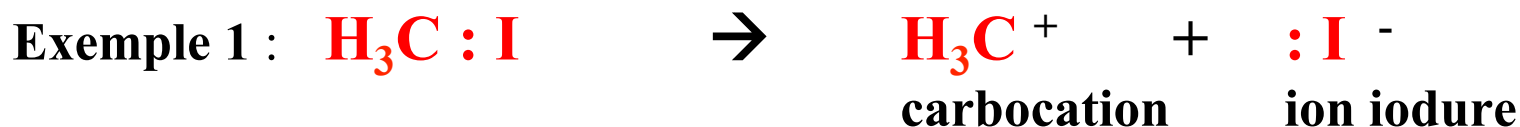
LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2.1 – LES REACTIONS IONIQUES OU HETEROLYTIQUES

Le résultat d'une telle coupure est :

. \Rightarrow la **formation d'une paire d'ions** (un **cation** et un **anion**) *si elle s'est produite dans une molécule neutre.*



. \Rightarrow l'un des fragments **une entité neutre et l'autre un ion**, *si la rupture s'est produite dans une espèce initialement chargée.*



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES

Elles ont lieu lorsque les liaisons covalentes subissent une **rupture homolytique**, c'est-à-dire *symétrique*. Le **doublet de covalence est partagé**, et **chacun des deux atomes conserve un électron**.

Le résultat d'une telle coupure est la formation de deux espèces chimiques ayant chacun un **électron célibataire et électriquement neutre : radicaux libres** (ou plus simplement **radicaux**)




LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE


II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES

La formation des liaisons peut résulter de deux processus :

- .  **Réunion de deux radicaux**, avec mise en commun de leurs deux électrons impairs :



- .  **Réaction entre un radical et une molécule**, pour donner un nouveau radical et une nouvelle molécule, par **attaque soit sur une liaison σ , soit sur une liaison π** .



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.2.2 – LES REACTIONS RADICALAIRES OU HOMOLYTIQUES

La **rupture homolytique**, peut être provoquée par la **chaleur (thermolyse)** ou par le **rayonnement électromagnétique (photolyse)**.

Ces réactions se produisent surtout en phase gazeuse et concernent les composés comportant des liaisons **non (ou peu polarisées) comme les alcanes ou leurs dérivés par exemple**.

Les réactions radicalaires sont souvent des réactions en chaîne.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Un **autre critère** peut être pris en compte pour classer les réactions organiques : nature du réactif.

En raison de la **différence d'électronégativité** entre les atomes constituant les composés organiques :

- . Atomes de **C** et **H** d'une part,
- . Hétéroéléments, tels que, **O, N, X, S, ...**, d'autre part,

certaines liaisons dans les structures organiques sont polarisées.

Cette **polarisation des liaisons (effet inductif ou inducteur)** et des **phénomènes de mésomérie**, a pour conséquence, le fait que la densité électronique varie souvent de *manière importante d'un atome de la molécule de substrat à un autre*.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Voici quelques exemples.

Exemple 1 : Effet inductif (+ I ou - I)

Soit la molécule du chlorure d'éthyle : $C^2H_3 - C^1H_2 - Cl$

L'éthane CH_3-CH_3 est une molécule chimiquement « inerte », alors que le chlorure d'éthyle participe « aisément » à de nombreuses réactions chimiques !

Pourquoi ?

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II. 3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Exemple 2 : Effet mésomère (+ M ou - M)

Soit la molécule de prop-2-éanal : $C^3H_2 = C^2H - C^1H = O$

Dans ce composé, les deux liaisons π sont **conjuguées** (séparées par **une seule liaison σ**). La structure est donc le siège d'une délocalisation, conduisant à des **formes mésomères limites**, parmi lesquelles, l'**une des plus probables** est :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3- CLASSIFICATION SELON LA NATURE DU REACTIF

Au cours d'une réaction organique, les **centres (atomes) de forte ou de faible densité électronique** sont susceptibles d'être attaqués par des réactifs spécifiques :

les centres de forte densité électronique sont sensibles à l'approche des entités « pauvres » en électrons.

les centres de faible densité électronique sont sensibles à l'approche des entités « riches » en électrons.

Toute la chimie des réactions hétérolytiques est commandée par ce principe : donneur-accepteur.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.1 LES REACTIONS ELECTROPHILES

On parle de réaction électrophile, si le réactif *cherche les atomes de carbone du substrat où la densité électronique est élevée* : carbone chargée négativement ou carbanion

Le réactif est un **agent électrophile** ou un **électrophile**.

Réactif ou agent électrophile : entité chimique capable d'accepter une paire d'électrons pour former une liaison covalente : elle possède une **case quantique vide** et peut être neutre ou chargée.

Symbole : **E** ou **E⁺**

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.1 LES REACTIONS ELECTROPHILES

Exemples de Réactifs électrophiles :

- **Electrophiles chargés (cations) E^+ :**



- **Electrophiles neutres E :**



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.2 LES REACTIONS NUCLEOPHILES

On parle de réaction nucléophile, si le réactif cherche *les atomes de carbone du substrat où la densité électronique est faible* : carbone chargée positivement ou carbocation.

Le réactif est un **agent nucléophile** ou un **nucléophile**.

Réactif ou agent nucléophile (Nu) : entité chimique capable céder une paire d'électrons (électrons non-liants) pour former une liaison covalente. Il peut être neutre ou chargé.

Symbole : Nu ou : Nu⁻

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.2 LES REACTIONS NUCLEOPHILES

Exemples de Réactifs Nucléophiles

- Nucléophiles chargés (anions) Nu^- :
- H^- , X^- , $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^-$, HO^- , RO^- , RS^- , CN^- , N_3^- , ...
- Nucléophiles neutres Nu :
- NH_3 , H_2O , ROH , R^1OR^2 , RNH_2 , $\text{R}^1\text{R}^2\text{NH}$, RSH , R^1SR^2 , ...

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.3 LES REACTIONS RADICALAIRES

Selon ce critère, les **réactions radicalaires** constituent une **troisième famille**.

Dans cette classe, le **réactif apporte un électron célibataire** pour former une liaison covalente avec le **substrat, lui-même possédant un électron impair**.

Le réactif est une entité chimique neutre, qui possède une orbitale atomique de valence à moitié remplie : **radical libre**.