

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.3 LES RADICAUX LIBRES

III.3.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité des radicaux est en tout point comparable à celle des carbocations à savoir :

Nullaire << Primaires < Secondaires < Tertiaires

- l'effet *inducteur donneur* (effet + I) **augmente la stabilité** relative du radical libre ;
- l'effet *inducteur attracteur* (effet – I) **diminue la stabilité** relative du radical libre;
- L'effet mésomère + M ou – M **stabilise** le radical libre.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

De nombreuses réactions organiques sont des **interactions de type acide-base**, en référence à la définition des acides et des bases :

☞ **Arrhénius**

☞ **Brönsted et Lowry**

☞ **Lewis.**

En effet, les notions d'acidité et de basicité ont considérablement évolué dans le temps, depuis la première théorie proposée par **Arrhénius**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.1 ACIDITE – BASICITE SELON ARRHENIUS

- Arrhénius se limite aux solutions aqueuses.

Un **acide** est une substance capable de libérer des **protons** (H^+) lors de sa dissolution dans l'eau

Une **base** est une substance qui libère des **ions hydroxydes** (HO^-) dans les mêmes conditions.

Exemples :

HCl, H₂SO₄, CH₃COOH, ... sont des acides



NaOH, KOH, Ca(OH)₂, ... sont des bases.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.1 ACIDITE – BASICITE SELON ARRHENIUS

Une telle définition de l'acidité et de la basicité reste insuffisante car :

- .  de nombreuses réactions s'effectuant en milieu non aqueux sont des interactions acide-base.
- .  elle n'explique pas non plus les propriétés acido-basiques de certains composés ne contenant pas dans leur structure :
 - . ① des atomes d'hydrogène **H** comme par exemple : **BF₃**
 - . ② le groupe **OH**, comme par exemple : **NH₃**

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Pour ces deux chimistes :

- un **acide** est une entité chimique susceptible de **céder un proton**
- une **base** est une entité capable de **fixer un proton**.

Différences avec le concept d' Arrhénius :

- . ☞ la présence de H_2O n' est plus obligatoire
- . ☞ une base ne contient pas nécessairement le groupe OH.

Exemple : la méthylamine (ou méthanamine) CH_3-NH_2

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

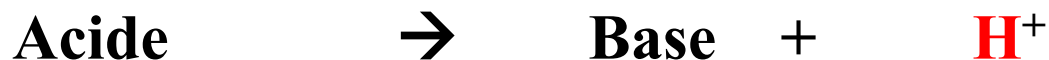
Une conséquence importante de cette nouvelle approche, provient du fait que **tous les processus de perte ou de gain de proton sont réversibles.**

Ainsi :

. à tout acide **AH**, correspond une base **A :⁻** appelée sa **base conjuguée**;

. à toute base **B :**, correspond un acide **BH⁺** appelé **acide conjugué**.

On peut en général écrire :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

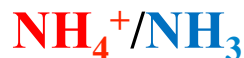
IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Un **acide** et sa **base conjuguée** forment un **couple acide-base**.

Exemples :

Couple **Acide**/**Base**

Type



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Dans ce concept, on définit en règle générale la **force d'un acide** (ou d'une **base**) par sa **constante de dissociation dans un solvant protique** qui est généralement l'eau.

Ainsi pour un **acide AH**, on a :



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{AH}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Si la solution est diluée, la concentration en eau, $[H_2O]$ est pratiquement constante et vaut 55,5 mol/L à température ordinaire.

On peut écrire la relation suivante :

$$K_{eq} \cdot [H_2O] = \text{constante.}$$

Cette nouvelle constante est appelée **constante d'acidité**. Elle est notée K_a .

$$K_a = \frac{[H_3O^+] [A^-]}{[AH]}$$

Cette constante K_a mesure la force de l'acide.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

K_a varie dans des proportions très importantes.

On préfère définir la force d'un acide par une autre constante :

$$pK_a = -\log K_a$$

$\text{R C O}_2 \text{H}$	C H_3	$\text{C}_2 \text{H}_5$	C C l_3	$\text{C}_6 \text{H}_5$
p	C	l	C	H
		6		4
<hr/>				
pK_a	4,74		4,17	

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV-LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

De manière similaire, on définit la constante de basicité K_b (pK_b), au départ de l'équilibre :



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{BH}^+] [\text{HO}^-]}{[\text{B}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV-LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Si la solution est diluée, on a :

$$K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{b}} = \frac{[\text{BH}^+] [\text{HO}^-]}{[\text{B}]}$$

K_{b} = constante de basicité = force de la base

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV-LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Pour une base en solution aqueuse, on a :

$$\mathbf{pK_b = - \log K_b}$$

Le $\mathbf{pK_b}$ définit la force de la base.

RNH₂	H	CH₃	CH₂CH₃	C₆H₅
<hr/>				
pK_b	4,74	3,37		9,34

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV- LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.2 ACIDITE – BASICITE SELON BRONSTED ET LOWRY

Il existe une relation simple entre le K_a d'un acide et le K_b de sa base conjuguée en solution aqueuse :

$$K_a \cdot K_b = [H_3O^+] \cdot [HO^-] = K_e$$

Donc $pK_a + pK_b = pK_e$

A température ordinaire : $[H_3O^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$ et $pK_e = 14$

La gamme d'acidité et de basicité accessible en milieu aqueux est limitée car il ne peut exister d'acide plus fort que l'ion H_3O^+ et de base plus forte que l'ion HO^- .

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.3 ACIDITE – BASICITE SELON LEWIS

Lewis *ne considère plus l'interaction acide-base comme un échange de proton* (prototropie), mais propose d'examiner le phénomène au **niveau des électrons**.

Lewis propose les définitions suivantes:

Toute substance capable **d'accepter un doublet électronique libre est un acide**. Elle possède dans sa structure, un atome ayant une lacune électronique (case quantique ou orbitale atomique vide).

Toute espèce chimique capable **de donner un doublet électronique est une base**. Une base selon Lewis est une entité possédant un ou plusieurs doublets électroniques non-liants.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV- LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.3 ACIDITE – BASICITE SELON LEWIS

La théorie de Lewis, autorise des extensions que les définitions précédentes ne permettent pas.

Elle explique le **comportement acide** de substances comme, le fluorure de bore (BF_3), le chlorure d'aluminium (AlCl_3), ... Ces molécules, **sont des acides au sens de Lewis**, alors qu'elles ne le sont ni dans la théorie d'Arrhénius, ni dans celle de Brönsted et de Lowry.

Elle explique le **comportement basique** de substances comme, l'ammoniac (NH_3), le méthoxyéthane ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$), ... Ces molécules, **sont des bases au sens de Lewis**, alors qu'elles ne le sont pas dans la théorie d'Arrhénius.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.3 ACIDITE – BASICITE SELON LEWIS

Les acides selon le concept de LEWIS peuvent être des ions (cations) ou des molécules neutres.

Voici quelques exemples d'acides Lewis.



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV- LES REACTIONS ACIDE-BASE

IV.3 ACIDITE – BASICITE SELON LEWIS

Les bases dans la théorie de LEWIS peuvent être des ions (anions) ou des molécules neutres.

Voici quelques exemples de bases de Lewis.



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

- IV.4 LES REACTIONS ACIDE – BASE
- Selon Arrhénius ou Brönsted et Lowry, l'interaction entre un acide et une base se traduit par un échange de proton (s) : **prototropie**.
- La réaction conduit à la formation d'un composé de nature ionique appelé sel.
- Exemples :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASE

- IV.4 LES REACTIONS ACIDE – BASE
- Selon Lewis, l'interaction d'un acide et d'une base conduit à l'établissement d'une liaison par coordination : **échange d'électrons**.
- La réaction donne un composé d'addition appelé adduit de Lewis possédant un caractère ionique plus ou moins prononcé.
- Exemples



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

IV – LES REACTIONS ACIDE-BASES

- IV.4 LES REACTIONS ACIDE – BASE
- IMPORTANCE EN CHIMIE ORGANIQUE
- Les acides de Lewis, comme AlCl_3 , BF_3 , ou ZnCl_2 sont des catalyseurs extrêmement importants pour les réactions organiques.
- Exemple



- L'étude systématique des réactions entre les acides et les bases de Lewis a permis d'établir que *les effets stériques* (encombrement spatial) constituent un type important d'effets structuraux qui affectent énormément la réactivité de nombreuses molécules organiques.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

V- REACTIVITE DES HALOGENOALCANES

V.1 INTRODUCTION

L'atome d'halogène ($X = \text{F, Cl, Br, I}$) d'un halogénoalcane (R-X) est lié à un **carbone hybridé sp^3** .

En conséquence, l'arrangement des atomes ou groupes d'atomes autour du carbone concerné est **tétraédrique**.

La réactivité des halogénoalcane résulte des perturbations apportées dans la structure électronique de la molécule par l'électronégativité de l'halogène.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

V- REACTIVITE DES HALOGENOALCANES

IV.1 INTRODUCTION

La liaison **C – X** est une *liaison covalente polarisée*.

Conséquences:

- le carbone est porteur d'une charge électrique δ^+ : il est sensible aux attaques de réactifs nucléophiles : centre électrophile
- les liaisons C – H avoisinantes sont aussi polarisées : les atomes d'hydrogène voisins sont labiles (acides) et sensibles aux attaques des agents nucléophiles ayant des propriétés basiques.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

V- REACTIVITE DES HALOGENOALCANES

V.1 INTRODUCTION

Les halogénoalcanes se prêtent à deux types principaux de réactions.

- les réactions de substitution de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes suite à une attaque d'un **réactif nucléophile**,
- les réactions d'élimination de l'halogène et d'un atome d'hydrogène porté par un carbone adjacent, avec formation d'une double liaison lors de l'attaque par des agents **nucléophiles ayant des propriétés basiques** ou par une légère **augmentation de la température** du mélange réactionnel.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

V- REACTIVITE DES HALOGENOALCANES

V.1 INTRODUCTION

- les réactions de substitution de l'halogène par un nucléophile



- les réactions d'élimination



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

V- REACTIVITE DES HALOGENOALCANES

V.1 LES REACTIONS DE SUBSTITUTION

Le remplacement de l'halogène **X** d'un halogénoalcane par un autre atome ou groupe d'atomes, est une réaction couramment utilisée en synthèse organique. Ce type de réaction très importante, fait partie d'une des classes de réactions organiques :

substitution nucléophile : notation conventionnelle S_N .