

I. Les mécanismes réactionnels

1. Sites électrophiles et nucléophiles

Électronégativité des éléments

• Une liaison covalente entre 2 atomes résulte de la mise en commun par chaque atome d'un électron de sa couche électronique externe.

Certains atomes, engagés dans une liaison covalente, ont tendance à attirer les électrons de la liaison : ils sont dits électronégatifs

• Les éléments les plus électronégatifs sont situés en haut à droite de la CPE (excepté la 8^{ème} colonne des gaz rares). Les éléments situés en bas à gauche sont les moins électronégatifs.

L'électronégativité des éléments augmente de gauche à droite dans une même ligne et de bas en haut dans une colonne du tableau périodique.

• Lorsqu'une liaison covalente unit deux atomes d'électronégativité très différente, **elle est dite « polarisée »**

H 2,1								He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0		Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0		Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques

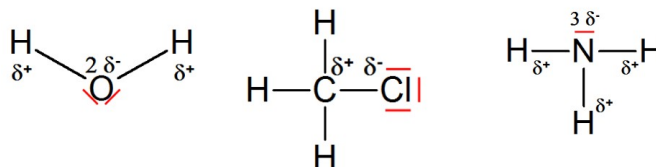
On considère qu'une liaison est polaire si la différence d'électronégativité entre les 2 atomes constitutifs de la liaison est comprise entre 0,4 et 1,7.

Si la différence d'électronégativité est inférieure à 0,4 alors la liaison est considérée comme apolaire.

• Quand une liaison chimique est polarisée, on dit que :

- l'atome le plus électronégatif porte une charge électrique partielle négative δ^-

- l'atome le moins électronégatif porte une charge électrique partielle positive δ^+



Sites électrophiles et nucléophiles

• Une liaison polarisée relie :

- un atome déficitaire en électrons (notée δ^+) qui désire en recevoir : **cet atome est appelé « site électrophile »**

- un atome excédentaire en électrons (notée δ^-) qui peut en donner : **cet atome est appelé « site nucléophile »**

Electro- : électrons, charges négatives

Nucléo- : noyaux, charges positives

-phile : qui aime

Sites nucléophiles
- doublet non liant
- double liaison
- atome avec charge partielle négative δ^-
- anion
Sites électrophiles
- atome avec charge partielle positive δ^+
- cation

Un site électrophile est un site accepteur d'électrons

Un site nucléophile est un site donneur d'électrons



2. Le mécanisme réactionnel

Présentation

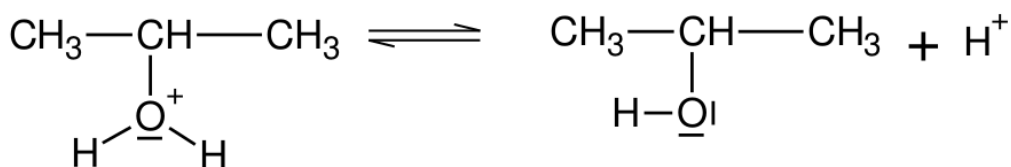
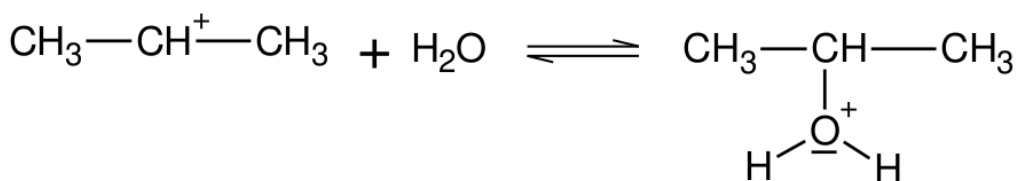
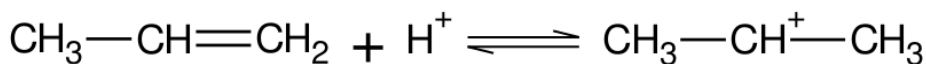
• L'équation-bilan d'une réaction ne caractérise que l'état initial et l'état final du système chimique qui évolue mais ne donne aucune indication sur « ce qui se passe » pendant la réaction :

- Comment les molécules de réactifs entrent en contact ?
- La réaction s'effectue-t-elle en une ou plusieurs étapes ?
- Les ruptures et les formations des liaisons ont-elles lieu en même temps ?

• Les réponses à ces questions nécessitent de connaître le mécanisme de la réaction ou mécanisme réactionnel : **Le mécanisme réactionnel est l'ensemble des étapes élémentaires qui se produisent effectivement lors de la transformation des réactifs en produits.**

• Le mécanisme met en jeu les **réactifs** et les **produits** mais également d'autres espèces chimiques très réactives et à courte durée de vie qui se forment transitoirement au cours de la réaction puis se détruisent de sorte qu'elles n'apparaissent pas dans le bilan global de la réaction : ce sont des **intermédiaires réactionnels**.

exemple : On donne ci-dessous le mécanisme réactionnel de l'hydratation du propène en milieu acide



Équation d'une réaction à partir d'un mécanisme réactionnel

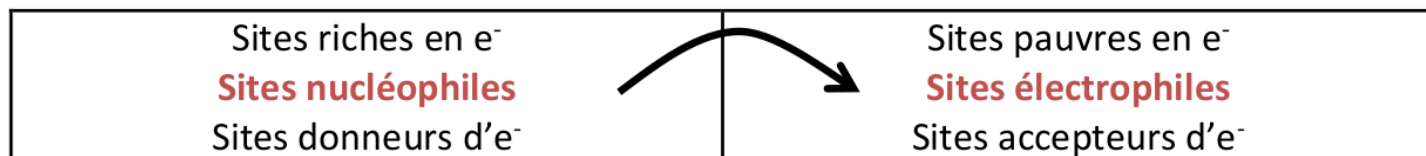
■ **Réactif** : espèce chimique engagée initialement qui va subir une modification de structure et être consommée.

■ **Produit** : espèce chimique non engagée qui va se former et s'accumuler.

■ **Intermédiaire réactionnel** : espèce chimique formée au cours du mécanisme puis consommée

■ **Catalyseur** : espèce qui réagit au cours du mécanisme, qui est régénérée. Elle augmente la vitesse de la réaction en renforçant au niveau microscopique le caractère électrophile ou nucléophile d'un site.

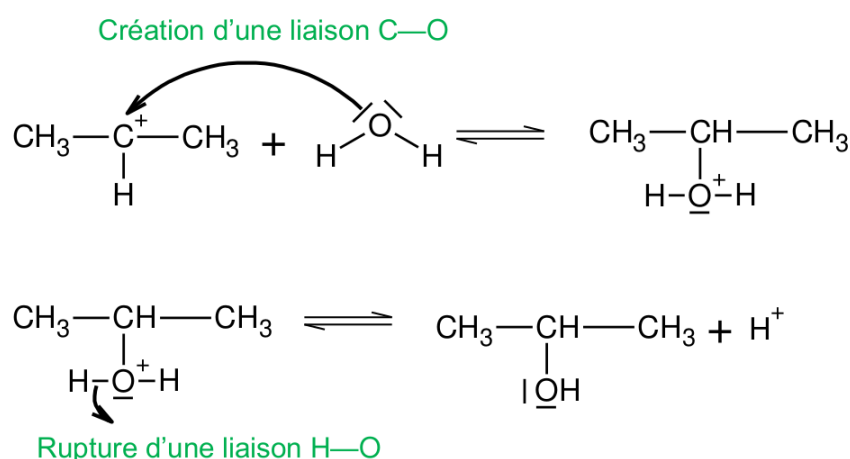
A chaque étape du mécanisme réactionnel correspond des mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation ou la rupture de liaisons. Un mouvement de doublet d'électron est représenté par une flèche courbe reliant le site donneur d'électron vers le site accepteur.



Lors d'une création d'une liaison, la flèche part du site nucléophile et se dirige vers le site électrophile

Lors d'une rupture d'une liaison, la flèche part de la liaison et se dirige vers l'atome le plus électronégatif de la liaison

exemple :



II. Les intermédiaires réactionnels

Dans le mécanisme réactionnel on fait apparaître les différentes étapes qui permettent de transformer les réactifs de la réaction en produits.

Au cours de ces différentes étapes, il y a des ruptures de liaisons et des formations de liaisons qui font apparaître des **intermédiaires réactionnels**, peu stables, de durée de vie très courte.

1. Mode de formation des intermédiaires réactionnels

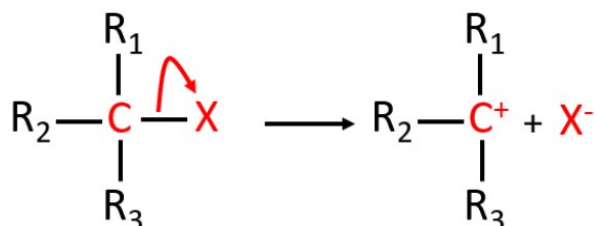
• Les intermédiaires réactionnels apparaissent à la suite de la rupture des liaisons chimiques. Cette rupture peut se faire de 2 façons :

- Chaque atome de la liaison récupère 1 électron de la liaison : la rupture est dite **homolytique** (ou radicalaire). Après la rupture homolytique, il y a formation de radicaux notés X•

- Les 2 électrons de la liaison sont récupérés par le même atome : la rupture est dite **hétérolytique**. Après la rupture hétérolytique il y a formation d'ions X⁺ ou X⁻

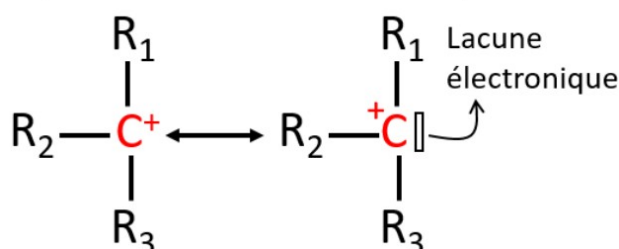
2. Les carbocations

Un carbocation est un ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique positive sur un (ou plusieurs) atome(s) de carbone



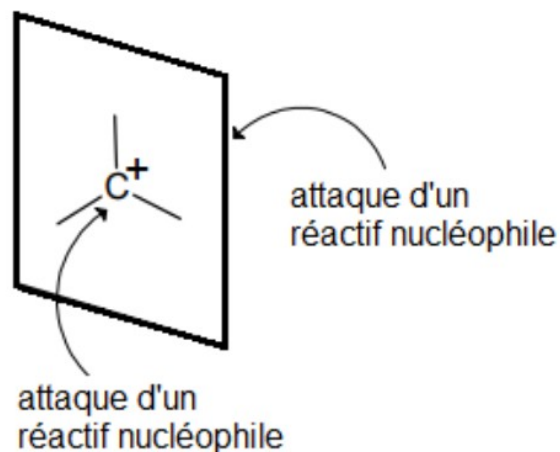
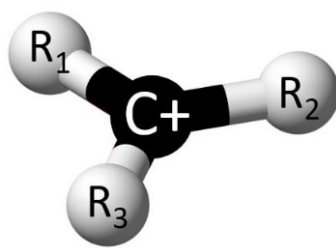
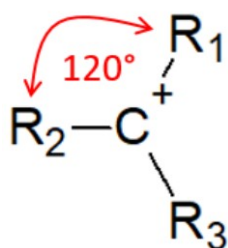
Il se forme après une rupture hétérolytique d'une liaison entre un atome de carbone et un atome plus électronégatif : les électrons de la liaison sont alors récupérés par l'atome électronégatif

Représentation du carbocation



Géométrie du carbocation

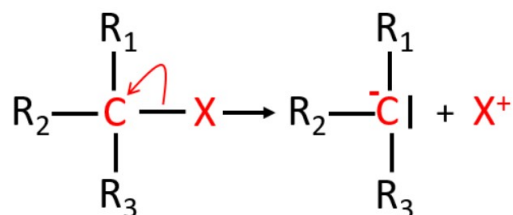
Le carbone portant la charge (+) possède 3 doublets (liants) d'électrons ; d'après la théorie VSEPR (voir cours de 1ère), il aura une **géométrie plane**. Les angles entre les liaisons seront de 120°



La géométrie des carbocations est donc plane ; l'attaque par un nucléophile est équiprobable de chaque côté du plan

3. Les carbanions

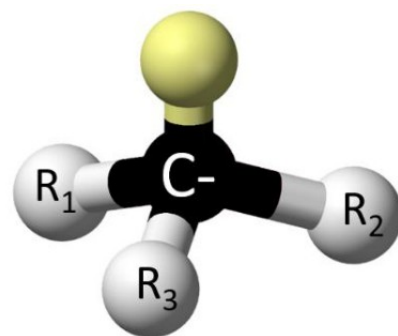
Un carbanion est un ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique négative sur un (ou plusieurs) atome(s) de carbone



Il se forme après une rupture hétérolytique d'une liaison entre un atome de carbone et un atome moins électronégatif : les électrons de la liaison sont alors récupérés par l'atome de carbone

Géométrie du carbanion

• Le carbone portant la charge (-) possède 4 doublets d'électrons (3 liants et 1 non liant) ; d'après la théorie VSEPR (voir cours de 1ère), il aura une géométrie pyramidale.

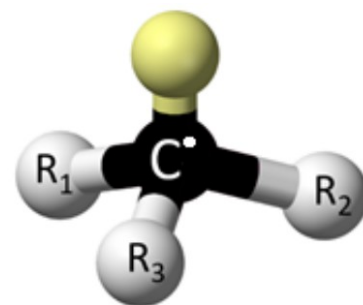


4. Les radicaux

Les radicaux libres sont obtenus après une rupture homolytique d'une liaison. Ils possèdent un électron célibataire et sont notés X•

Géométrie du radical

• Le radical libre aura une structure pyramidale



5. Stabilité des intermédiaires réactionnels

• L'espèce est d'autant plus stable que la charge (positive ou négative) est répartie sur un grand nombre d'atomes ; autrement dit, la charge portée par un même atome doit être la plus petite possible.

Cette répartition de charges au sein des molécules est possible grâce à 2 phénomènes : **l'effet inductif** et **l'effet mésomère**

Répartition de la charge par effet inductif

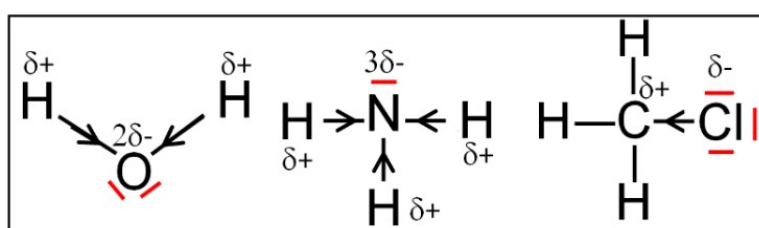
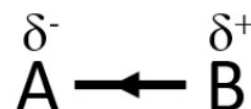
On dit qu'une molécule possède un effet inductif lorsqu'il y a un déplacement d'électrons le long d'une simple liaison sous l'influence d'une différence d'électronégativité entre 2 atomes ou groupements d'atomes constituant cette liaison

• Considérons une liaison A—B où A est plus électronégatif que B :

- L'atome A a acquis une charge partielle δ^- : Il est dit électro-attracteur et possède un effet inductif noté -I

- L'atome B a acquis une charge partielle δ^+ : Il est dit électro-donneur et possède un effet inductif noté +I

• Sur la liaison, on indique une flèche indiquant le sens d'attraction des électrons de valence : elle est donc orientée vers l'atome le plus électronégatif



Classement

• On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en 2 catégories :

- Groupements à effet inductif donneur (+ I)
- Groupements à effet inductif attracteur (-I)

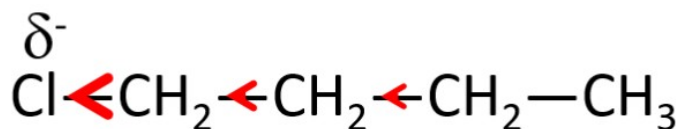
Groupes inductifs	
groupements donneurs (+I)	→ CH ₃
	→ CH ₂ -CH ₃
groupements attracteurs (-I)	→ $\overline{\text{Cl}}$
	→ $\overline{\text{O}}$ -R

Propriétés

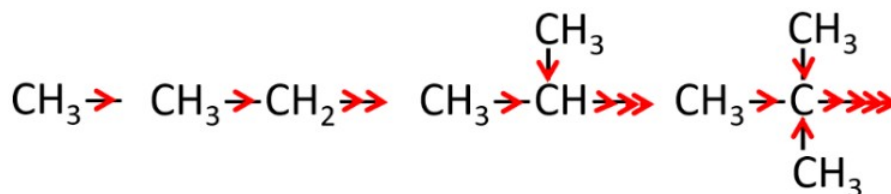
(1) L'effet inductif ne s'exerce que le long des liaisons simples

(2) L'effet inductif se propage le long des liaisons : dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition électronique des liaisons adjacentes.

L'effet inductif devient négligeable après une suite de trois à 4 liaisons.



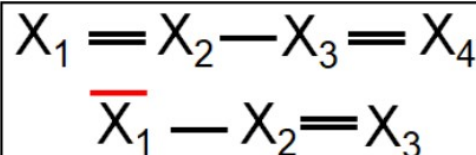
(3) Les effets inductifs sont cumulatifs, ils sont additifs

**Répartition de la charge par effet mésomère**

L'effet mésomère est un effet électronique présent dans les molécules (ou les ions) comportant des doubles liaisons et des atomes avec des doublets non-liants.

Dans ces édifices, les électrons des doubles liaisons et des doublets non liants peuvent se déplacer : on parle de délocalisation des électrons

On observe l'effet mésomère lorsque l'on a les enchaînements suivants :



Les différentes formes mésomères sont obtenues par des déplacements successifs de doublet d'électrons

EXEMPLE : Le butadiène

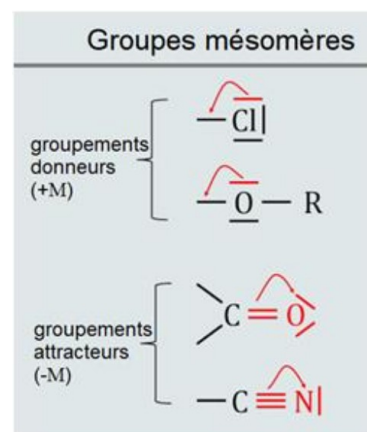


Classement

On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de délocalisation d'électrons en 2 catégories :

- Groupements à effet mésomère donneur (+ M)
- Groupements à effet mésomère attracteur (- M)

Les groupes qui comportent une double, ou une triple liaison qui se termine par un atome électronégatif exercent un effet -M



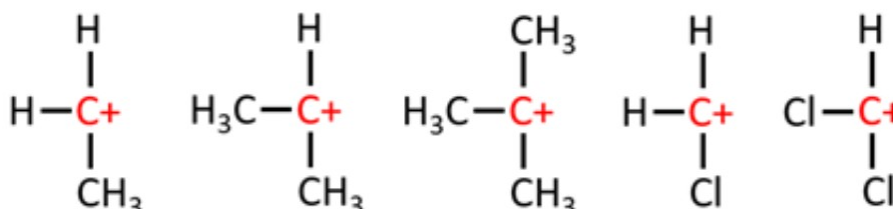
Propriétés

- (1) l'effet mésomère est arrêté par 2 liaisons simples consécutives
- (2) Plus un édifice possède de formes mésomères différentes, plus l'édifice est stable

6. Stabilité des carbocations

- Le C(+) du carbocation est déficitaire en électrons :
 - Tout effet électro-donneur (+I ou +M) des différents radicaux R aura tendance à diminuer la charge (+)
 - La charge (+) du carbone étant minimisée, le carbocation sera stabilisé
 - Tout effet électro-attracteur des différents radicaux R aura tendance à accroître le déficit en électrons du carbone, donc à augmenter la charge (+)
 - La charge (+) du carbone étant augmenté, le carbocation sera moins stable

exemple (1) : Étude de la stabilité des 5 carbocations suivants :

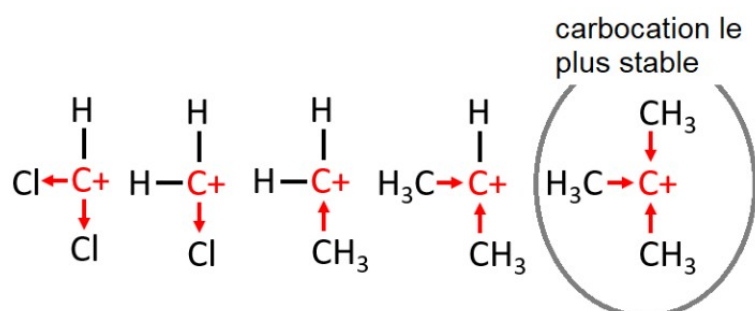


Les groupes CH₃— sont inductifs électro-donneurs : les électrons des liaisons CH₃—C+ ont tendance à se diriger vers le carbone C+ :

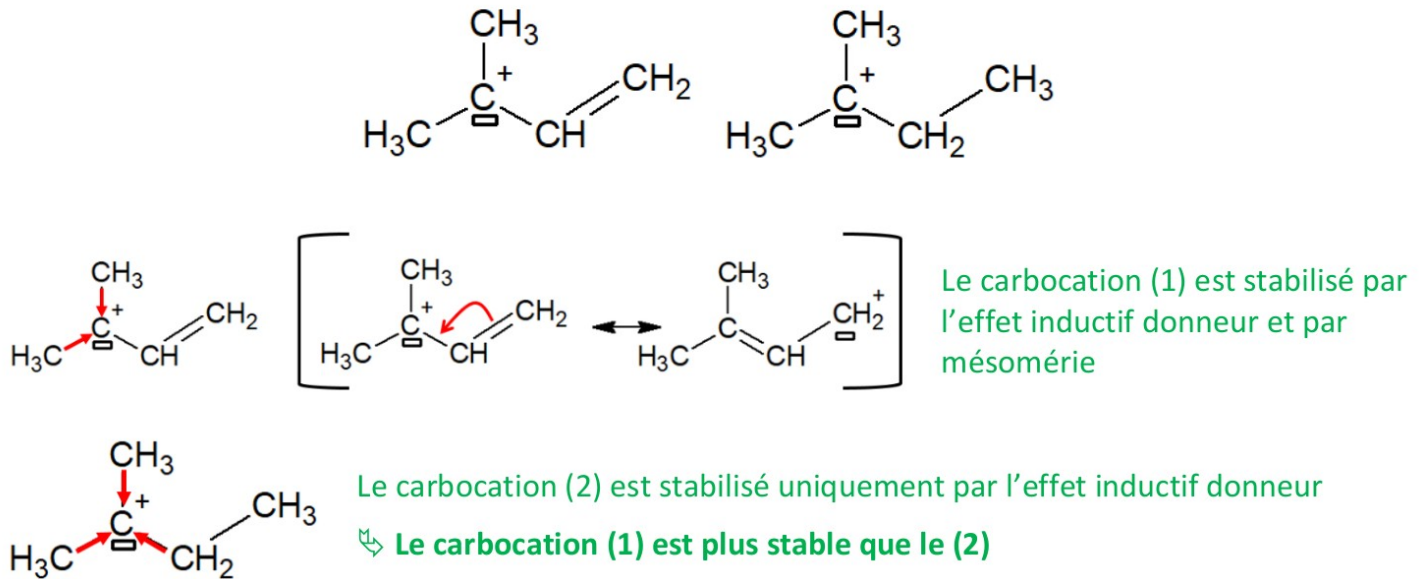
- La densité électronique augmente sur le carbone C+
- La charge positive de C+ est minimisée
 - Le carbocation se stabilise

Les groupes Cl— sont inductifs électro-attracteurs : les électrons des liaisons Cl—C+ ont tendance à se diriger vers l'atome de chlore : la charge positive de C+ augmente, le carbocation se déstabilise

→ Carbocation du moins stable, au plus stable :



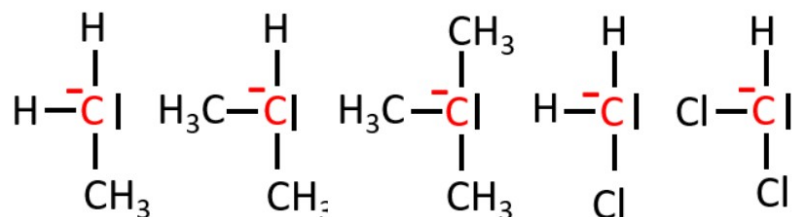
exemple (2) : Étude de la stabilité des 2 carbocations ci-contre



7. Stabilité des carbanions

- Le C(-) du carbanion est excédentaire en électrons :
 - Tout effet électro-donneur des différents radicaux R aura tendance à augmenter la charge (-)
 - La charge (-) du carbone étant augmenté, le carbanion sera déstabilisé
 - Tout effet électro-attracteur (-I ou -M) des différents radicaux R aura tendance à diminuer l'excédent en électrons du carbone, donc à diminuer la charge (-)
 - La charge (-) du carbone étant diminuée, le carbanion sera plus stable

exemple : Étude de la stabilité des 5 carbanions suivants

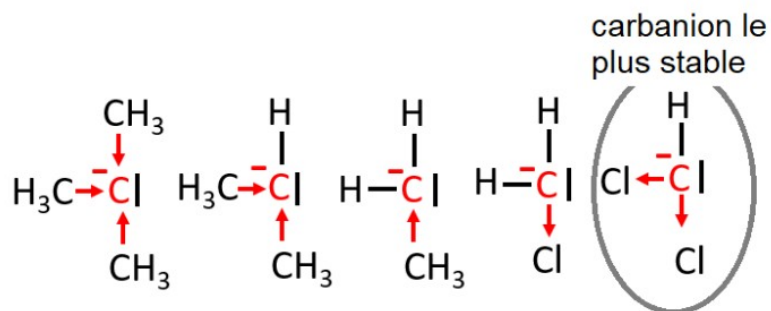


Les groupes CH₃— sont inductifs électro-donneurs : les électrons des liaisons CH₃—C- ont tendance à se diriger vers le carbone C- :

- La densité électronique augmente sur le carbone C-
- La charge négative de C- s'accroît
 - Le carbanion se déstabilise

Les groupes Cl— sont inductifs électro-attracteurs : les électrons des liaisons Cl—C- ont tendance à se diriger vers l'atome de chlore : la charge négative de C- diminue, le carbanion se stabilise

→ Carbanion du moins stable, au plus stable :



8. Stabilité des radicaux libres

Les radicaux libres possèdent un atome de carbone déficitaire en électrons ; leur stabilité est analogue à celle des carbocations : plus les substituants R₁, R₂, et R₃ sont donneurs (+I ou +M) , plus le radical est stable.