

MÉCANISMES RÉACTIONNELS ET STRATÉGIES DE SYNTHÈSE

1) Les différentes catégories de réactions chimiques :

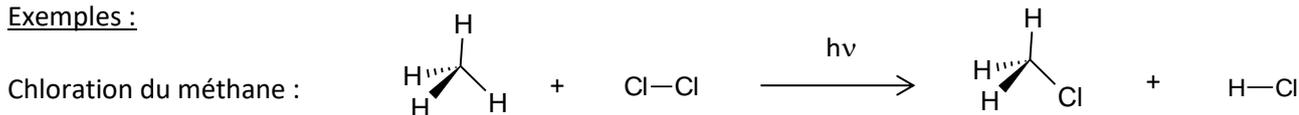
ACTIVITÉ 1

En plus des réactions d'oxydoréduction et réactions acide-base, trois autres catégories de réactions sont utilisées pour synthétiser des molécules organiques :

❖ Les réactions de substitution

Lors d'une **réaction de substitution**, un atome (ou groupe d'atomes) est remplacé par un autre atome (ou groupe).

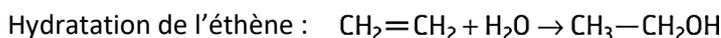
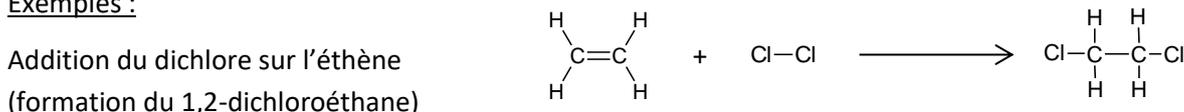
Exemples :



❖ Les réactions d'addition

Lors d'une **réaction d'addition**, deux molécules (dont l'une comporte une liaison multiple) s'associent pour en former une nouvelle.

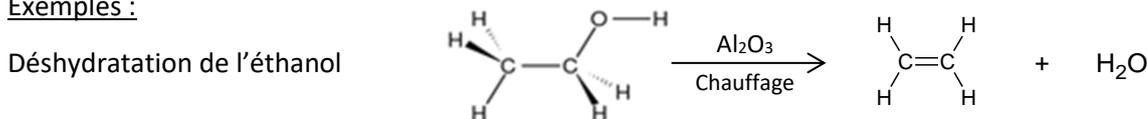
Exemples :



❖ Les réactions d'élimination

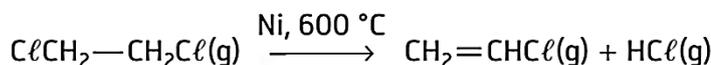
Lors d'une **réaction d'élimination**, une molécule se scinde en deux nouvelles dont l'une comporte une liaison multiple.

Exemples :



Synthèse du chlorure de vinyle :

(monomère utilisé pour la synthèse du PVC)



Equation-type de chacune de ces réactions :

Substitution	Élimination	Addition
$\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$	$\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$	$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$

2) Modélisation microscopique et mécanisme réactionnel :

ACTIVITÉ 1

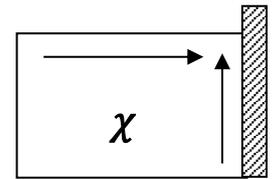
a - Polarité des liaisons :

L'électronégativité d'un atome traduit sa capacité à attirer le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé. On la représente par la lettre χ (Khi).

L'électronégativité est liée à la place des éléments dans la classification périodique :

Elle augmente : - de la gauche vers la droite dans une ligne

- du bas vers le haut dans une même colonne.



Dans une liaison A-B, si l'atome B est plus électronégatif que l'atome A, le doublet liant est plus proche de l'atome B que de l'atome A. L'atome B possède alors une charge partielle négative δ^- et l'atome A une charge partielle positive δ^+ .



La liaison A-B est dite polarisée, la différence d'électronégativité entre les deux atomes est supérieure ou égale à 0,4.

Exemples de liaisons polarisées : $\delta^+C-O\delta^-$ $\delta^-N-H\delta^+$ $\delta^+H-Cl\delta^-$ $\delta^-O-H\delta^+$

b - Sites donneur ou accepteur de doublets électroniques :

Les réactions s'expliquent par des interactions entre des sites donneurs et des sites accepteurs de doublets d'électrons :

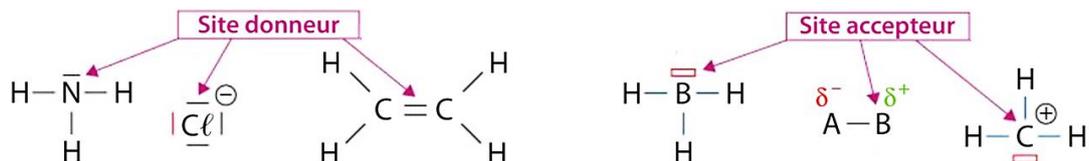
Un **site accepteur** de doublet d'électrons est, suivant les cas :

- un atome présentant un défaut d'électron, c'est-à-dire une charge positive partielle δ^+ ou une charge entière \oplus
- une lacune électronique \square (cas d'un atome entouré de seulement six électrons de valence)

Un **site donneur** de doublet d'électrons est, suivant les cas :

- un atome présentant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge négative partielle δ^- ou une charge entière \ominus
- une liaison double (ou triple)

Exemples :



c - Acte élémentaire et équation-bilan :

Dans la plupart des cas, les réactions chimiques se font en plusieurs étapes appelées « actes élémentaires » :

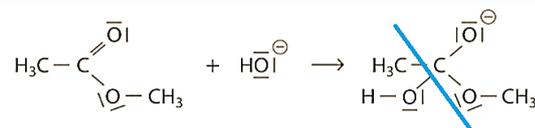
Un acte élémentaire est le résultat d'un choc efficace entre deux espèces chimiques au cours duquel il se forme ou se rompt une ou deux liaisons.

Exemple

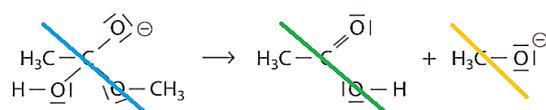
de la

saponification :

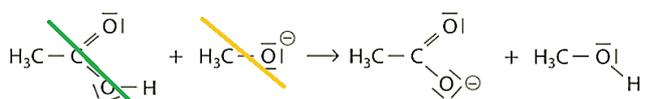
Acte élémentaire 1



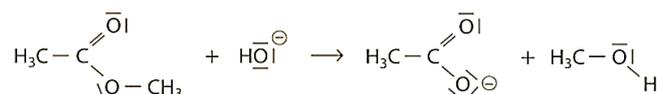
Acte élémentaire 2



Acte élémentaire 3



L'équation-bilan correspond à la somme des actes élémentaires :



Au cours des actes élémentaires, des **intermédiaires réactionnels** se forment et disparaissent lors d'actes suivants (voir exemple de la saponification). Ces espèces chimiques sont très instables et leur durée de vie est très courte.

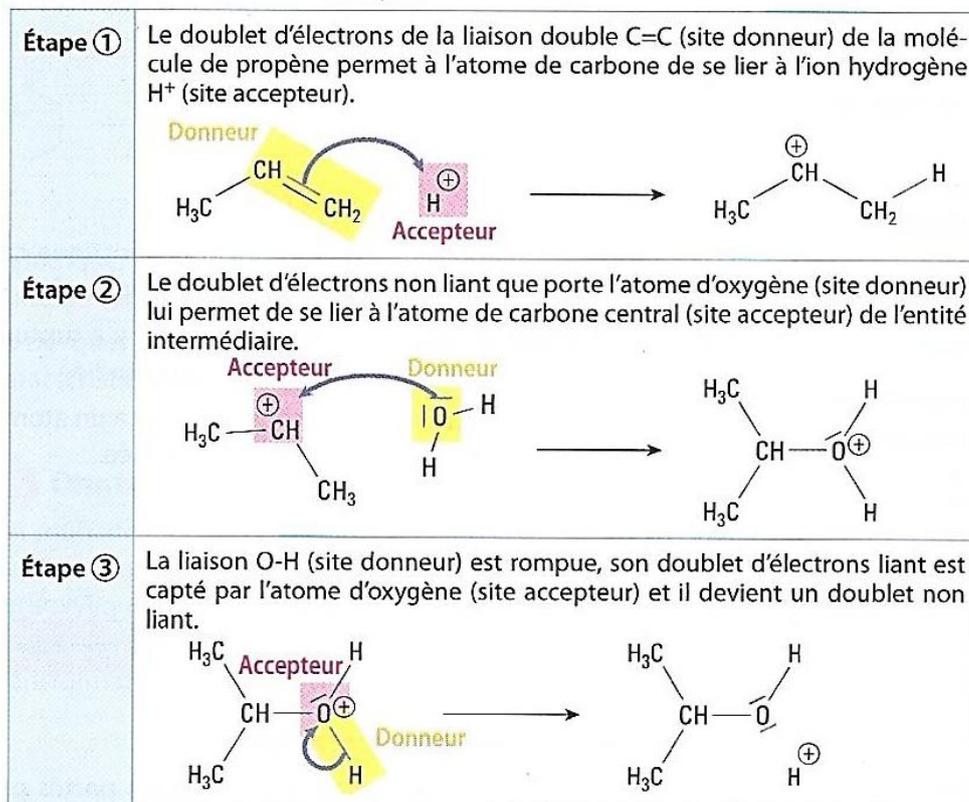
d – Modèle de la flèche courbe :

Lorsque deux espèces instables se rencontrent, une force électrostatique attractive s'exerce entre un site donneur et un site receveur. Un acte élémentaire peut ainsi être expliqué par le transfert d'un doublet d'électrons d'un site donneur vers un site receveur. Ce transfert se représente à l'aide d'une flèche courbe allant du site donneur vers le site accepteur.

Exemple 1 :

Synthèse du propan-2-ol

(voir [animation](#))

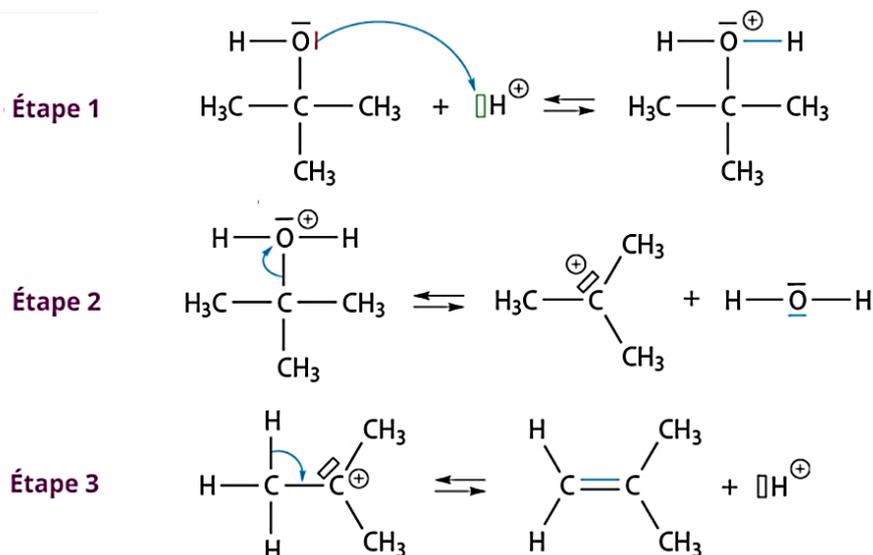


Exemple 2 :

Deshydratation du

2-méthylpropan-2-ol

(réaction d'élimination catalysée par les ions H⁺)

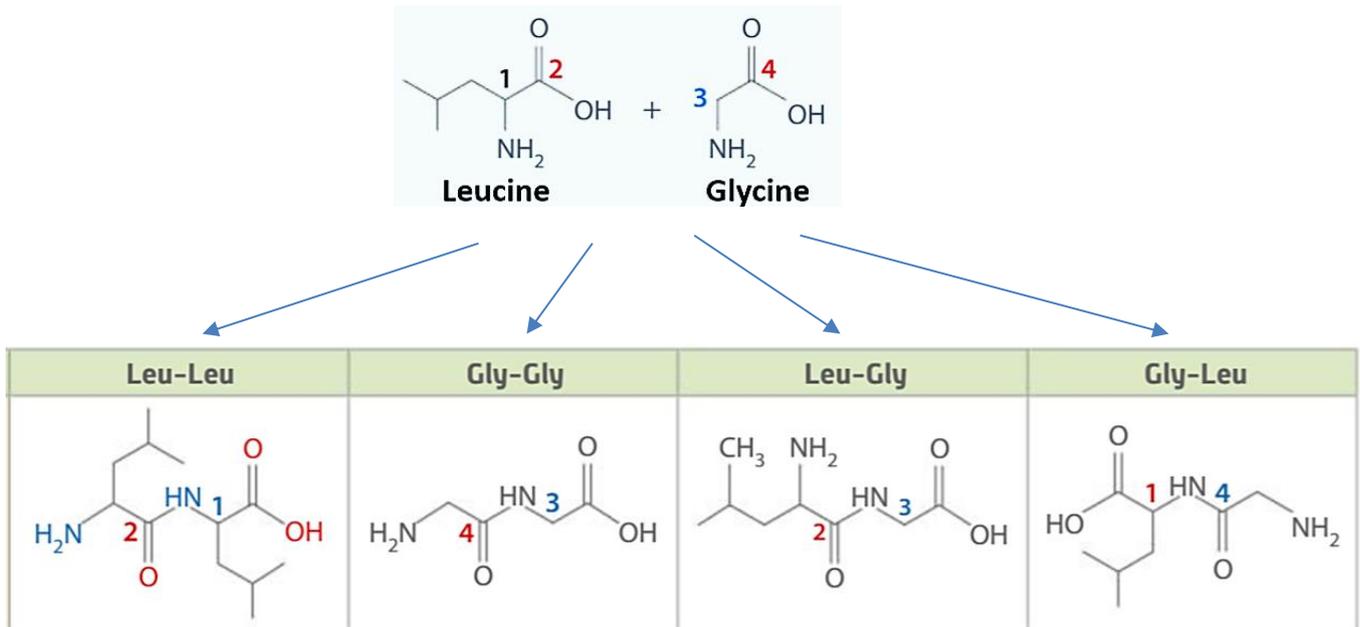


Remarques :

- Lors de la rupture d'une liaison, les électrons de la liaison vont vers l'atome le plus électronégatif (voir étape 3).
- Un catalyseur se distingue d'un intermédiaire réactionnel car il est initialement présent dans le système et qu'il est régénéré au cours du mécanisme. Son ajout modifie le mécanisme réactionnel et le rend plus rapide.

3) Stratégies de synthèse : ACTIVITÉ 2

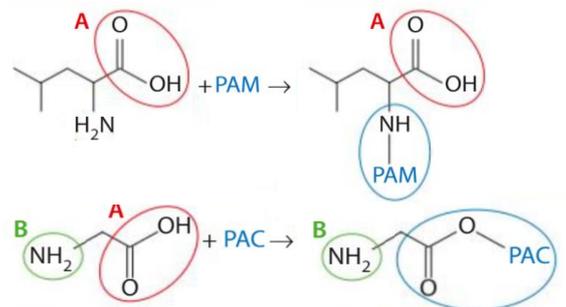
Si une synthèse fait intervenir une molécule polyfonctionnelle (possédant plusieurs groupes caractéristiques), plusieurs réactions sont possibles en fonction du groupe qui réagit. Par exemple, si l'on fait réagir la leucine et la glycine (acides aminés) quatre produits différents peuvent être obtenus :



Si l'on souhaite qu'un seul groupe d'une molécule réagisse, il faut procéder à la protection des autres groupes.

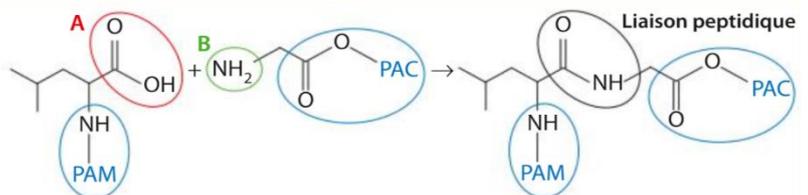
Par exemple, si l'on souhaite que le groupe B de la glycine réagisse avec le groupe A de la leucine, on peut opérer une stratégie de synthèse en trois étapes :

1) Protection des groupes avec un PAM (protecteur d'amine) ou un PAC (protecteur d'acide) :

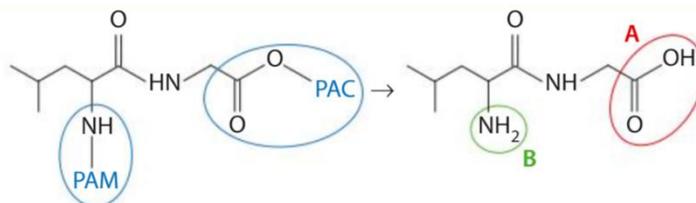


2) Mise en contact des réactifs protégés :

Il se crée un groupe amide (entouré en noir), nommé « **liaison peptidique** ».



3) Déprotection des groupes :



D'autres stratégies de synthèse peuvent être utilisées. Par exemple, l'utilisation des principes de la chimie verte pour une synthèse écoresponsable (voir livre p269)