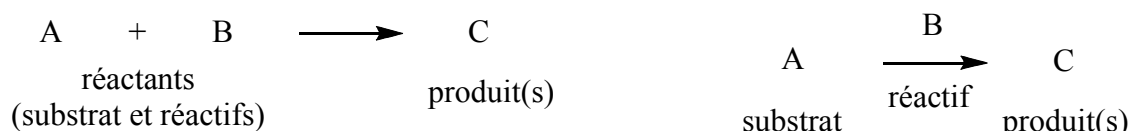


# A. INTRODUCTION et DÉFINITIONS

## A.1. La RÉACTION CHIMIQUE

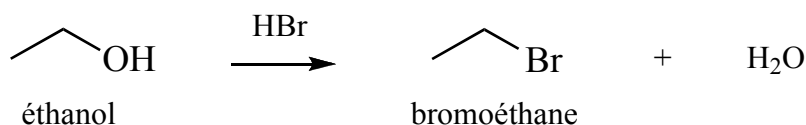
La *réaction chimique* peut être considérée comme le passage d'un état initial à un état final. On peut la symboliser par une *équation chimique*.



Si l'on considère uniquement et à la fois l'état initial et l'état final, on peut distinguer cinq types fondamentaux de réactions chimiques.

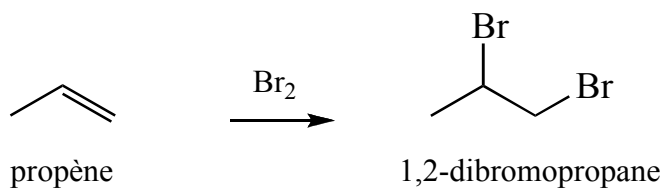
### a. La réaction de SUBSTITUTION

Dans laquelle le *réactif*, ou une partie de celui-ci, vient se *substituer à une partie du substrat*. Dans l'exemple ci-dessous l'ion bromure du bromure d'hydrogène se substitue au groupe hydroxyle de l'éthanol.



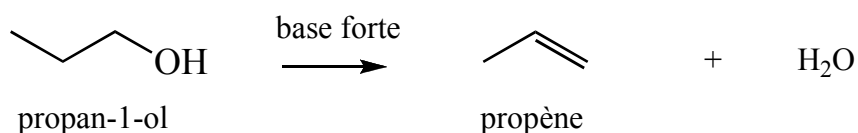
### b. La réaction d'ADDITION

Dans laquelle le *réactif* vient s'*ajouter* sur une *liaison multiple* double ou triple d'un groupe carbonyle, d'un alcène ou d'un alcyne, par exemple. Ce genre de réaction ne conduit pas à la formation de sous-produits. L'exemple ci-dessous montre l'addition typique du brome à un alcène.



### c. La réaction d'ÉLIMINATION

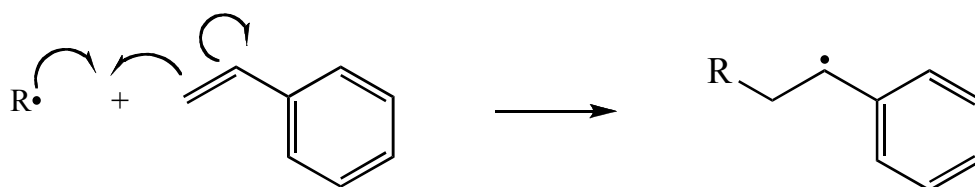
Cette réaction, dans laquelle il y a *formation de liaisons insaturées*, conduit toujours à la formation de sous-produits. Ce type de réaction constitue en quelque sorte la réaction inverse de la réaction d'addition. Un des exemples classiques est la formation d'un alcène par déshydratation de l'alcool correspondant.



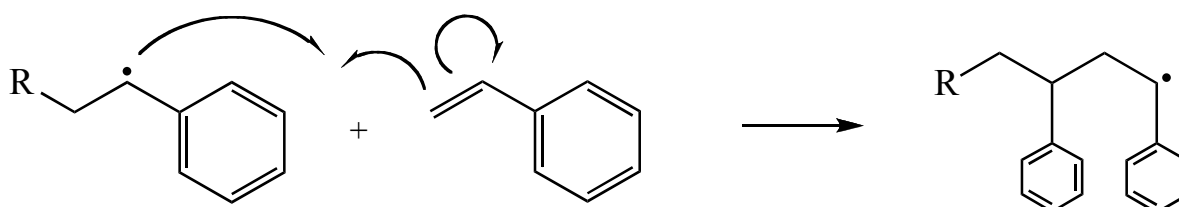
#### d. Les réactions de POLYADDITION et de POLYCONDENSATION

La *polyaddition* est une réaction qui consiste en la réunion les unes avec les autres des molécules d'un composé simple, appelé *monomère*, pour donner, sans élimination un composé de masse molaire beaucoup plus élevée, multiple entier de celle du monomère. Il s'agit d'une *croissance en chaîne*. Un catalyseur amorce la réaction en provoquant un *intermédiaire réactif*, lequel se fixe alors rapidement sur une molécule de monomère en donnant un nouvel intermédiaire réactif qui, à son tour, se fixe sur une autre molécule de monomère et ainsi de suite. Le monomère réagit rapidement, toujours par la même addition, sur la chaîne qui s'allonge. Voyons un exemple particulier, la polymérisation du styrène en polystyrène (PS).

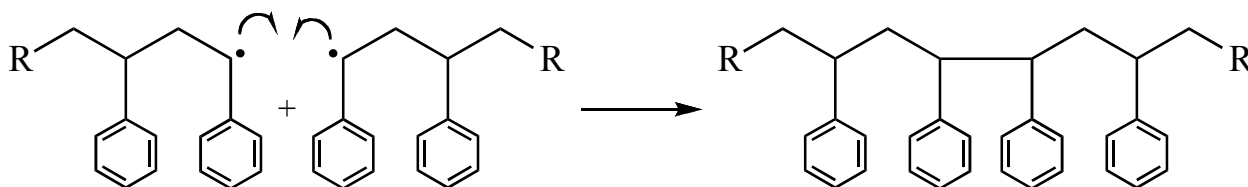
a) Initiation du mécanisme en chaîne



b) Propagation de la chaîne (plusieurs milliers de monomères)

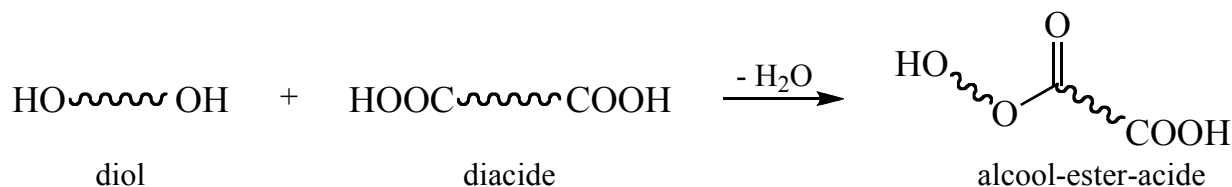


c) Terminaison de la chaîne (une possibilité de terminaison parmi d'autres)



Au contraire de la polyaddition, la *polycondensation* est une véritable réaction chimique entre des molécules qui portent des groupes fonctionnels différents. Elle est souvent accompagnée de l'élimination d'une petite molécule telle que  $\text{H}_2\text{O}$ . Les réactifs étant porteurs de deux ou trois groupes fonctionnels, une réaction de proche en proche édifie progressivement de très longues chaînes, c'est une réaction de *croissance par étapes*. Contrairement à ceux qui sont formés par croissance en chaîne, et qui s'allongent d'une unité à la fois, les polymères formés par

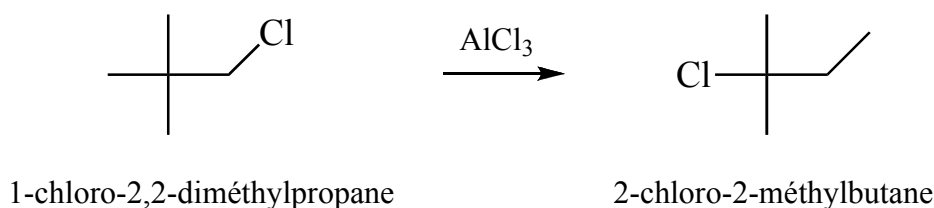
croissance par étapes sont donc obtenus généralement au moyen d'une réaction entre deux monomères, l'un et l'autre au moins bifonctionnels. Voici un exemple particulier : la formation d'un polyester à partir d'un diol et d'un diacide. La première étape donne un ester qui comporte un groupe alcool à une extrémité et un groupe acide à l'autre.



L'étape suivante verra la réaction de l'alcool-ester-acide avec un autre diol, un autre diacide ou avec lui-même, ces trois possibilités donnant lieu à des produits de nature différente.

### e. La réaction de TRANSPOSITION

Lors de ces réactions on peut remarquer qu'un atome, ou un groupe d'atomes, de la molécule migre d'un endroit à l'autre de celle-ci. Ces réactions sont aussi appelées réarrangements. Un exemple typique est le réarrangement dit de « Wagner-Meerwein ».

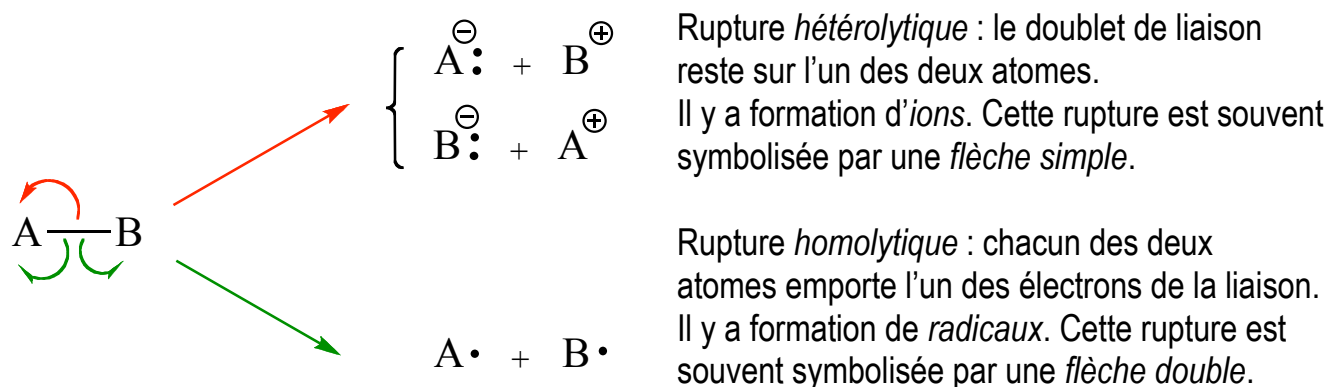


## A.2. Le MÉCANISME RÉACTIONNEL

Le mécanisme d'une réaction peut être défini comme l'ordre et la façon selon lesquels se cassent et se forment les liaisons au cours d'une réaction.

Outre les cinq types de réactions envisagés ci-dessus (qui correspondent bel et bien à des catégories de mécanismes), on peut classer les réactions chimiques selon le mode de rupture des liaisons du substrat. Cette rupture peut s'effectuer de deux façons :

1. **Rupture hétérolytique** à mécanisme **ionique**
2. **Rupture homolytique** à mécanisme **radicalaire**



### A.3. MÉCANISMES HÉTÉROLYTIQUES, RÉACTIONS ELECTROPHILES et NUCLEOPHILES

Si l'on considère le mécanisme proprement dit, on est amené à considérer pour chacune des réactions mentionnées au paragraphe A.1. (réactions de substitution, d'addition, d'élimination et de transposition) deux grandes catégories de mécanismes hétérolytiques :

#### A.3.a. Les RÉACTIONS à MÉCANISME ÉLECTROPHILE

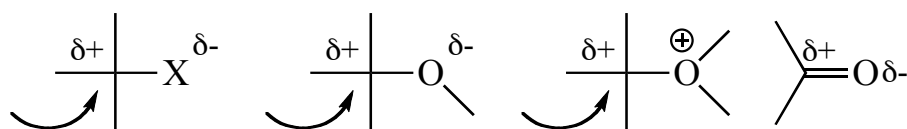
Dans ce type de réactions un substrat riche en électrons, possédant un *site nucléophile*, c'est-à-dire muni d'une paire d'électrons libres et d'une charge négative entière ou partielle, sera attaqué par un réactif déficient en électrons, c'est-à-dire un atome ne possédant pas de couche périphérique saturée en électrons, l'extrémité positive d'un dipôle ou un cation. Le réactif est appelé *réactif électrophile* ou « *électrophile* » et donne son nom au mécanisme. Les réactifs électrophiles sont des *acides de Lewis*.

*Rappel: Un acide de Lewis est une molécule (ou un atome) capable d'accepter un doublet d'électrons.*

#### Réactifs et/ou sites électrophiles

$\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , ...

$>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{R}-\text{COCl}$ , ...



Les flèches représentent l'attaque électronique. Ceci est une convention, même si les électrons appartiennent au substrat, ce sont toujours eux qui attaquent le site ou le réactif électrophile.

#### A.3.b. Les RÉACTIONS à MÉCANISME NUCLÉOPHILE

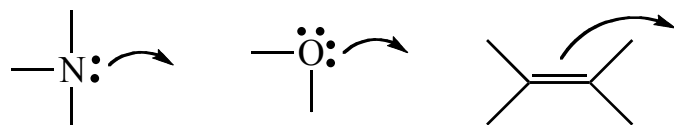
Ceci constitue en quelque sorte le mécanisme inverse de celui exposé sous A.3.a. Dans ce cas, un substrat déficient en électrons, possédant un *site électrophile*, c'est-à-dire un atome ne possédant pas de couche périphérique saturée en électrons, l'extrémité positive d'un dipôle ou un cation sera attaqué par un réactif riche en électrons c'est-à-dire muni d'une paire d'électrons libres et d'une charge négative entière ou partielle. Le réactif est alors nommé *réactif nucléophile* ou simplement « *nucléophile* ». Dans ce cas aussi, c'est le réactif qui donne son nom au mécanisme. Les réactifs nucléophiles sont des *bases de Lewis*.

*Rappel: Une base de Lewis est une molécule (ou un atome) susceptible de donner un doublet d'électrons*

### Réactifs et/ ou sites nucléophiles

H<sub>2</sub>O, H-O<sup>-</sup>, R O<sup>-</sup>, R-OH, R-S<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>, NR<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, LiAlH<sub>4</sub> (→ H<sup>-</sup>)

R-MgX (→ R<sup>-</sup>), R-Li (→ R<sup>-</sup>), N≡C<sup>-</sup>, ...



### Attention !

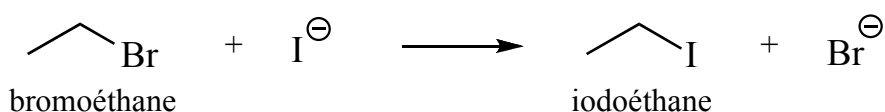
A ce stade, il convient de rappeler la différence entre les acides et bases de Brønstedt -Lowry et ceux de Lewis :

- Pour **Brønstedt et Lowry**, les *acides* sont des substances, telles que HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, susceptibles de *donner un proton* à une base, et les *bases* sont des espèces, telles que OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O, capables d'*accepter un proton*.
- Pour **Lewis**, un *acide* est un composé pouvant *fixer un doublet d'électrons*, alors qu'une *base* est capable d'en *céder un*.

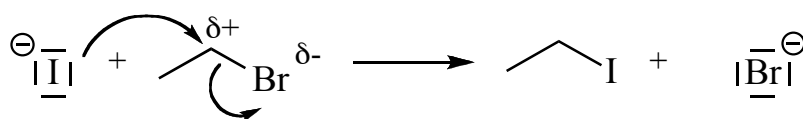
Ainsi, toutes les bases de Lewis pouvant céder un doublet d'électron à un proton sont aussi des bases de Brønstedt. Par contre, la majorité des acides de Lewis ne peuvent pas céder de proton à une base. Il faut donc établir une nette distinction entre acide de Brønstedt et acide de Lewis.

### A.3.c. EXEMPLE de SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

Voici un exemple typique de substitution nucléophile: la réaction entre l'anion iodure et le bromoéthane, autrement dit l'échange d'halogène.



Le mécanisme détaillé de cette réaction est décrit ci-dessous. Rappelons que, par convention, les *flèches « mécanistiques »* sont *courbes* et *pointent dans le sens de l'attaque électronique* !

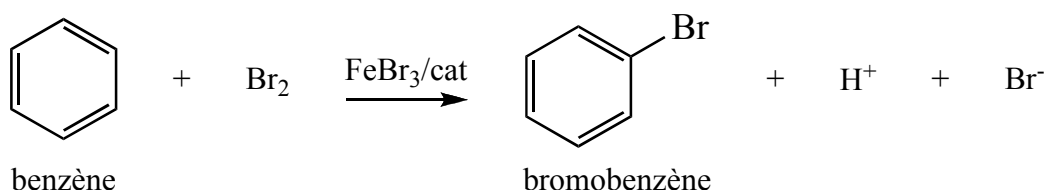


Dans ce mécanisme, on constate que le réactif, l'iodure I<sup>-</sup>, est une base de Lewis, ou un nucléophile. On est donc bien en présence d'une substitution nucléophile. La *force motrice* de

cette réaction réside dans le fait que  $I^-$  est un nucléophile plus fort que  $Br^-$ , autrement dit que  $Br^-$  est plus stable que  $I^-$ . Comme souvent, la réaction procède dans le sens de la formation des produits les plus stables.

### A.3.d. EXEMPLE de SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE

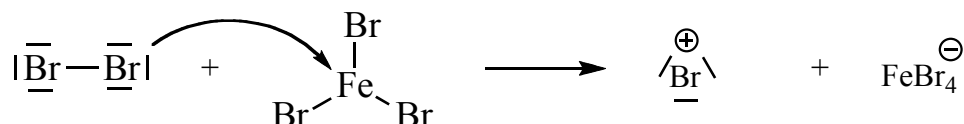
Une des substitutions électrophiles les plus classiques est l'*halogénéation du benzène*.



Cette réaction exige la mise en oeuvre de plusieurs étapes :

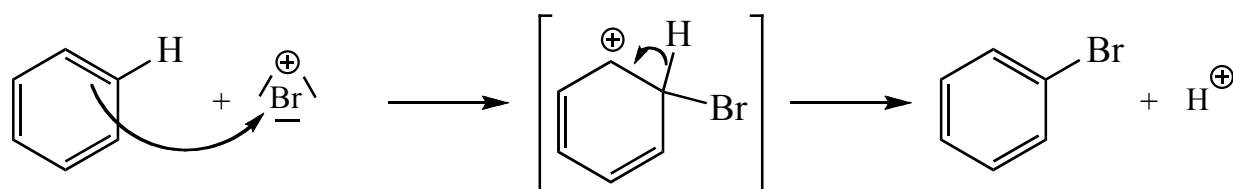
- La rupture de la liaison Br-Br du  $Br_2$  catalysée par le bromure de fer (III)
- La formation d'une liaison C-Br
- La rupture d'une liaison C-H du cycle benzénique
- La régénération – théorique – du catalyseur

#### 1<sup>e</sup> étape : rupture de la liaison Br-Br



Le bromure de fer (III),  $FeBr_3$ , est un acide de Lewis qui accepte un  $Br^-$  avec son doublet d'électrons qui est une base de Lewis. Cela permet la rupture de la liaison Br-Br et la formation du réactif électrophile de la réaction, le cation brome :  $Br^+$ .

#### 2<sup>e</sup> étape : formation de la liaison C-Br et rupture de la liaison C-H



L'ion  $Br^+$ , électrophile, est attaqué par le cycle benzénique riche en électrons, donc nucléophile. Le benzène qui a fourni un doublet d'électrons pour former la liaison C-Br le récupère lors du départ d'un proton  $H^+$ . Le départ de ce proton permet aussi de restaurer l'aromaticité du cycle, donc de le stabiliser.

### 3<sup>e</sup> étape : la régénération – théorique – du catalyseur



Le proton libéré à l'étape précédente va permettre la régénération, du moins en théorie, du FeBr<sub>3</sub>. Le bromure de fer (III) est donc le catalyseur de cette réaction.

## A.4. RÉSUMÉ-CONCLUSION

1. Toutes les réactions comportent **plusieurs étapes successives ou simultanées** ; chacune de ces étapes consiste en la **formation** ou la **rupture** d'une, ou de plusieurs, **liaison(s)**.
2. Dans les cinq réactions fondamentales - substitution, addition, élimination, transposition et polymérisation / polycondensation - les ruptures et les formations de liaisons sont de deux types différents:
  - ruptures **ioniques** ou **hétérolytiques**
  - ruptures **radicalaires** ou **homolytiques**
3. Les réactions hétérolytiques sont classées selon le caractère **nucléophile** ou **électrophile** du réactif.