Les molécules en réaction

1. Réactif et Substrat

Une réaction chimique correspond souvent à l'interaction entre deux molécules A et B

Réactif: qui entre en réaction avec une autre

Substrat: molécule subissant l'attaque

Le réactif possèdera la plus haute énergie. Généralement : Inorganique,

Hétéroatome ou centre chargé électriquement

2. Sites Nucléophiles ou Electrophiles

Deux types de réactifs : ioniques ou radicalaires

Nucléophile / électrophile intervient essentiellement dans les réactions
ioniques et caractérise dans une réaction chimique le caractère Donneur /
Accepteur d'électron. Cette caractéristique est directement liée à la densité électronique présente sur un atome.

Exemples

Electro- et Nucléophilie

De part la polarisation des liaisons il apparaît dans chaque molécule des sites portant un excès de charge électronique : δ ou un défaut de charges électroniques : δ .

Un site (ou une espèce) nucléophile δ - correspond à un site de la molécule chargé négativement ou possédant un doublet d'électrons non liants ou de type π .

Un site électrophile δ^* correspond à un site de la molécule chargé positivement.

Les sites nucléophiles les plus courants sont situés sur les hétéro-atomes : O, N, S car ils possèdent des doublets d'électrons non liants.

Une espèce chargée négativement sera plus nucléophile que son homologue neutre

Plus le doublet d'électron est disponible plus le site est nucléophile : atomes volumineux plus nucléophiles. La nucléophile augmente vers le bas et la gauche de la classification périodique.

Très sensible à l'encombrement. Encombré : moins nucléophile

Un site (ou une espèce) électrophile δ^+ correspond à un site de la molécule possédant une charge partielle ou même formelle positive ou une orbitale vacante.

Les sites électrophiles les plus courants sont situés sur les atomes de carbone liés à des hétéro-atomes ou aux acides de Lewis.

La plupart des réactions font intervenir un site électrophile d'une molécule avec un site nucléophile

Les Réactifs : Acido-Basicité

D'après la structure de Lewis des molécules on observe que certains atomes possèdent des orbitales atomiques vides (v) ou occupées par un doublet d'électrons non liant (n).

Dans le premier cas on parlera d'acide de Lewis.

Dans le second cas de base de Lewis.

Acide de Lewis

Base de Lewis



Si l'acidité au sens de Brönsted est réservée au proton comme acide. Une base de Brönsted correspond à toute espèce capable de fixer un proton. On forme ainsi un couple acido-basique de type AH / At.

Une réaction est alors possible entre une espèce acide A et une espèce basique B. Cette réaction est appelée réaction acido-basique

Lorsqu'on se limite à l'acido-basicité au sens de Brönsted on définit des couples acido-basique du type AH/A- ou BH+ / B. Les réactions sont donc par exemple dans l'eau :

On définit pour chaque couple acido-basique une constante d'équilibre d'acidité par :

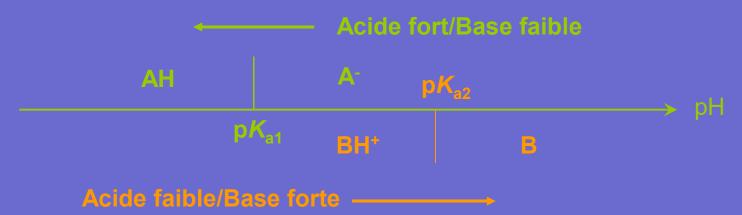
$$K_{a1} = \frac{[A^{-}]_{e} \times [H_{3}O^{+}]_{e}}{[AH]_{e}}$$
 $K_{a2} = \frac{[B]_{e} \times [H_{3}O^{+}]_{e}}{[BH^{+}]_{e}}$

Puis pH = - log ([H₃O⁺]) et
$$pK_a = - log (K_a)$$

La force d'un acide se mesure par son pK_a :

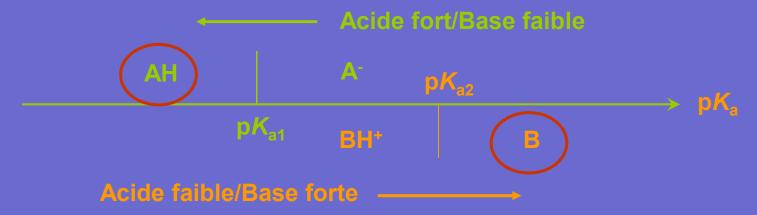
- -Plus le p K_a d'un couple est faible plus l'acide est fort (Base conjuguée faible)
- -Plus le pK_a d'un couple est élevé plus l'acide est faible (Base conjuguée forte)

Diagramme de prédominance des espèces :



Pour comparer la force de l'acidité de plusieurs acides il faut comparer la stabilité de l'espèce chargée. Si c'est l'espèce basique (Acides carboxyliques) plus la base est stable plus son domaine de prédominance est étendu, plus son p K_a est faible et l'acide fort.

La proportion des espèces à l'équilibre dépend de la forces des acides et des bases. Si AH est un acide plus fort que BH⁺ il y a réaction presque totale entre AH et B.



Pour que la base B réagisse de façon significative avec AH il faut donc que

$$pK_{a2} > pK_{a1}$$

Si on a l'inégalité inverse l'équilibre sera très faiblement déplacé.

Toutefois ces réactions sont toujours renversables

$$AH + B \longrightarrow A^- + BH^+ K_r$$

Basicité-Nucléophilie

La nucléophille correspond à la disponibilité de doublets électroniques δ . C'est une grandeur qui est purement cinétique et qui ne dépend donc que de la structure électronique des substrats ou réactifs.

La basicité de Brönsted est par contre une grandeur liée uniquement au pK, d'un couple et donc à un équilibre thermodynamique.

Base Forte Fort nucléophile

Base Forte Faible nucléophile

Polarisation des Liaisons Covalentes

Electronégativité : grandeur qui caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique. χ



Différence d'électronégativité : création de charges partielles δ Et d'un moment dipolaire μ.

Les liaisons entre atomes différents ne sont pas purement covalentes. Il existe un pourcentage ionique I de la liaison. Les électrons ne sont pas situés au centre de la liaison.

$$I = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{th}} X 100$$

Avec
$$\mu_{th}$$
 = e x d

La plupart des liaisons sont donc polarisées.

Ex: Na⁺Cl⁻ ou Bu⁻Li⁺. Liaisons purement ioniques avec les alcalins

L'Effet Inductif

Lorsque deux atomes d'électronégativité différente sont liés dans une molécule, la liaison est qualifiée de polarisée. Il s'en suit un accroissement de la densité électronique à proximité de l'atome le plus électronégatif.

L'effet de polarisation des liaisons σ par des atomes ou groupe d'atomes est appelé effet inductif. Il se propage à travers les liaisons σ mais son intensité diminue très rapidement.

Il peut être:

attracteur : -I
-O-, -N-, -CI, -S-, -N+-, -NO₂

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ C & C \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

$$H = \begin{pmatrix} H & H \\ H \\ H \end{pmatrix}$$

Tous les hétéroatomes : O, N, X ont un effet –I sur C CH₃ aura un effet +I

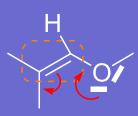
L'Effet Mésomère

L'effet de polarisation des liaisons π par des atomes ou groupe d'atomes est appelé effet mésomère. Il se propage à travers les liaisons π .

Cette polarisation du système π correspond à une délocalisation des électrons dans les orbitales p dans le cas de systèmes alternés.

Il peut être :

Appauvrissement de la double liaison en électrons



Enrichissement de la double liaison en électrons

Les effets mésomères sont toujours plus forts en intensité que les effets inductifs Exception : les dérivés halogénés

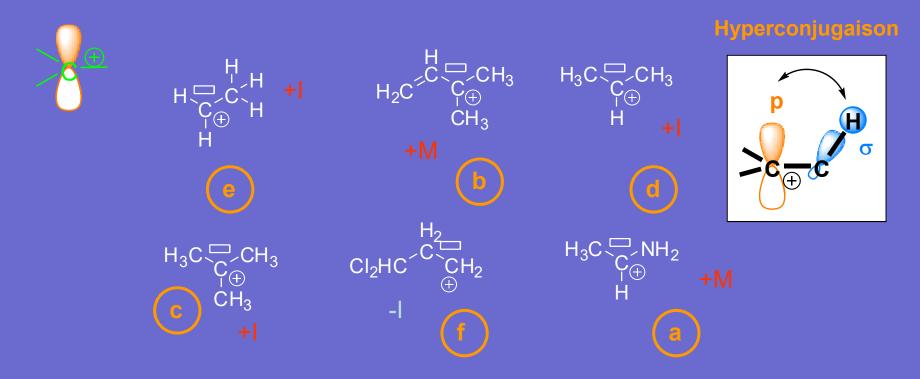
Les Effets I, M et hyperconjugaison

Les carbocations sont des intermédiaires réactionnels très réactifs. La stabilisation de ces intermédiaires permet d'expliquer très souvent les sélectivités des réactions : chimio-, régio-, stéréo-...

Ils sont tous plans car de type VSEPR AX₃ donc hybridé sp². La case vacante correspond à une orbitale p vide. (Pour les carbanions orbitale hybride. Le phénomène d'hyperconjugaison explique également la stabilisation par des

liaisons C-H en position α du carbocation. Interaction à deux électrons : p/ σ .

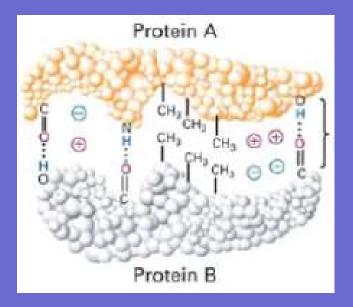
Par stabilité décroissante ?



Les Interactions

Parmi les interactions intermoléculaires :

- interactions électrostatiques,
- interactions d'induction (Van der Waals),
- liaisons hydrogène.



Interactions non covalentes

Interactions Electrostatiques

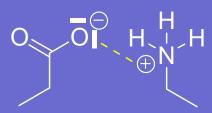
L'interaction charge-charge est liée à l'énergie électrostatique :

$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon d}$$

ε : constante diélectrique du solvant

d : distance entre les charges

Exemple:



Distance: 0,25 nm

Energie: 550 kJ.mol⁻¹ dans vide

L'eau a une constante ε très élevée donc E diminue : à 0,5 nm elle n'est plus que de 4 kJ.mol⁻¹ dans l'eau (environ égale à l'agitation thermique à 300 K).

Pour une macromolécule biologique (protéine), cette interaction à la périphérie est bien plus faible que dans une partie protégée de l'eau (lysine-aspartate : 230 kJ.mol⁻¹).

Interactions Electrostatiques

L'interaction charge-dipôle est liée à l'énergie électrostatique :

Le long des liaisons polarisées les molécules possèdent des moments dipolaires qui interagissent avec les charges, mais avec une énergie plus faible que l'interaction charge-charge.

Dans les macromolécules biologiques, les dipôles ne sont en général pas libres de tourner pour des raisons structurales et l'énergie d'interaction n'est importante que dans la partie hydrophobe de la molécule.

O O H
$$\mu$$
 Distance 0,3 nm, E = 20 kJ.mol⁻¹

L'énergie d'interaction dipôle-dipôle est encore plus faible et par exemple dans une protéine globulaire entre une amine et une amid l'interaction est évaluée à environ 10 kJ.mol⁻¹.

Interactions d'Induction

Ces interactions résultent de la déformation du nuage électronique des molécules sous l'influence d'un champ électrique extérieur créé par une charge ou un dipôle voisin. Il en résulte un moment dipolaire induit.

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \times E$$
 α : polarisabilité de la molécule

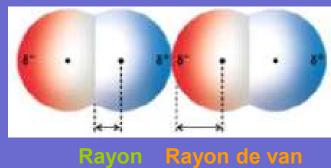
Il y aura de nouveau interaction entre ce dipôle induit et les charges et les dipôles permanents.

Energie plus faibles que les précédentes (2 kJ.mol⁻¹).

Plus les atomes seront volumineux plus ils seront polarisables.

Toutes ces interactions sont appelées interaction de van der Waals

 $E = a / d^6$. Elles diminuent donc très rapidement avec la distance



Liaisons Hydrogène

Lorsque l'hydrogène est lié à un hétéroatome comme O, N, F... la liaison est fortement polarisée et il en résulte de fortes interactions de type dipôle-dipôle avec les autres centres dipolaires. C'est ce qu'on appelle la liaison hydrogène

Donneur
$$X \xrightarrow{\delta^+} Y$$
 Accepteur δ^-

Les liaisons hydrogènes se rencontrent entre des molécules de corps purs (eau, alcools, amines...), dans des mélanges (solvant-soluté) ou encore au sein même des molécules soit sous formes de liaisons intramoléculaires (carbonyles-amides)

Ordrede grandeur : E = 15 kJ.mol⁻¹

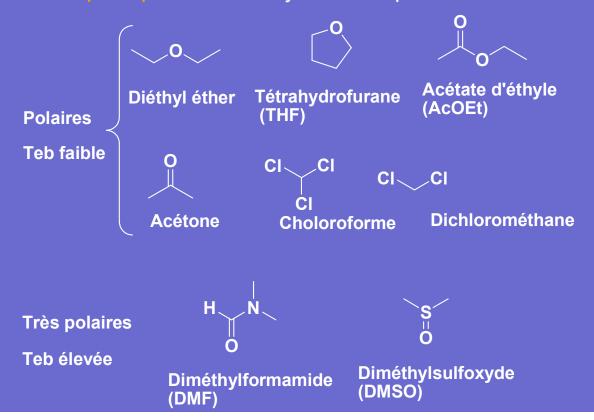
Omniprésence de ces forces : ex de l'eau qui bout à 100 °C et plus dense à l'état solide.

Dimérisation des acides carboxyliques :

Les Solvants

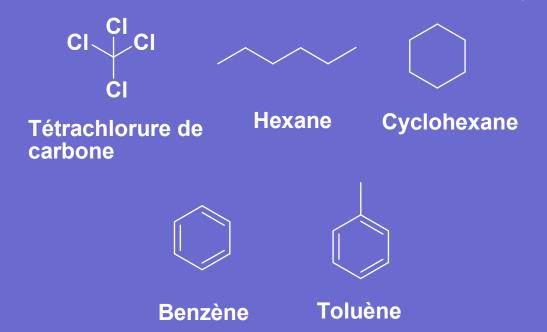
Pour faciliter les réactions chimiques on utilise des solvants. Les solvants sont répartis en 3 catégories en fonction de la nature des interactions qu'ils peuvent donner avec le soluté :

- Solvants protiques : ils sont donneurs de liaisons hydrogène H₂O, CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃CO₂H
- Solvants polaires aprotiques : ils sont juste accepteurs de liaisons hydrogène



Les Solvants

- Solvants apolaires : pas de moments dipolaires permanents (ou très faible)



Le choix du solvant pour une réaction dépend de la nature du soluté. La miscibilité des solutés dans les solvants va dépendre des interactions :

- Composé polaire : solvant polaire (protique ou non), si ionique plutôt protique
- Composé peu polaire : solvant apolaire ou peu polaire

Chimio-, régio-, stéréosélectivité

On dit d'une réaction qu'elle est chimiosélective lorsque le réactif transforme majoritairement une fonction de la molécule.

Une réaction sera dite régiosélective si elle conduit à des isomères de position dans des proportions différentes.

Une réaction sera dite stéréosélective si elle conduit à des stéréo-isomères dans des proportions différentes.

La plupart des sélectivités seront observées sous contrôle cinétique et en utilisant le postulat de Hammond pour justifier du niveau énergétique plus bas d'un chemin réactionnel.

Classification des Réactions

1. Réactions acido-basiques : formation d'une liaison σ

$$-XI + []Y \longrightarrow -X-Y \ominus$$

Si Y = H⁺ il s'agit d'une réaction acido-basique au sens de Brönsted Sinon il s'agit d'une réaction acido-basique au sens de Lewis

2. Réactions de substitution : une liaison σ est remplacée par une autre liaison σ

$$-c/x + y \longrightarrow -c/y + x$$

3. Réactions d'addition : une liaison π est rompue, deux liaisons σ formées

$$c=c$$
 + A-B \longrightarrow $c-c$

Classification des Réactions

4. Réactions d'éliminations : formation d'une liaison π

$$C-C$$
 $C=C$ + $A-B$

5. Réactions de transpositions : pas de changement dans les liaisons. Déplacement d'atomes

$$C = C \qquad \qquad C - C \qquad \qquad X$$

Exemple: prototropie (tautomérie céto-énolique)

6. Réactions d'oxydo-réduction : font appel à deux couples oxydo-réducteur

Plus un atome est lié à des oxygènes plus il est oxydé Plus il est lié à des hydrogènes plus il est réduit

Aspects cinétiques et thermodynamiques

Le choc entre molécules ou une grande instabilité peut conduire à un réarrangement des électrons de valence : c'est ce qu'on appelle la réaction chimique.

$$v_AA + v_BB = v_CC + v_DD$$

A et B sont les réactifs (ou substrats). C et D sont les produits et ν_{χ} les coefficients stoechiométriques, positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs

Ce processus est globalement régi par deux domaines fondamentaux :

- La thermodynamique chimique qui traite des changements d'énergie et d'entropie lors de la réaction chimique
- La cinétique chimique qui concerne la vitesse de la réaction pour conduire aux produits

Aspects Thermodynamiques

La plupart des réactions sont des transformations thermodynamiques renversables et si on attend suffisamment longtemps on atteint un état d'équilibre ou les concentrations des espèces sont reliées par la constante thermodynamique d'équilibre K:

$$2A + B = C + 3D$$

$$K = \frac{[C]_e \times [D]_e^3}{[A]_e^2 \times [B]_e}$$

Si un produit ou un réactif est progressivement éliminé du milieu réactionnel la réaction peut être totalement déplacée : cas des gaz en milieu ouvert ou des solides insolubles.

Aspects Thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique cet équilibre est caractérisé par la variation de l'enthalpie libre standard ou enthalpie de Gibbs pour cette réaction :

$$\Delta_R G^\circ = -R \times T \times Ln(K)$$

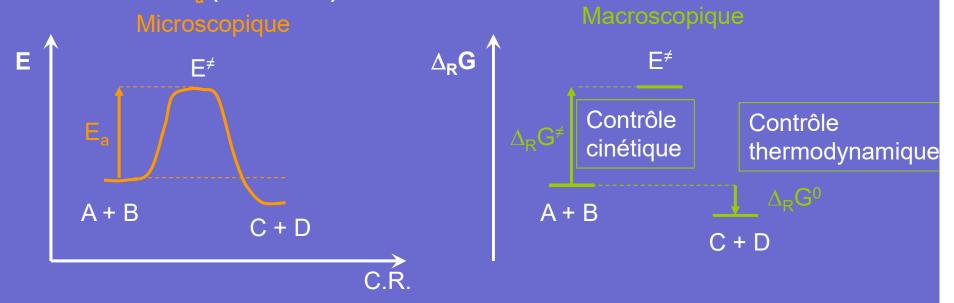
Plus K est élevé plus $\Delta_R G^\circ$ est négatif

D'après la loi $\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ - T \times \Delta_R S^\circ$ il faut prendre en compte le facteur énergétique (forces de liaisons) mais aussi entropique (désordre)

Aspects Cinétiques

Toutefois des réactions nettement favorisées d'un point de vue thermodynamique vers la formation des produits sont très lentes et la composition du milieu n'évolue presque pas dans le temps. Il faut donc prendre en compte la cinétique de la réaction qui se traduit par l'existence d'une barrière à franchir pour passer aux produits.

On appelle cette barrière l'état de transition E^{*}. Il n'est n'y isolable ni caractérisable car trop haut en énergie. La barrière d'énergie microscopique associée vaut E_a (activation)



L'énergie nécessaire pour franchir ce col est apportée par l'agitation thermique et les collisions.

Aspects Cinétiques

Si on reprend les lois cinétiques classiques :

Pour la réaction : A + B = C + D

On a
$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}$$
 par définition

Expérimentalement on observe $y = k \times [A] \times [B]$ pour un acte élémentaire.

k est appelée constante de vitesse de la réaction et peut être déduite de l'expérience.

Cette constante ne dépend que de la température suivant la loi d'Arrhénius :

$$k = A \times e^{\frac{-Ea}{R \times T}}$$

Plus E_a est élevé plus la constante de vitesse est faible. Plus la température est élevée plus la vitesse est élevée

Mécanismes des Réactions

L'écriture du bilan d'une réaction ne renseigne pas sur les différentes étapes qui ont pu avoir lieu pour transformer les réactifs en produits.

Il peut y avoir plusieurs actes élémentaires dans la réaction.

L'étude du mécanisme d'une réaction devra s'effectuer ainsi :

- Écrire les différents actes élémentaires de la réaction. Si plus d'un acte on aura apparition d'intermédiaires réactionnels plus ou moins stables
- A chaque acte élémentaire détailler le déplacement d'électrons de valence qui a eu lieu
- Détailler éventuellement la thermodynamique et la cinétique de la réaction en recherchant par exemple l'étape cinétiquement déterminante : k le plus faible.

Mécanismes des Réactions

Il existe deux types bien distincts de mécanismes suivant les intermédiaires mis en jeu :

- Mécanisme homolytique : passage par des espèces radicalaires

$$A \longrightarrow A + B$$

- Mécanisme hétérolytique : passage par des intermédiaires ioniques

$$A \longrightarrow []A^{+} + IB^{-}$$

On détaillera ici essentiellement des réactions hétérolytiques

2.2 Mécanismes des Réactions

Une flèche courbée représente le déplacement d'un doublet d'électrons. En aucun cas dans un chemin réactionnel on peut trouver plus de 8 électrons autour des atomes B, C, N, O, F car ils font partie de la seconde période et n'ont donc pas d'orbitales d à proximité.

Mécanismes des Réactions : Exemple

On observe la réaction chimique d'équation-bilan (Substitution) :

Question : étude du mécanisme

Combien d'actes élémentaires ?

On observe une loi cinétique globale du premier ordre $v = k \times [(CH_3)_3]$ On suppose donc le mécanisme suivant en deux étapes :

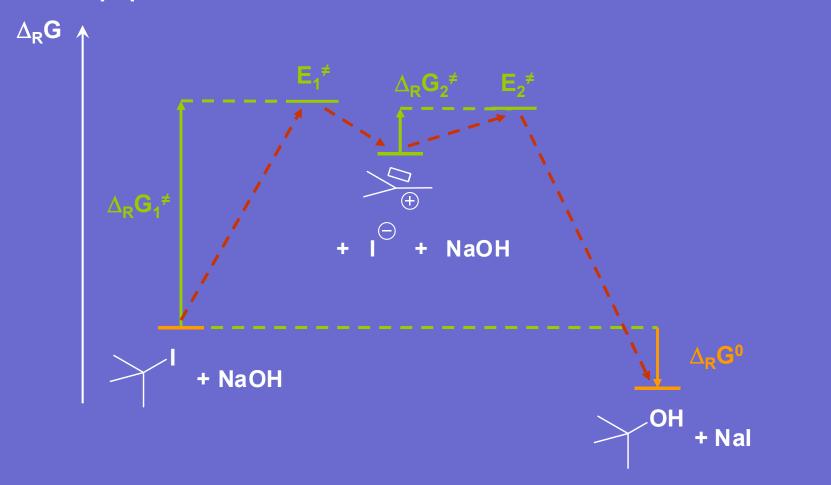
Etape 1: formation d'un carbocation intermédiaire réactionnel

Cette étape possède un k₁ très faible donc étape cinétiquement déterminante Etape 2 : puisque NaOH est purement ionique, avec k₂ élevé

$$+HO^{\bigcirc}$$
 k_2 \downarrow OH k_2

Mécanismes des Réactions : Exemple

En sachant qu'un carbocation est très instable (haut en énergie) et que d'un point de vue énergétique la liaison C-O est plus forte que la liaison C-I on peut tracer le diagramme énergétique suivant d'un point de vue macroscopique



Postulat de Hammond

La connaissance des niveaux énergétiques des Intermédiaires Réactionnels, réactifs et produits ne pose pas de problème. Thermodynamique connue.

Toutefois la connaissance du niveau énergétique des états de transition est indispensable pour connaître la cinétique de la réaction. Ces états ne pouvant être isolés on ne peut définir leur structure et donc classer leur stabilité. Hammond a postulé que la structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus proche en énergie.

Dans le cas de la présence de carbocations la structure des états de transition se rapprochera donc de celle du carbocation qui est le plus haut en énergie.

S'il n'existe pas d'intermédiaires réactionnels dans la réaction, la structure se rapprochera des réactifs pour une réaction exothermique et des produits pour une réaction endothermique.

Postulat de Hammond : Exemple

On observe la réaction d'équation-bilan ci-dessous (Addition) :

La réaction forme deux isomères de position en proportion distincte, elle est donc régiosélective.

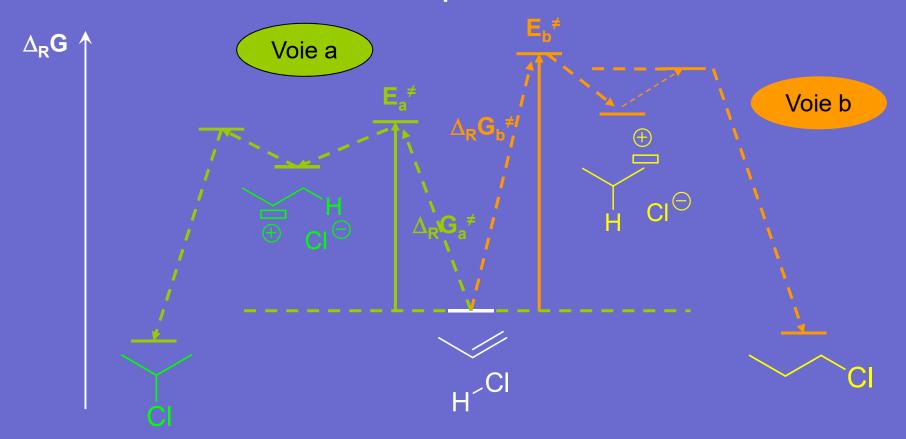
Le mécanisme envisagé s'effectue en deux étapes :

Etape 1 : formation d'un carbocation, intermédiaire réactionnel (lente)

Etape 2: réactions acide-base

Postulat de Hammond : Exemple

D'un point de vue thermodynamique les deux produits possèdent les mêmes liaisons donc environ les mêmes énergies. Pas de distinction possible. La réaction est donc sous contrôle cinétique : niveau des états de transition.



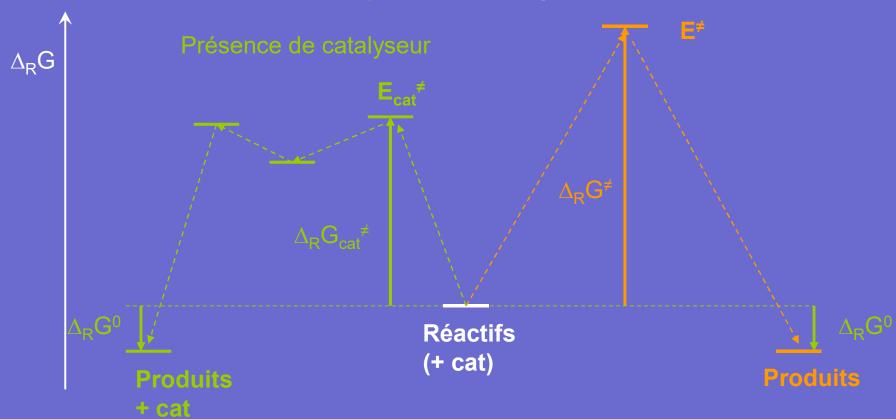
Stabilité du carbocation issu de la voie a supérieure à celui issu de la voie b donc cinétique plus rapide vers l'halogène secondaire

Catalyse d'un Réaction

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction et qui se retrouve intact à la fin de la réaction.

Une réaction sera dite catalysée s'il y a augmentation de la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme.

Les réactifs utilisent alors un autre chemin réactionnel où les états de transition sont plus bas en énergie. La thermodynamique n'est pas affectée.



Catalyse d'un Réaction : Exemples

Il existe deux catégories de catalyse suivant la nature du catalyseur :

- -La catalyse homogène ou le catalyseur est soluble dans le solvant de la réaction
- -La catalyse hétérogène ou il n'est pas soluble

Exemple de catalyse homogène : hydrolyse des amides (Addition/élimination)

Exemple de catalyse hétérogène : hydrogénation des alcènes (Addition)