

Réactions en chimie organique



Réaction : processus suivant lequel des espèces chimiques se transforment en d'autres espèces chimiques par suite d'un réarrangement des atomes



1

Généralités sur les réactions chimiques

Réactions chimiques

□ Réaction

- Coupure et/ou formation de liaisons
- Principe simple : stabilité
 - tout effet qui diminue charge sur un atome → stabilise cette forme

□ Points de vue

- Aspect statique : réactifs, produits, stœchiométrie
- Aspect mécanistique : étapes intermédiaires, mécanisme réactionnel, modifications moléculaires
- Aspect thermodynamique : échanges d'énergie, spontanéité ou non d'une réaction
- Aspect cinétique : vitesse, durée de la réaction

Aspect statique

□ Réaction chimique

- = transformation de réactifs en produits
- équation chimique établit les rapports qualitatifs et quantitatifs associés à la transformation



réactifs

produits

□ Stoechiométrie et bilan de masse

- Aucun atome n'apparaît ou ne disparaît spontanément lors d'une réaction chimique.

Nbre d'atomes de chaque
type des réactifs

=

Nbre d'atomes de chaque
type des produits

- équation chimique doit refléter un bilan de masse exact obtenu en ajustant les coefficients stœchiométriques a , b , c et d . → équation équilibrée

Aspect mécanistique

□ Coupure ou rupture de liaisons

Liaison A – B

2 possibilités

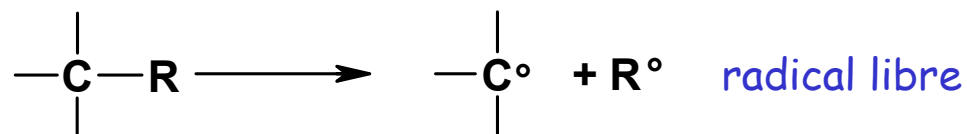
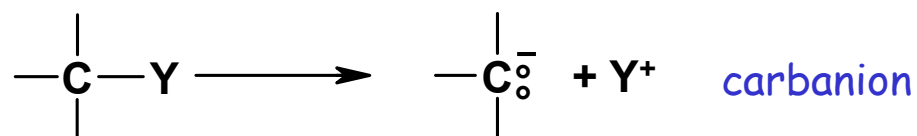
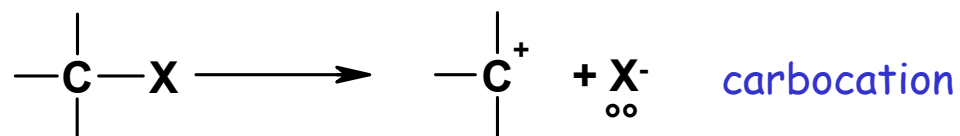
- Hétérolytique : le doublet passe totalement sur un des atomes → ions



- Homolytique : partage du doublet entre les deux atomes → radicaux libres



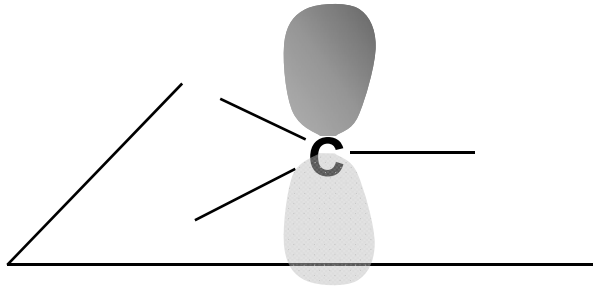
Application au carbone



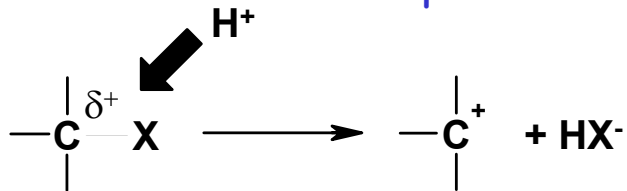
suite

□ Carbocation

- déficit de 2 électrons
- 3 liaisons dans un plan p pure libre (vacante)



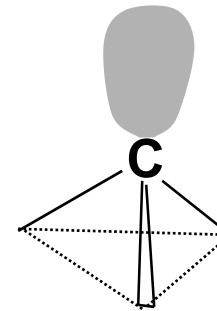
- formation sous effet de réactifs électrophiles



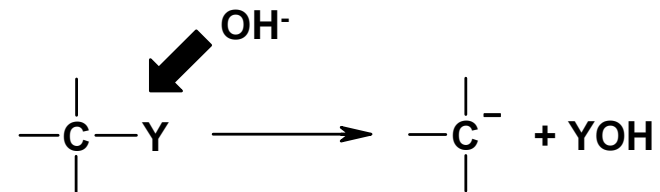
- réagit avec les espèces nucléophiles

□ Carbanion

- excès d'électrons
- forme pyramidale



- formation sous effet de réactifs nucléophiles



- réagit avec les espèces électrophiles

suite

□ Formation de liaisons

Sens inverse à partir des espèces nucléophiles ou électrophiles

Nucléophiles

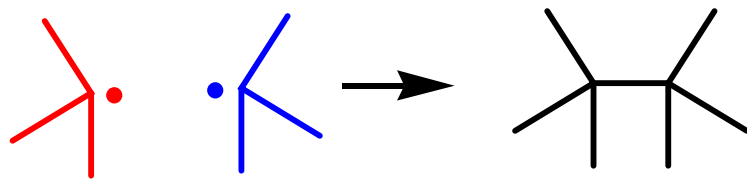
- Composés plutôt négatifs
 - Charge - prédomine
 - Possèdent doublets libres électrons π
 - Coté - d'un dipôle
- Exemples : OH^- , $-\text{S}-$, $\text{C} - \text{O}^-$

Electrophiles

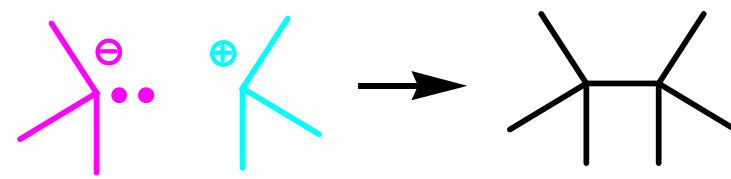
- Composés plutôt positifs
 - Déficitaires en électrons
 - Charge + prédomine
 - Coté + d'un dipôle
- Exemples : H^+

- 2 possibilités de formation

Combinaison homogène



Combinaison hétérogène



suite

□ Types de réaction

1 molécule substrat sur laquelle va se faire la transformation

1 molécule réactif qui va attaquer le substrat,

provoque la réaction

détermine le type de réaction, nucléophile ou électrophile



substrat

réactif

produits

- 4 types fondamentaux

Substitution	Elimination - Addition	Transposition
$\text{A-B} + \text{C} \rightarrow \text{A-C} + \text{B}$	$\text{A-B-C-D} \xrightarrow{\text{élimination}} \text{B=C} + \text{A-D}$ $\xleftarrow{\text{addition}}$	$\text{A-B-C} \rightarrow \text{B-C-A}$

- types particuliers : condensation - cyclisation
oxydo-réduction

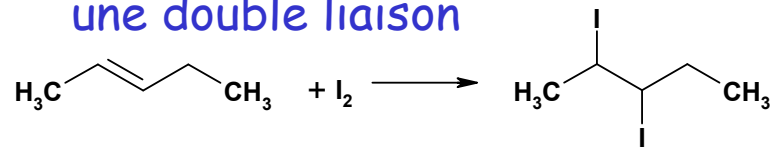
suite

□ Addition



sur double ou triple liaison
(carbone-carbone ou carbone-hétéroatome)

Exemple : addition d'halogène sur
une double liaison

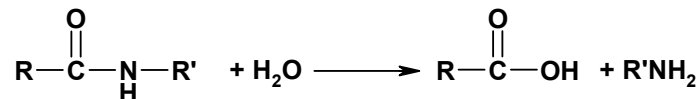


□ Substitution



correspond à un remplacement
(mécanisme nucléophile ou électrophile)

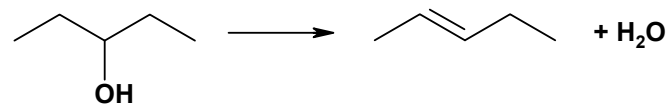
Exemple : hydrolyse des esters
ou des amides



□ Elimination



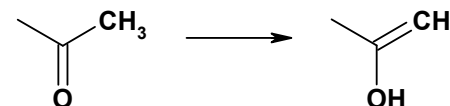
Création d'une liaison multiple
Exemple : déshydratation d'un
alcool



□ Transposition



Déplacement d'atomes
Exemple : équilibre céto-énolique



suite

□ Condensation - cyclisation

(application à la biochimie)



Mécanisme de substitution qui fait apparaître eau comme un des produits

→ Enchaînements de molécules formant des polymères

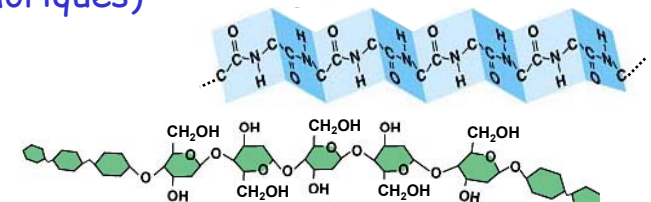
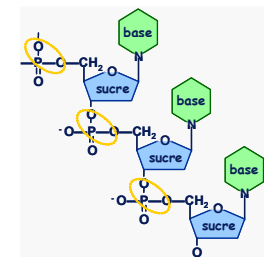
- Liaisons esters : acides nucléiques (diester phosphoriques)
- Liaisons amides : peptides (amides d'acides aminés)
- Liaisons acétals : polysides (acétals entre oses)

→ Cyclisation de molécules

- Liaisons esters = esters internes ou lactones (dérivés de oses : gluconolactone)
- Liaisons amides = peptides cycliques et dérivés d'acides aminés (pyrogly)

cas particulier d'une réaction d'addition

- Liaisons hémi-acétals = forme cyclique des oses (glucopyrannose)



suite

□ Oxydation et réduction

Oxydation

Si le nombre d'oxydation d'un atome augmente :

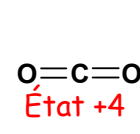
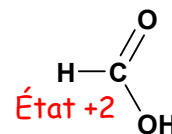
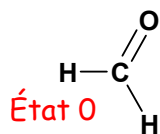
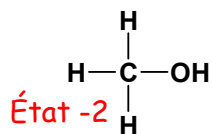
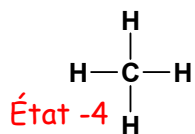
- cet élément est oxydé
- la réaction est une oxydation
- elle nécessite un oxydant
- l'élément joue rôle de réducteur

Réduction

Si le nombre d'oxydation d'un atome diminue :

- cet élément est réduit
- la réaction est une réduction
- elle nécessite un réducteur
- l'élément joue rôle d'oxydant

- Sont toujours couplées : oxydo-réduction
- Calcul du nombre d'oxydation du carbone
 - -1 pour liaison C - H
 - 0 pour liaison C - C
 - +1 pour liaison C - X (X = O, N, Cl...)

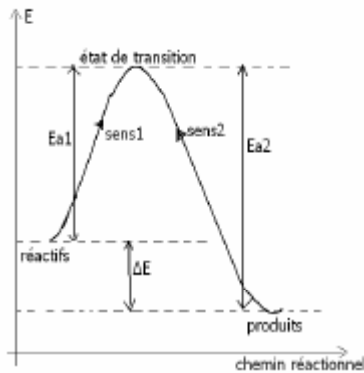


N.O.	1	2	3	4
-4	CH ₄			
-3	RCH ₃			
-2	CH ₃ OH	R ₂ CH ₂		
-1	RCH ₂ OH		R ₃ CH	
0	CH ₂ O	R ₂ CHOH		R ₄ C
+1	RCHO		R ₃ COH	
+2	HCOOH	R ₂ CO		
+3	RCOOH			
+4	CO ₂			

OXYDATION CROISSANTE

Aspects énergétiques

- Energie de réaction : énergie échangée au cours d'une réaction
 - différence entre état énergétique des réactifs et des produits



· Réaction spontanée si le niveau énergétique de l'état final est inférieur (énergie cédée à l'extérieur)

- Energie d'activation

- barrière énergétique que la réaction doit franchir pour qu'ensuite elle puisse se dérouler
- correspond au passage par un état de transition
- la présence d'un catalyseur diminue l'énergie d'activation

2

Description des diverses fonctions

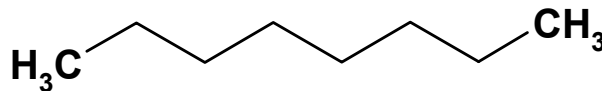
Hydrocarbures

Uniquement des liaisons C – C ou C – H

Possibilités de :

- chaînes linéaires (ramifiées ou non) ou de cycles
- insaturations (double ou triple liaison)

□ Alcanes

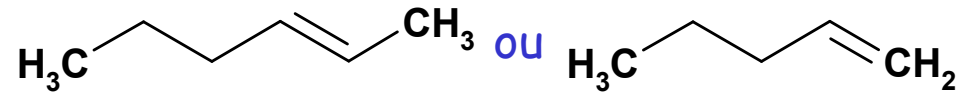


- Définition : hydrocarbures renfermant uniquement des carbones sp³
- Réactivité
 - uniquement des liaisons σ fortes
 - pas de différence significative d'électronégativité entre C et H \rightarrow très peu polaires et peu polarisables

composés peu réactifs et stables (conditions drastiques, réagissent par coupure homolytique)

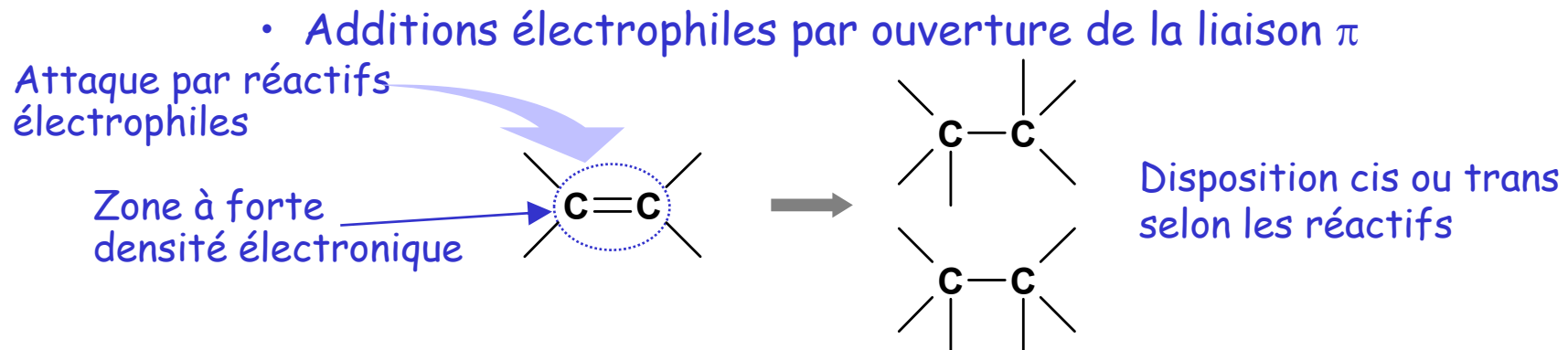
- Propriétés
 - composés non polaires à comportement hydrophobe

suite

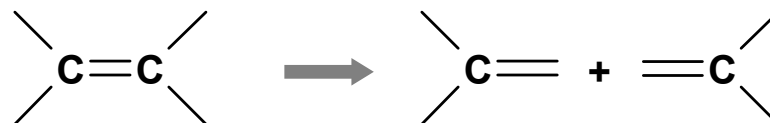


□ Alcènes de type monoène

- Définition : hydrocarbures caractérisés par la présence d'une seule double liaison $C = C$
- Réactivité : double liaison (liaison π) = site réactif en raison de
 - plus faible énergie de la liaison $\pi \rightarrow$ plus facile à rompre
 - densité électronique importante
- Potentialités réactives



- Coupure entre les deux carbones sp^2



suite

- Réactions envisageables

• Addition

- Eau : → alcool

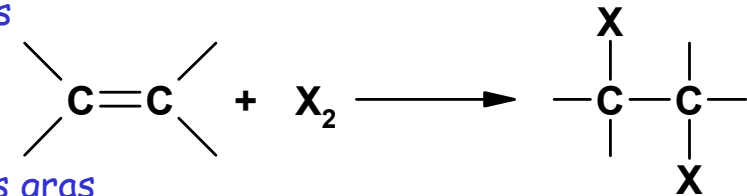
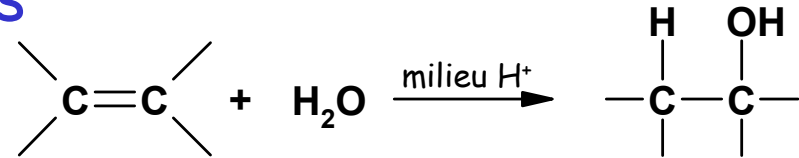
addition des éléments de la molécule d'eau (H ; OH)

réaction importante dans le métabolisme des acides gras

- Halogènes : → halogénoalcane

halogène X₂ sous forme diatomique

réaction utilisée pour la mesure l'indice d'iode des acides gras



• Réduction

- correspond à addition d'H₂ : → alcane

• Oxydation

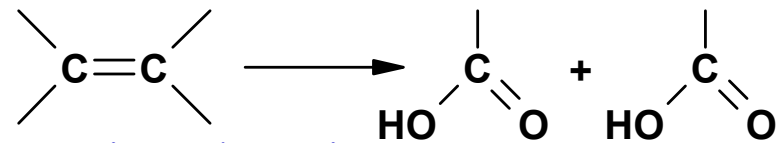
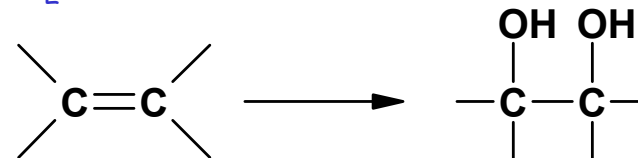
- Douce : → dialcool

conduit à un diol *cis*

- Forte : coupure

conduit à acide carboxylique (éventuellement cétone)

à l'origine de la dommages membranaires par oxydation par les radicaux libres



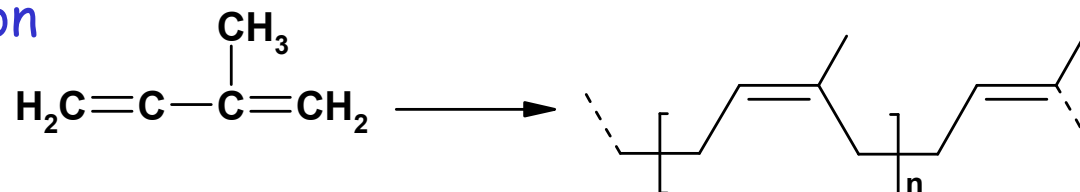
• Polymérisation

Éthylène → polyéthylène

Isoprène → polyisoprène

caoutchouc

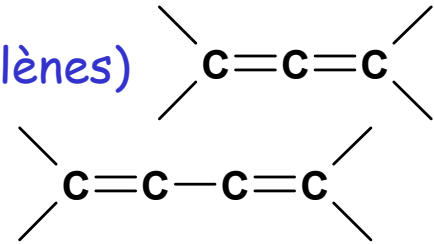
certaines composés lipidiques



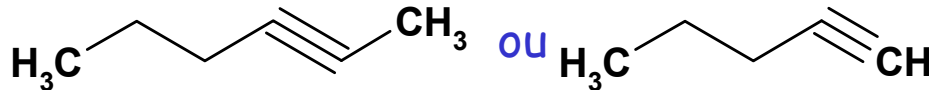
suite

□ Alcènes de type polyène

- Définition : hydrocarbures caractérisés par la présence d'au moins 2 doubles liaisons $C = C$
- Possibilités :
 - doubles liaisons cumulées (allènes)
 - doubles liaisons conjuguées
 - autres composés
- Potentialités réactives
 - addition électrophiles plus faciles (nuage π délocalisé)



□ Alcyne



- Définition : hydrocarbures caractérisés par la présence d'une triple liaisons $C \equiv C$
- Possibilités :
 - milieu ou bout de chaîne
- Potentialités réactives
 - analogue à double liaison \rightarrow mêmes potentialités : addition et coupure
 - composés monosubstitués : hydrogène terminal relativement mobile, d'où un caractère réactionnel acide

suite

□ Composés importants

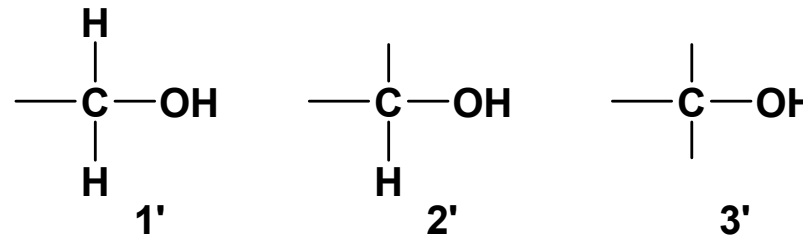
- Dérivés éthyléniques
 - Acides gras insaturés
 - Isoprénoïdes

Groupe fonctionnel hydroxyle

□ Fonction alcool

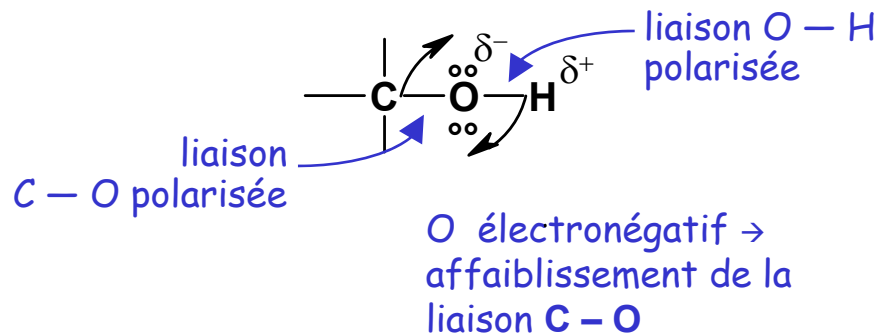
- Définition : composés dans lesquels un groupe hydroxyle est lié à un carbone sp^3
- Possibilités selon le degré de substitution du carbone portant l'hydroxyle

- Alcool primaire
- Alcool secondaire
- Alcool tertiaire



- Réactivité

- Caractéristiques



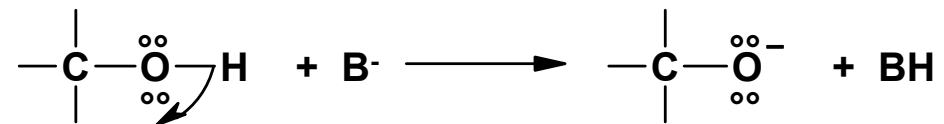
- OH → caractère polaire : miscibilité ou solubilité dans l'eau (solubilité dans l'eau diminue avec allongement de la chaîne)
- OH → interactions hydrogène d'où températures d'ébullition élevées

suite

- Potentialités réactives

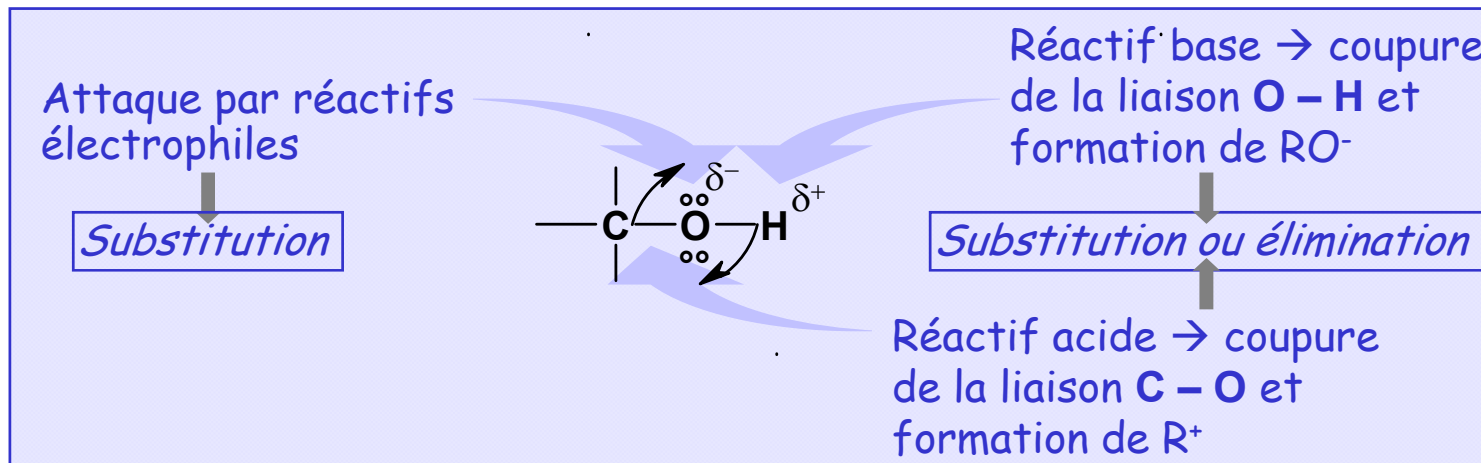
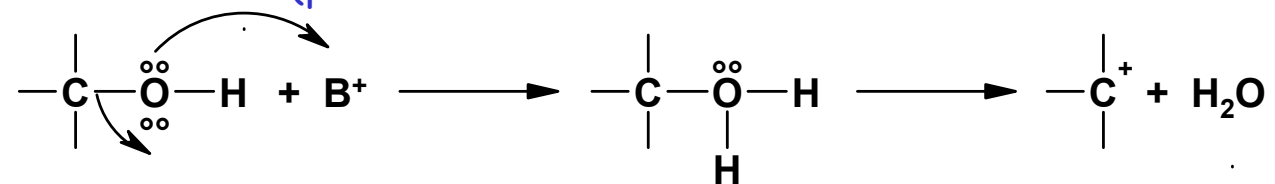
- Rupture de la liaison **O — H**

en milieu basique, → ion nucléophile RO^- (peut intervenir dans réactions de substitution ou d'élimination)



- Rupture de la liaison **C — O**

en milieu acide, → carbocation R^+ (peut donner des réactions de substitution ou d'élimination)



suite

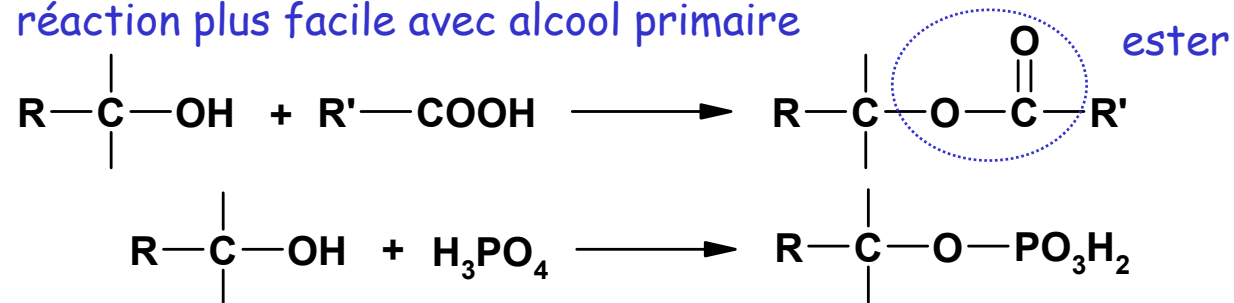
- Réactions envisageables

- Mobilité de l'hydrogène

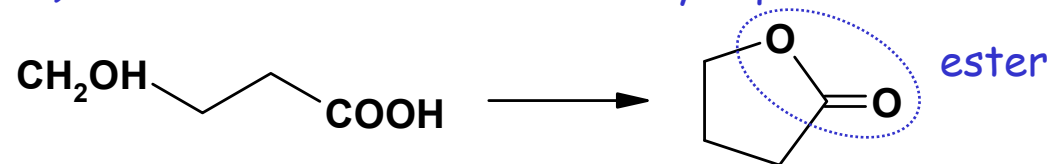
- $pK_A \approx 16$ donc pas de dissociation dans l'eau
- en milieu alcalin : alcool \rightarrow alcoolate

- Estérification : alcool + acide \rightarrow ester + eau

- condensation d'un alcool avec un acide
- réaction réversible \rightarrow état d'équilibre
- acide peut être un acide organique ou un acide minéral
- réaction plus facile avec alcool primaire



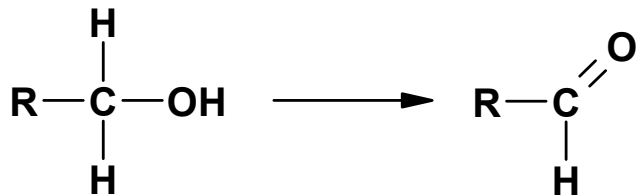
- polyacide peut être estérifié sur chaque fonction acide
- fonction alcool et fonction acide appartenant à même molécule : γ ou δ hydroxyacides \rightarrow estérification intramoléculaire (5 ou 6 atomes) = ester interne de structure cyclique ou lactone



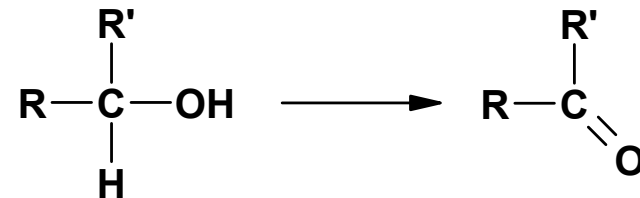
suite

- Oxydation

- conditions douces
- alcool primaire → aldéhyde

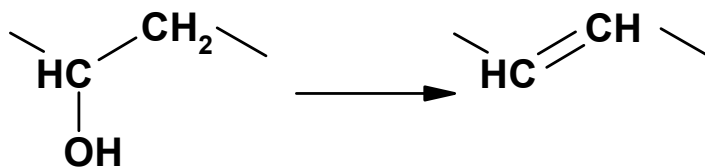


- alcool secondaire → cétone

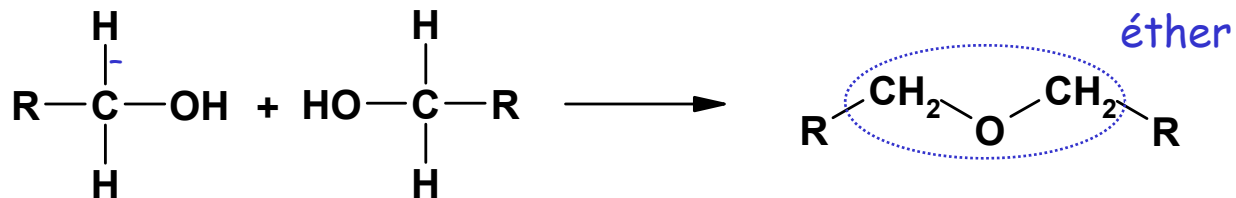


- Déshydratation

- plus facile avec alcools tertiaires
- intramoléculaire → alcène

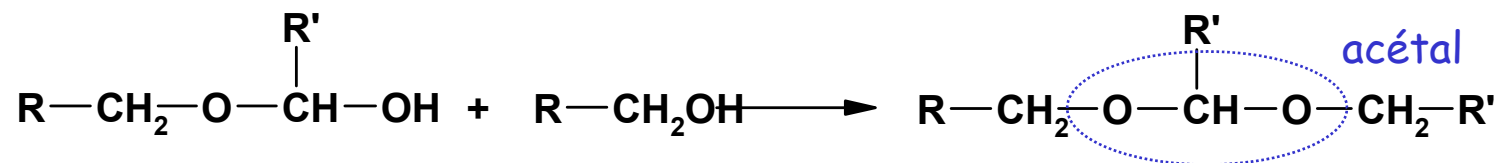
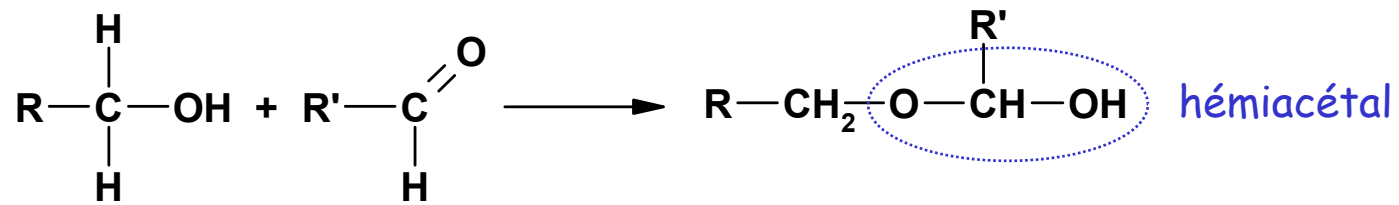


- intermoléculaire → éther



suite

- Acétalisation : addition d'aldéhyde ou cétone sur un alcool
 - 2étapes
 - » addition : 1^{ère} molécule d'aldéhyde ou de cétone → hémiacétal
 - » Substitution : 2^{ème} molécule d'alcool → acétal

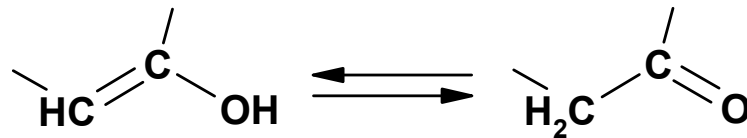


suite

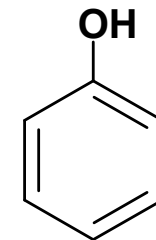
□ Autres fonctions avec groupement OH

- Groupement hydroxyle lié à un carbone sp^2
= ène-ol (ènol)

Forme tautomère de l'équilibre céto-énolique



- Groupement hydroxyle lié à un carbone sp^2
appartenant à un cycle benzénique
= fonction phénol

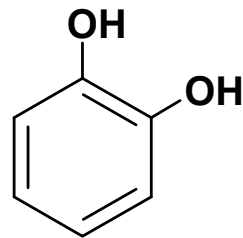


• caractères

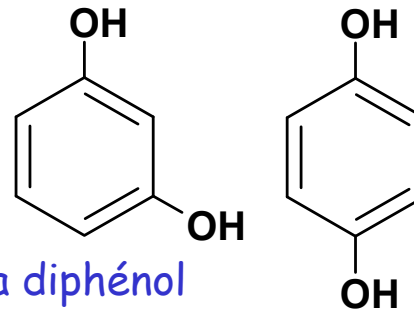
- conjugaison des doublets libres de l'oxygène avec orbitale π du cycle aromatique
- rupture liaison O — H plus facile \rightarrow caractère acide plus marqué (pK_A compris entre 9 et 11, dissociation dans l'eau)
- rupture liaison C — O plus difficile
- caractère nucléophile lié aux doublets libres de l'oxygène moins marqué

suite

ortho diphénol
dipénol 1,2



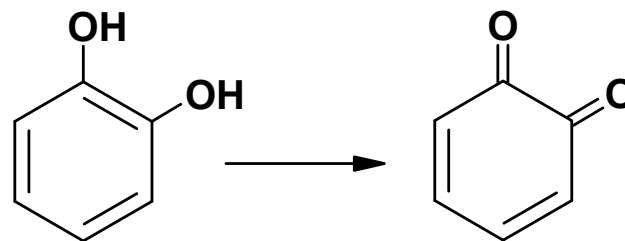
para diphénol
dipénol 1,4



méta diphénol
dipénol 1,3

- Propriétés

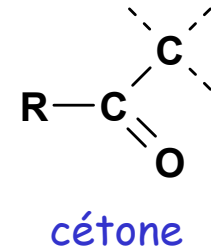
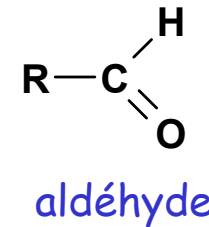
- Mêmes réactions que les alcools sauf déshydratation intramoléculaire
- Oxydation facile
 - » dans le cas des diphénols → quinones



Groupe fonctionnel carbonyle

□ Fonctions aldéhyde et cétone

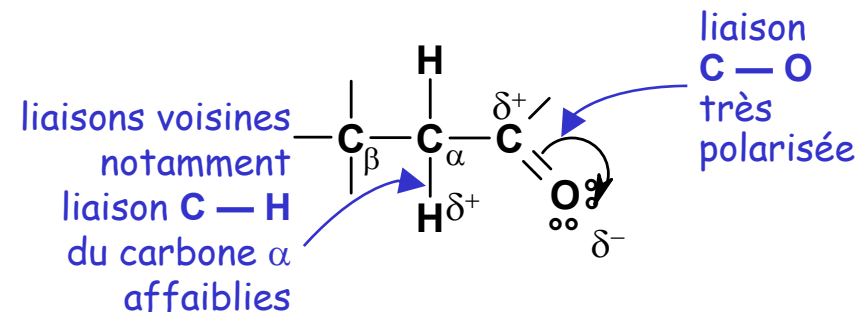
- Définition : composés dans lequel le groupe carbonyle est porté par un carbone lié par ailleurs uniquement à un(des) carbone(s) et un(des) hydrogène(s)



- Réactivité

• Caractéristiques

C et O hybridés sp^2



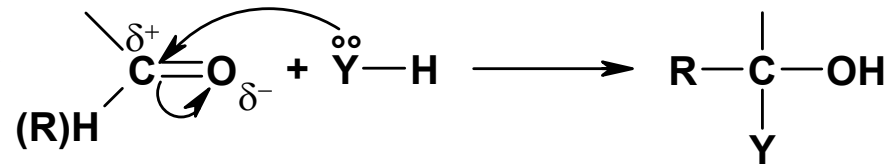
C=O → caractère polaire important solubilité dans l'eau

suite

- Potentialités réactives

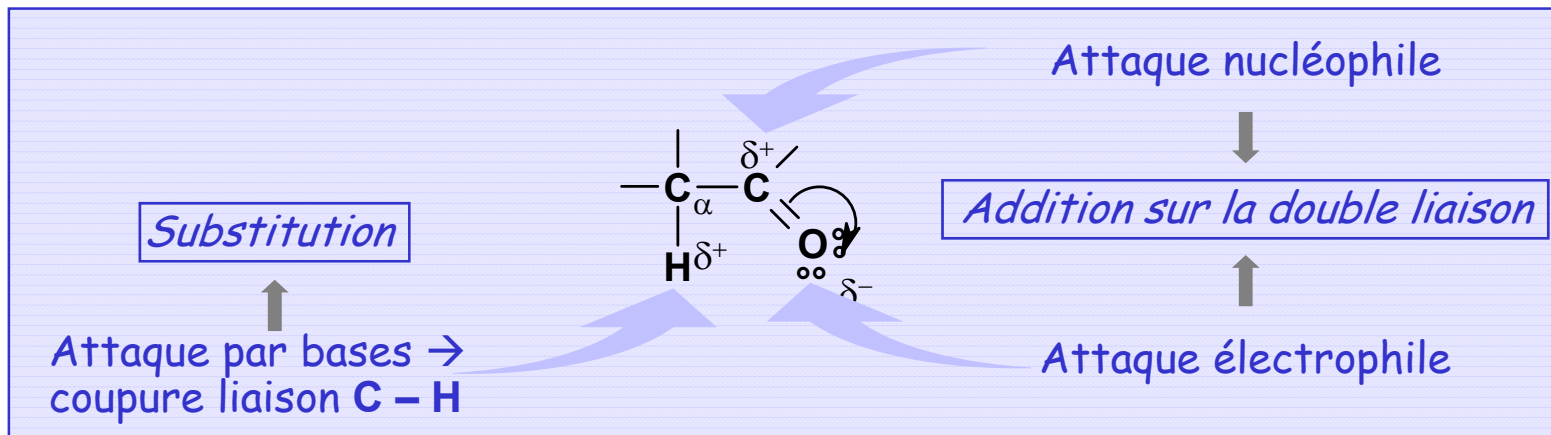
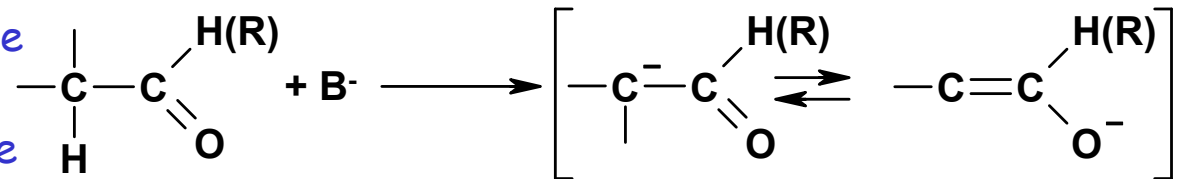
- Addition sur la double liaison

- soit directement par addition nucléophile sur le carbone déficitaire
 - soit en milieu acide, addition nucléophile en seconde étape



- Rupture de la liaison $\text{C}_\alpha-\text{H}$

- mobilité des hydrogènes en α du groupe carbonyle
 - formation d'un ion énolate en milieu basique



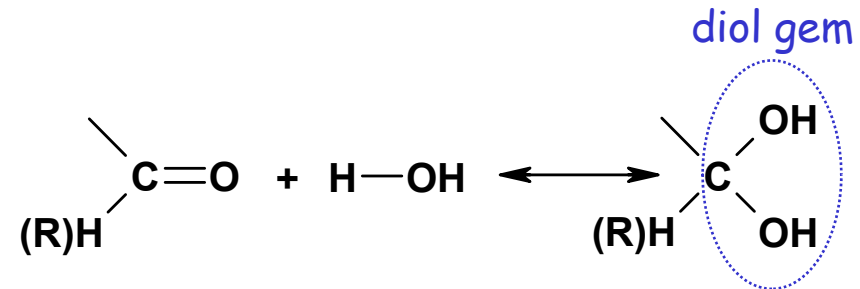
suite

- Réactions envisageables

• Réactions d'addition

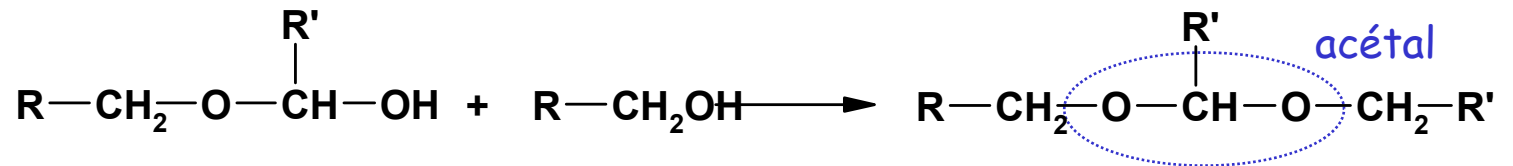
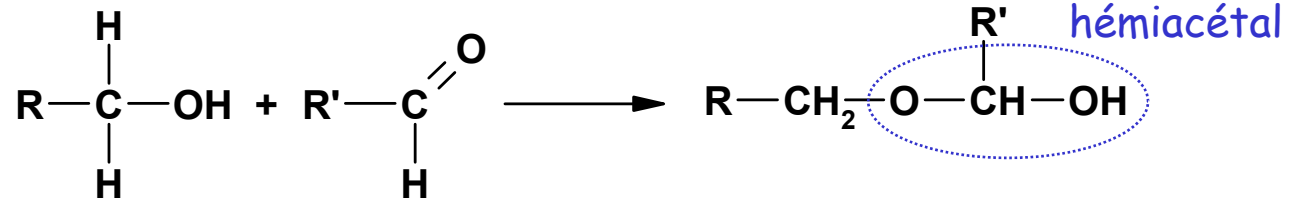
- Addition d'eau

→ des diols sur le même C
généralement instables



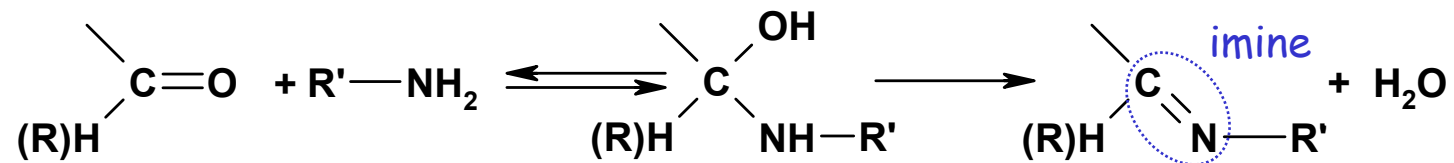
- Addition d'alcool

• réaction réversible
• en présence
d'un excès d'alcool
hémiacétal → acétal



- Addition d'amine

• composé d'addition appelé base de Schiff
• comporte le groupement fonctionnel C=N ou imine

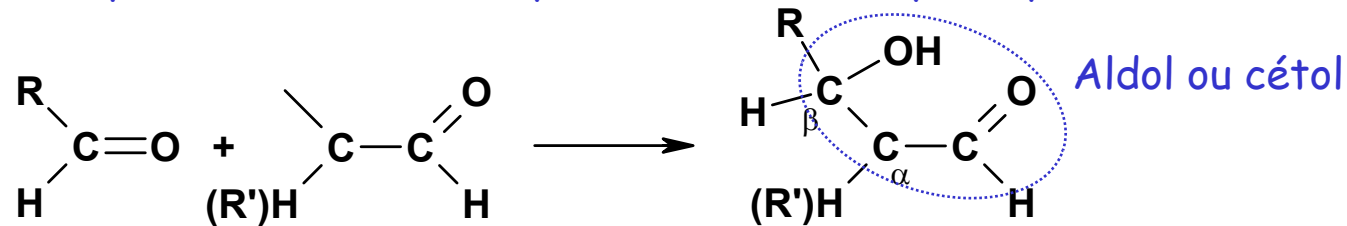


suite

- Addition d'aldéhyde et de cétone

formation d'une liaison C — C entre carbone du C = O et carbone α

→ composé d'addition aldéhyde (ou cétone) β hydroxylée ou aldol (cétol)

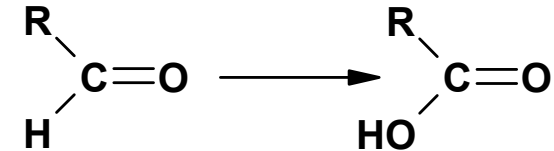


- Réactions d'oxydo-réduction

• Réactions d'oxydation

- aldéhydes → acides

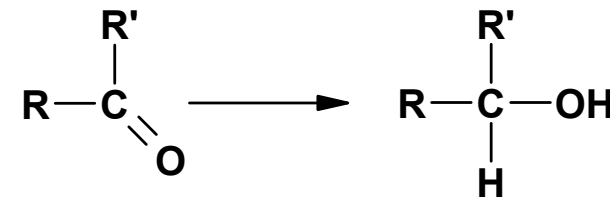
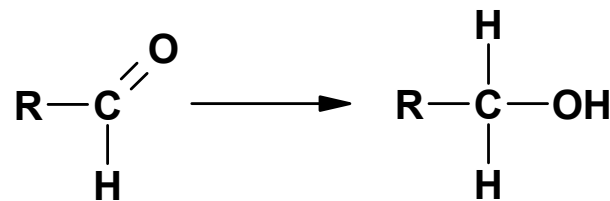
- cétones : oxydation difficile → produits de coupure



• Réactions de réduction

- aldéhyde → alcool primaire

- cétone → alcool secondaire



Groupe fonctionnel carbonyle

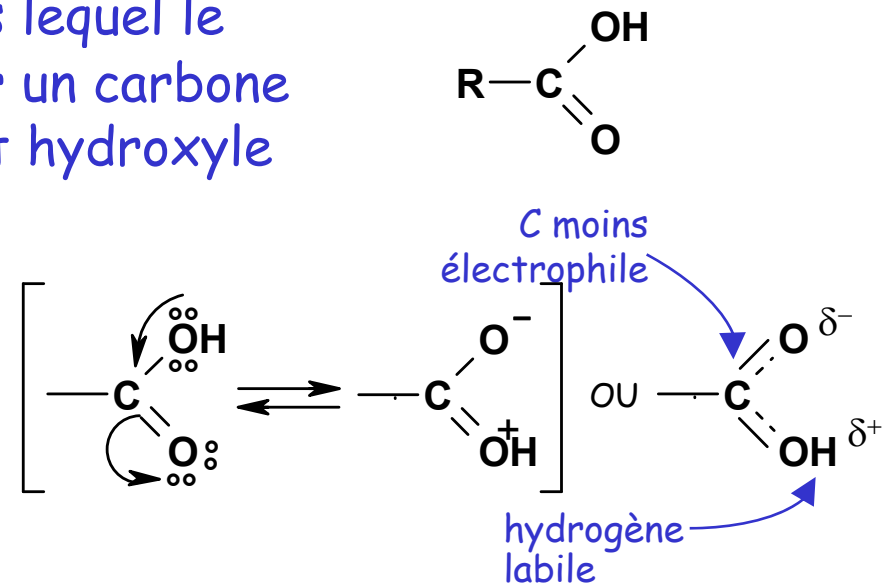
□ Fonction acide carboxylique

- Définition : composés dans lequel le groupe carbonyle est porté par un carbone lié par ailleurs à un groupement hydroxyle

- Réactivité

• Caractéristiques

groupements ne sont pas indépendants
impliqués dans structure mésomère



- formation de dimère par interactions hydrogène → points d'ébullition élevés
- à partir de C9, insolubles dans l'eau

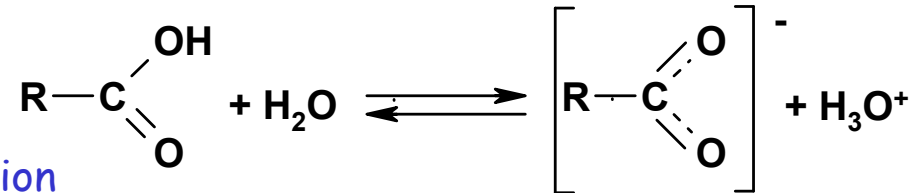
suite

- Potentialités réactives

- Rupture de la liaison O — H

- polarité liaison O — H accentuée par le carbonyle

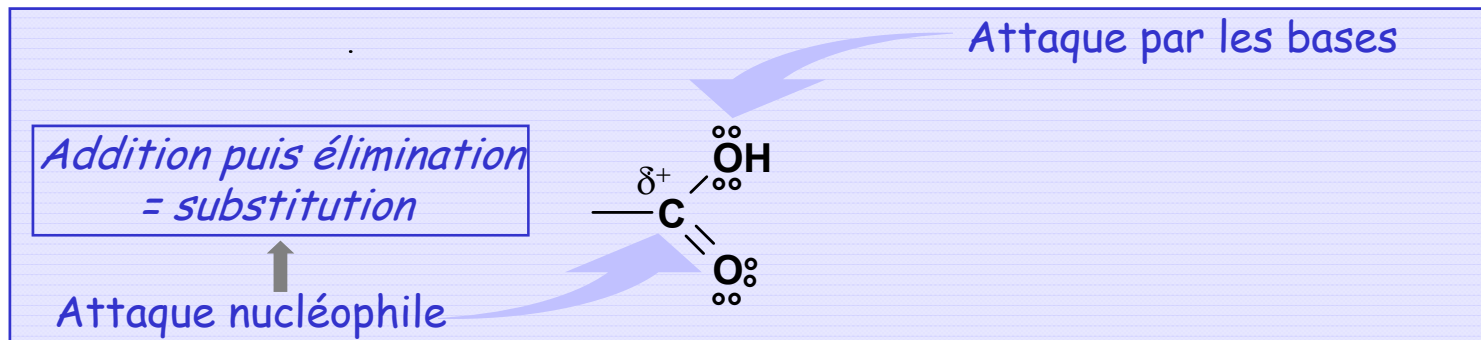
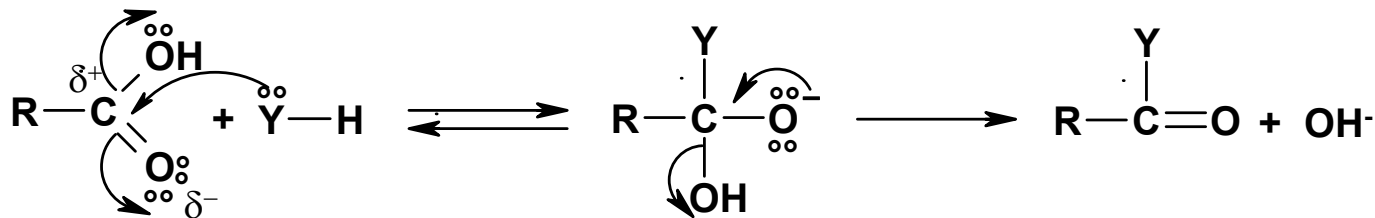
- dissociation en solution aqueuse : acidité en rapport avec la stabilisation par résonance de l'anion carboxylate



- Attaque nucléophile du carbone

- caractère positif du carbone diminué / aux aldéhydes et cétones

- réactions d'addition nucléophile, qui souvent subissent une élimination subséquente → bilan final : substitution

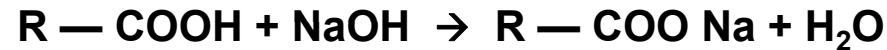


suite

- Réactions envisageables

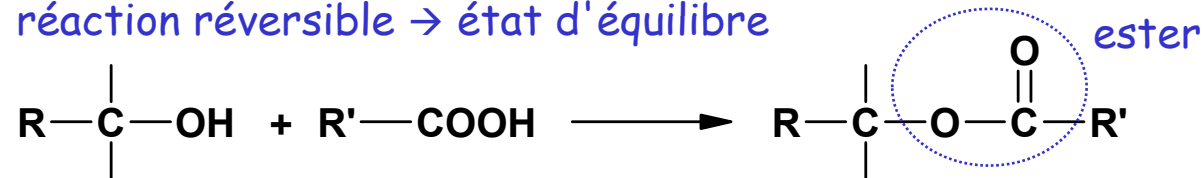
- Formation de sels

caractère acide faible : $pK_A \approx 4$ et 5 ,
acides carboxyliques \rightarrow des sels avec les bases et/ou les métaux



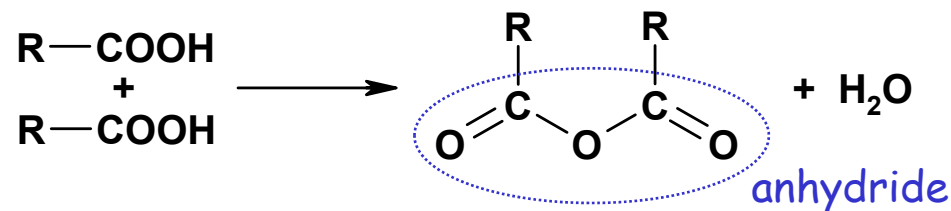
- Estérification : alcool + acide \rightarrow ester + eau

- condensation d'un alcool avec un acide selon le bilan
- réaction réversible \rightarrow état d'équilibre



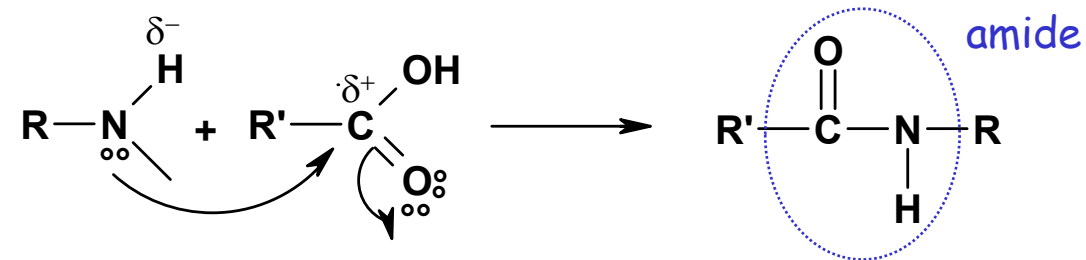
- Formation d'anhydrides

- élimination d'eau, aux dépens de deux molécules d'acide \rightarrow anhydride d'acide
- peuvent être symétriques (R et R) ou non (R et R')



suite

- Amidification : amine + acide \rightarrow amide + eau
 - obtention d'amides

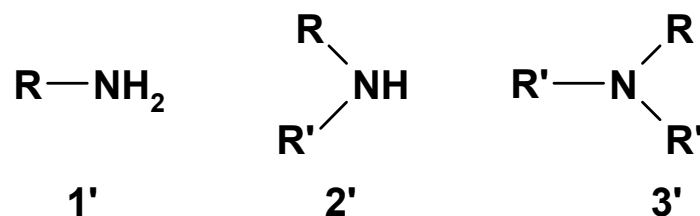


- Décarboxylation
 - perte du groupe carboxyle sous forme d'une molécule de dioxyde de carbone \rightarrow hydrocarbure C_{n-1} .
$$R - COOH \rightarrow R - H + CO_2$$
 - réaction plus facile pour acides cétoniques et diacides
- Réduction
 - complète : \rightarrow aldéhyde \rightarrow alcool primaire correspondant

Groupe fonctionnel amine

- Définition : composés dans lesquels un atome d'azote est lié directement à au moins un atome de carbone.
- Possibilités selon le degré de substitution de l'azote

- Amine primaire
- Amine secondaire
- Amine tertiaire

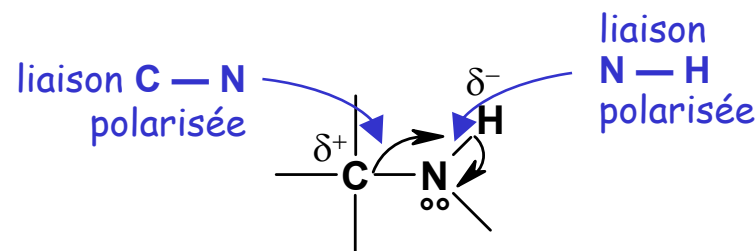


- Réactivité

- Caractéristiques structurales

- azote est plus électronégatif que le carbone ou l'hydrogène.

- liaison N — H → associations par interactions hydrogènes
- interactions plus faibles (moindre électronégativité de N/O)
→ points d'ébullition moins élevés que les alcools correspondants

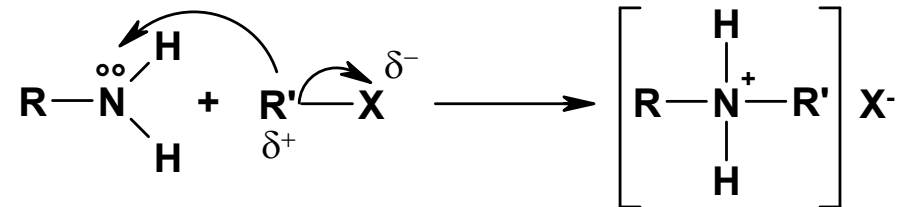


- schéma rappelant fonction alcool mais, l'azote étant moins électronégatif que l'oxygène → réactivité des amines est différente

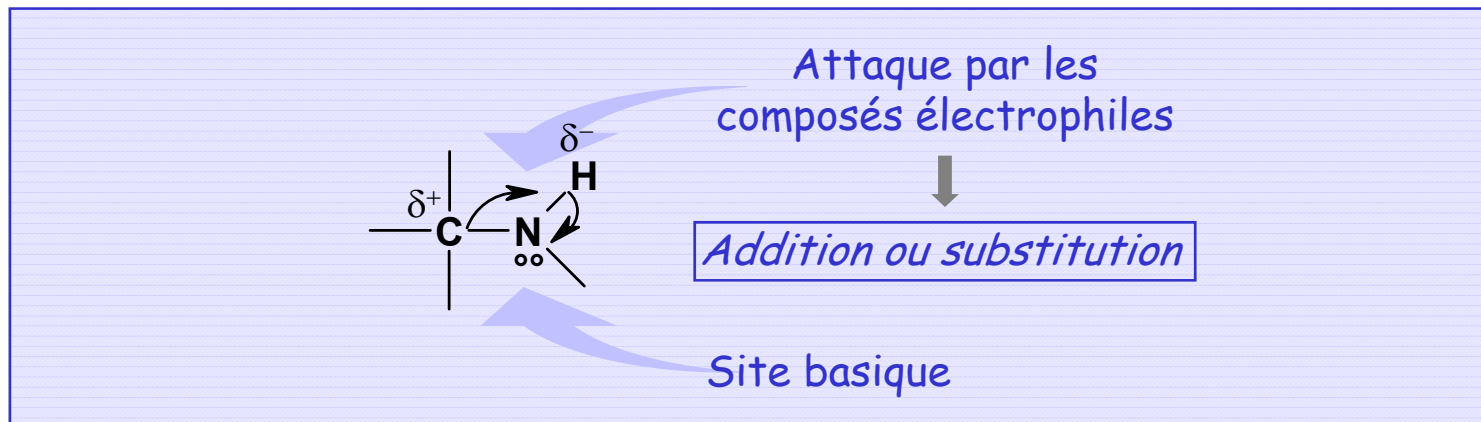
suite

- Potentialités réactives

- Disponibilité du doublet libre de l'azote.
confère caractère basique qui favorise les réactions de substitution ou d'addition



- Rupture des liaisons C — N et N — H
ne s'observent pratiquement pas



suite

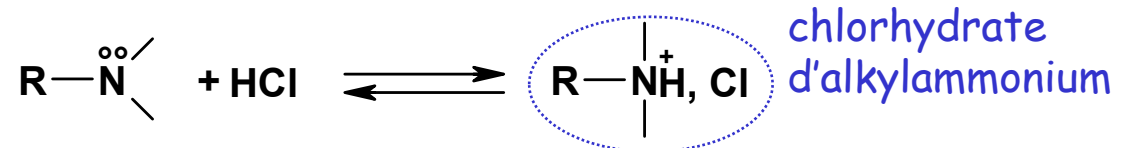
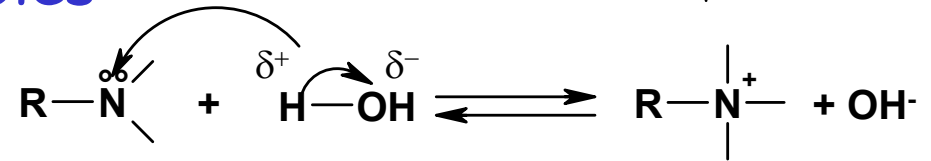
- Réactions envisageables

- Caractère basique

- En milieu aqueux

- constante de dissociation $pK_A \approx 10$, acide faible avec base conjuguée moyennement forte \rightarrow ion ammonium

- en présence d'un acide, amines \rightarrow des sels

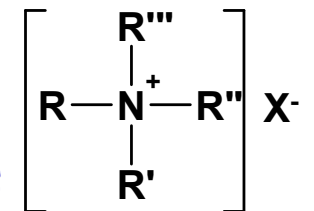


- Alkylation

- substitution : établissement de liaisons **C — N**

- \rightarrow ammoniums quaternaires

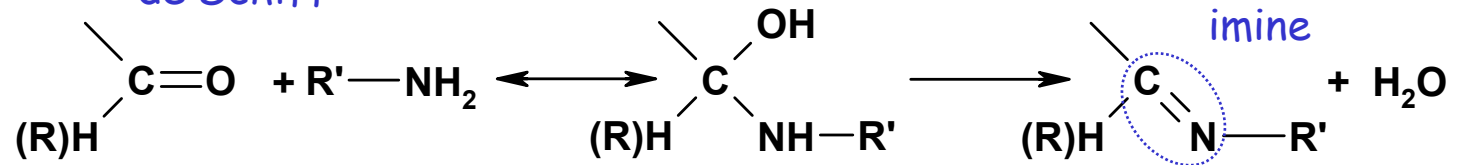
- réaction peut être intramoléculaire avec des sites nucléophiles



suite

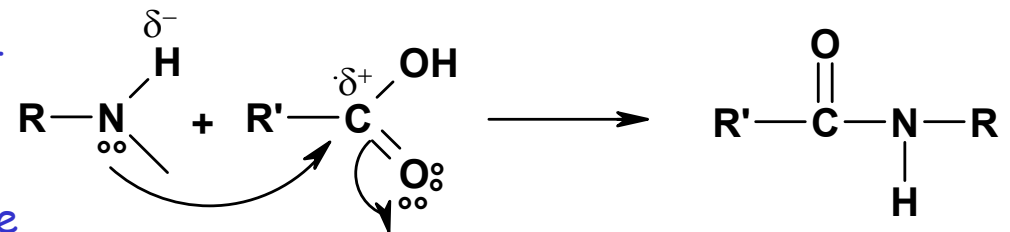
- Réaction avec les aldéhydes et les cétones

- → α aminoalcool qui se déshydrate, aboutissant à une imine ou base de Schiff



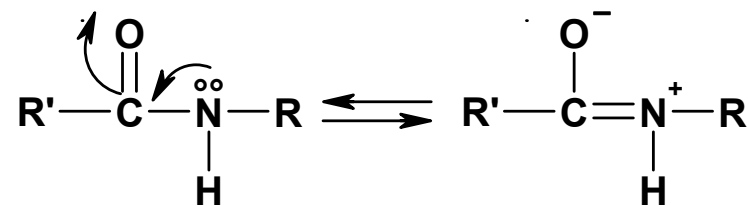
- Amidification : amine + acide → amide + eau

- → amides
- composés faiblement basiques en raison de la résonance



- » empêchement de la libre rotation autour de la liaison C — N

- composés polarisés
- interactions hydrogène
- Remarques

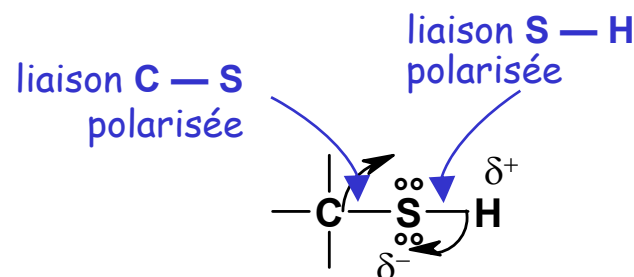


- » amidification peut être intramoléculaire
- » liaison amide = enchaînement des acides aminés dans protéines
- » avec les acides sulfoniques → composés de structure analogue, sulfonamides, à l'origine d'une classe importante de médicaments : les sulfamides.

Fonction thiol

- Définition : groupement fonctionnel thiol analogue du groupement hydroxyle, un atome de soufre remplaçant l'oxygène
- Réactivité
 - Caractéristiques structurales
 - Soufre et oxygène
 - » même structure électronique externe
 - » atome de soufre est plus volumineux et moins électronégatif
 - » nuage électronique du soufre plus polarisable

- électronégativité plus faible de S/O → thiols forment beaucoup moins facilement des interactions hydrogène



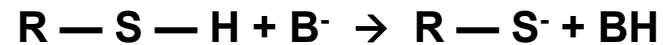
suite

- Potentialités réactives

dérivés soufrés montrent plus de souplesse dans leurs possibilités réactionnelles que les dérivés hydroxylés.

- Rupture de la liaison **S — H**

hydrogène plus labile en milieu basique



- Présence des doublets libres du soufre

caractère nucléophile plus marqué que pour les alcools → thiols très réactifs

- Réactions envisageables

- Acidité

- thiols plus acides que les alcools
- pK_A couple $R-SH / R-S^-$ entre 9 et 12, donc \rightarrow des sels avec les bases fortes en milieu aqueux

- Estérification

- Réaction plus facile avec les acides carboxyliques \rightarrow thioesters.



- hydrolyse liaison thioester libère quantité importante d'énergie

- Oxydation

- Conditions douces \rightarrow formation pont disulfure



» réaction très importante sur le plan biochimique :
système d'oxydo-réduction dans le glutathion ou l'acide lipoïque.
liaison de pontage entre chaînes peptidiques

- Oxydation énergique \rightarrow espèces type acides sulfoniques

