

Synthèse chimique : aspects macroscopiques et mécanismes réactionnels

5 juin 2021

Document en construction. Leçon de niveau lycée : on prendra la terminale STL SPCL.

Notions à développer. Le programme indique qu'il faut savoir nommer les types de réaction élémentaires (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination) et manipuler le formalisme des flèches courbes exprimant le mouvement des doublets d'électrons. On doit également introduire les notions de site électrophile et nucléophile, la formation de carbocations, les intermédiaires réactionnels, utiliser la théorie VSEPR

Prérequis : oxydo-réduction, formes mésomères, électronégativité, liaisons chimiques, théorie VSEPR, loi de Biot (structure spatiale des molécules).

L'aspect macroscopique intervient peut-être via la loi de Biot, les calculs de rendement, la constante d'équilibre ?

Hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques (en α) ?

Un mécanisme réactionnel décrit le déroulement d'une réaction chimique au niveau microscopique. Il montre les étapes successives de formation et rupture des liaisons au sein des molécules.

Manip support. Synthèse de l'acétate d'isoamyle. Permet d'illustrer une catalyse, un rendement.

1 Introduction : Généralités sur les réactions chimiques

En chimie, on utilise souvent des *équations-bilan* permettant de visualiser le bilan d'une réaction. Elle donne les indications sur les réactifs initialement présents dans le mélange réactionnel, et sur les produits que l'on obtient en fin de réaction. Elle ne donne cependant pas d'information sur le déroulement de la transformation, à l'échelle microscopique. Il est intéressant d'étudier ce qu'il se passe au niveau microscopique dans le milieu réactionnel, pour comprendre comment la synthèse fonctionne, et prédire la formation de tel ou tel produit. Pour les décrire, on doit étudier les *mécanismes réactionnels*.

Un mécanisme réactionnel décrit le déroulement d'une réaction chimique au niveau microscopique. Il montre les étapes successives de formation et rupture des liaisons au sein des molécules.

2 Différents types de réactions chimiques

Les élèves à ce stade sont déjà familiers avec un certain nombre de réactions : réactions acido-basiques, réactions d'oxydo-réduction. Nous allons rappeler très brièvement les réactions acide-base et oxydoréduction (on les considèrera comme prérequis).

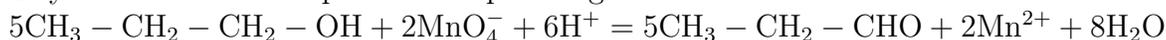
2.1 Réactions acide-base (prérequis)

Transfert de proton (H^+) entre un acide et une base (ex $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$).

2.2 Réactions d'oxydoréduction (prérequis)

Transfert d'électrons entre un oxydant et un réducteur. Un réactif est oxydé, l'autre réduit. Ex : la pile Daniell, ou combustion du magnésium : $2Mg + O_2 = 2MgO$.

Oxydation d'un alcool par les ions permanganate :



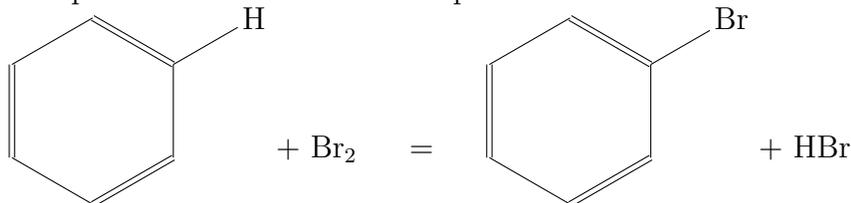
2.3 Réactions d'addition

Ajout d'un atome ou groupe d'atomes (un substituant) sur un substrat possédant une liaison insaturée (laquelle perd un degré de saturation).



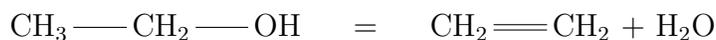
2.4 Réactions de substitution

Remplacement d'un substituant par un autre.



2.5 Réactions d'élimination

Élimination d'un substituant, s'accompagnant de la formation d'une liaison insaturée.



3 Comprendre le déroulement d'une réaction

3.1 Sites donneurs et accepteurs d'électrons

Lien avec l'électronégativité des liaisons : liaisons polarisées. Ce qui motive les molécules à réagir entre elles, c'est souvent la possibilité de gagner en stabilité (règle de l'octet, du duet...)

Exemple de la liaison $C=O$ pour l'estérification. Le carbone est un site électrophile (accepteur d'électrons) car l'oxygène très électronégatif attire les électrons vers lui. À l'inverse l'oxygène est un site nucléophile (donneur d'électrons) car il a attiré les électrons autour de lui. Apparition d'un site pauvre en électrons et d'un site riche en électrons.

Des doublets non-liants, des charges fictives, des charges sur des ions...

Parler de sites accepteurs et donneurs d'électrons.

3.2 Mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel est une modélisation de la succession des étapes élémentaires conduisant au résultat donné dans la réaction bilan. Il faut comprendre qu'une transformation peut se faire par étapes, que l'on appellera actes élémentaires. Ces actes élémentaires peuvent temporairement former des molécules qui vont disparaître dans les actes suivants : ce sont les intermédiaires réactionnels, ils n'apparaissent pas dans l'équation-bilan.

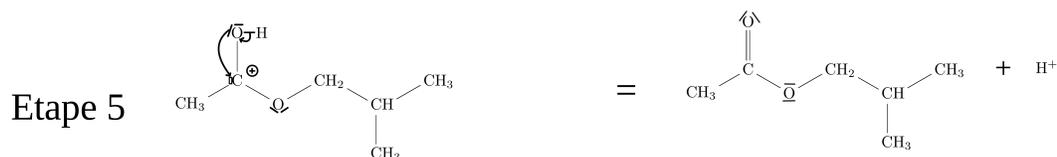
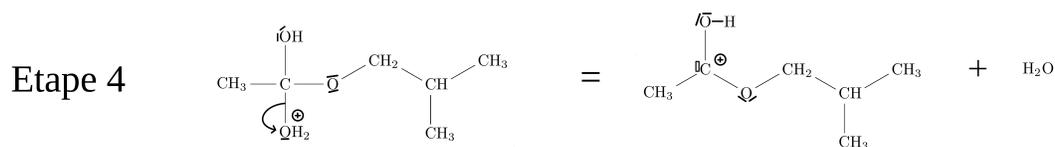
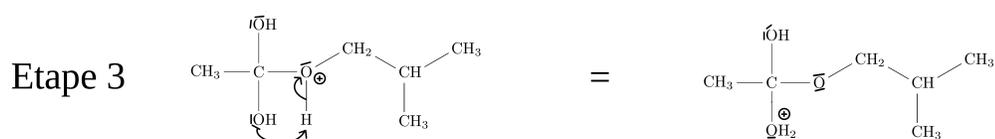
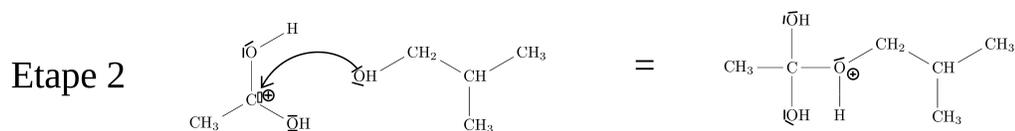
Les conventions, les flèches courbes. Les flèches partent d'un doublet d'électrons vers un site accepteur d'électrons. On décrit les différentes *étapes élémentaires* de la réaction. Les mouvements d'électrons sont modélisés par des flèches. Il y a formation de liaison lorsqu'un doublet d'électrons (doublet non-liant) se déplace d'un site nucléophile vers un site électrophile. La rupture d'une liaison est modélisée par une flèche partant du doublet d'électrons et pointant, en général, vers l'atome le plus électronégatif de la liaison.

Notion d'intermédiaire réactionnel, et de catalyseur...

3.2.1 Pour la réaction présentée ici

Réaction d'estérification : pourquoi on ajoute un catalyseur ? Il permet d'augmenter l'électrophilie du carbone en le chargeant positivement. Faire dans le tube à essais. On constate qu'il manque un ingrédient dans l'équation de réaction (l'acide n'apparaît pas).

Pour la réaction d'estérification, le mécanisme réactionnel est le suivant :



Noter l'étape de formation d'un carbocation! Donner la définition des carbocations et des carbanions (intermédiaires réactionnels avec un carbone chargé).

4 Aspects macroscopiques

4.1 Rendement

Calcul de rendement. Propriétés du mélange à l'état final d'une réaction : par exemple, formation de stéréoisomères pour un carbocation...

4.2 Les paramètres macroscopiques sur lesquels on peut jouer

On présente ici quelques-uns des paramètres auxquels nous, laborantins, avons accès.

Les concentrations : On augmente la probabilité des chocs efficaces entre les molécules, ainsi la réaction se produit plus vite. La température : on a chauffé afin d'accélérer la réaction (même raisons : réaction athermique); parfois il faut chauffer pour déplacer l'équilibre, ou refroidir pour les mêmes raisons.

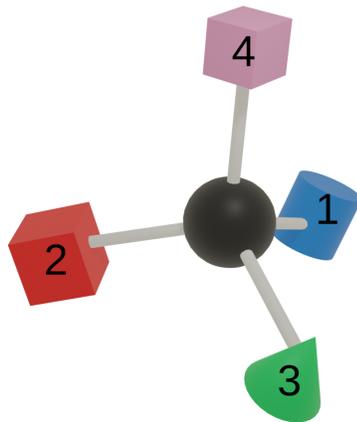
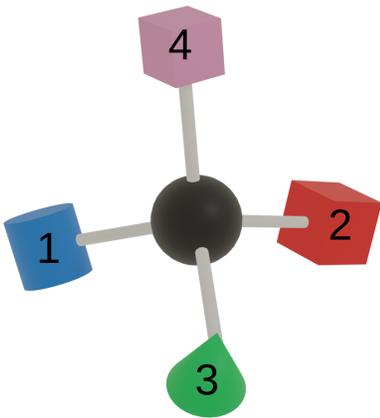
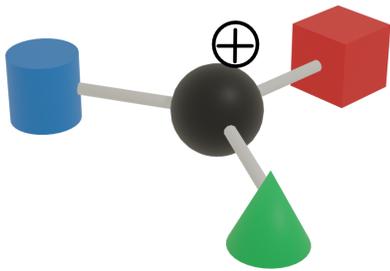
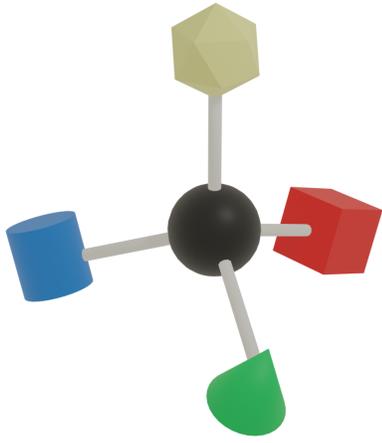
Ajout d'un catalyseur : on constate que les étapes du mécanisme réactionnel présenté font intervenir un ion H^+ , consommé à la fin d'un acte puis régénéré ultérieurement. C'est un catalyseur de cette réaction. L'ajout d'acide permet d'accélérer la réaction car il intervient dans les étapes du mécanisme réactionnel.

4.3 Racémiques

Les carbocations ont pu être évoqués lors de la présentation du mécanisme d'estérification. Ils jouent un rôle particulier. Ce sont des intermédiaires réactionnels car ils ne sont pas très stables. Cependant leur apparition dans un mécanisme réactionnel peut expliquer l'obtention de certains stéréoisomères.

Par exemple, réactions de substitution : peut avoir lieu en une seule étape, ou avoir lieu en deux étapes. Dans le cas où elle se fait en deux étapes, on a un intermédiaire réactionnel carbocation ; il peut être attaqué d'un côté ou de l'autre car il a une géométrie plane (AX_3E_0), et il peut donc donner lieu à un racémique (l'attaque étant équiprobable de chaque côté).

C'est ce qui peut se produire dans les étapes de synthèse de certains médicaments, il faut donc être attentif pour repérer la formation possible d'un énantiomère qui pourrait être toxique.



Conclusion

Nous avons pu ainsi discuter des outils à disposition du chimiste lui permettant de comprendre au niveau microscopique, le déroulement d'une réaction chimique, via les mécanismes réactionnels. C'est très important pour prédire si une réaction est possible, etc.

Nous avons également pu discuter des conséquences sur le plan macroscopique, du déroulement d'un mécanisme réactionnel (carbocations, etc.) Les mécanismes réactionnels complètent et approfondissent les équations de réaction.

Ce sont les mécanismes réactionnels, modélisant les transformations à l'échelle moléculaire, qui nous permettent de comprendre les produits que l'on obtient à l'échelle macroscopique.

Autres pistes

Réactions de polymérisation (voir polyaddition, polycondensation)? On n'ira probablement pas plus loin dans les distinctions entre les différents types de réactions élémentaires en chimie organique (pas de SN1 SN2 ou SE par exemple). Carbocation et carbanion.

Bibliographie

<http://leonardvinci.e-monsite.com/medias/files/macro-micro.pdf>
https://spcl.ac-montpellier.fr/moodle/pluginfile.php/11627/mod_resource/content/2/Chapitre%205%20-%20Aspects%20macroscopiques%20-%20Fiche%20de%20synthese.pdf
<https://fr.wikipedia.org/wiki/Est%C3%A9rification>
<https://www.lolivrescolaire.fr/page/12367421>
https://travaux.eleves.ensc-rennes.fr/chimiePasAPas/ester_mecanisme.html