

Les mécanismes réactionnels en chimie organique : le symbolisme de la flèche courbe

« Le symbolisme des flèches courbes expliquant les déplacements électroniques est apparu au début de XXème siècle dans les articles de chimistes organiciens anglais renommés (Lapworth, Robinson, Ingold) qui n'en précisèrent ni la signification ni l'utilisation, ce symbolisme leur semblant suffisamment explicite (Agrebi, 2004). La communauté scientifique s'est ensuite peu à peu approprié cette notation sans véritable débat. De la même manière les enseignants laissent souvent eux aussi ce symbolisme dans l'implicite.»

Thèse : « Analyse didactique de l'enseignement-apprentissage de la chimie organique »

Levons donc l'implicite...

Une réaction chimique consiste en la rupture de certaines liaisons précédant la formation de nouvelles liaisons dans le but d'aboutir à un arrangement plus stable des atomes en présence.

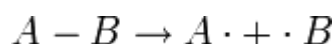
Voyons donc dans un premier temps les différentes possibilités de rupture de liaisons.

I. Rupture d'une liaison.

La rupture des liaisons peut se faire de deux façons :

1.A Rupture homolytique.

Il y a partage symétrique du doublet d'électrons de la liaison covalente : on parle alors de rupture homolytique : le doublet n'existe plus.



Le partage des deux électrons de la liaison covalente sera symbolisé par deux demi-flèches courbes :



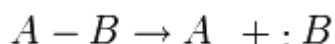
L'idée de cette demi-flèche est de rappeler que le doublet d'électron est scindé en deux : l'un des électrons va sur le carbone (électron célibataire représenté par un simple point) le second va sur l'atome X.

La demi-flèche part de l'électron concerné et montre l'atome sur lequel il va aller.

Les deux groupes d'atomes alors formés sont appelés « radicaux », ce sont des composés non chargés comportant un électron célibataire. Ce sont des composés très souvent impliqués dans des réactions en chaîne.

I.B- Rupture hétérolytique.

Le doublet d'électrons de la liaison covalente reste constitué, il est conservé par l'un des deux atomes : la rupture est dissymétrique, on parle de rupture hétérolytique.



Le passage du doublet d'électrons sur l'un des atomes sera symbolisé par une flèche courbe :



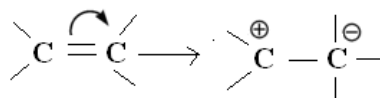
La flèche courbe part du doublet d'électrons qui va se déplacer et montre sur quel atome il va aller.

Sur le premier schéma, l'atome B, plus électronégatif que l'atome A, va conserver le doublet d'électrons au moment de la rupture : la flèche courbe est orientée vers l'atome B. Il se forme alors deux ions.

Sur le second schéma, l'atome C est plus électronégatif que l'atome D. Il va conserver le doublet d'électrons au moment de la rupture : la flèche courbe est orientée vers l'atome C. Il se forme alors deux ions.

Remarque :

Dans les exemples précédents, après rupture de la liaison entre deux atomes, ceux-ci n'étaient plus liés entre eux. Ce n'est pas toujours le cas :



Ici il y a bien rupture hétérolytique, un doublet d'électrons entier est capté par le carbone de droite, mais les deux atomes de carbone étant doublement liés avant cette rupture, ils restent encore liés dans la molécule.

Bilan de la rupture hétérolytique dans ce cas : disparition de la double liaison, apparition de charges au sein de la molécule.

Il est à noter que les réactions hétérolytiques se produisent surtout en solution et qu'elles sont plus fréquentes que les réactions radicalaires.

II. Nucléophiles et électrophiles.

Reste à savoir à présent pourquoi il y a réaction entre deux réactifs...le but ici n'est pas de tout expliquer mais de bien poser les principes de base et la symbolique des flèches courbes pour ensuite pouvoir être capable d'expliquer le mécanisme de différentes réactions en chimie organique.

Certains réactifs « recherchent » des zones de densité électronique forte, c'est-à-dire que ces réactifs nécessitent pour se lier des électrons fournis par leur partenaire : ces réactifs sont appelés réactifs électrophiles (groupes cationiques, agents oxydants, groupes porteurs d'une orbitale vide).

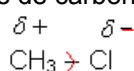
D'autres réactifs par contre apportent eux-mêmes les électrons nécessaires à une liaison covalente. Ils recherchent donc des zones de faible densité électronique, zones où les noyaux sont plus accessibles. Ils sont appelés réactifs nucléophiles. (Groupes anioniques, porteurs d'un doublet non-liant, agents réducteurs).

Ainsi pour qu'une réaction avec rupture hétérolytique ait lieu il faut mettre en présence un réactif électrophile et un réactif nucléophile.

Exemple 1 :

L'ion hydroxyde HO^- est un réactif nucléophile du fait de la présence de ces doublets non-liants et de sa charge négative.

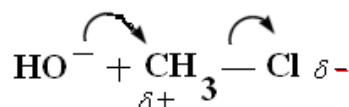
Le chlorométhane $\text{CH}_3 - \text{Cl}$ possède une liaison polarisée entre l'atome de carbone et l'atome de chlore. L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome de carbone, la liaison est polarisée comme ci-dessous :



A présent plaçons ces deux espèces en présence. L'ion hydroxyde « rêve » de former une liaison avec un site nucléophile. L'ion hydroxyde n'est pas exigeant pour former cette liaison, il se charge d'apporter le doublet d'électrons dans sa totalité.

Par chance dans la molécule de chlorométhane, le « site » carbone est un site nucléophile, du fait de la présence de la petite charge positive.

Voici donc ce qu'il adviendra :



L'ion hydroxyde va donner l'un de ces doublets non-liants à l'atome de carbone afin de former une liaison entre eux (flèche courbe qui part de la charge de cet ion pour aller sur l'atome de carbone).

Dans le même temps, l'atome de chlore va capter le doublet liant polarisé et le garder pour soi (flèche courbe de la liaison polarisée vers l'atome de chlore).

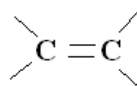
Le résultat de cet échange est :



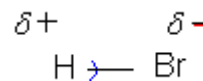
Remarque : Dans ce cas là nous parlons de réaction de substitution, nous avons remplacé Cl^- par HO^- dans la molécule.

Exemple 2 :

Considérons à présent un alcène de forme :

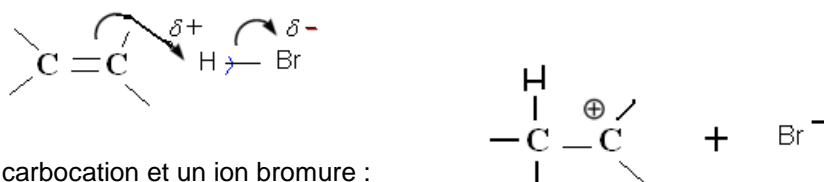


Mélangons cet alcène avec du bromure d'hydrogène : H – Br. Cette molécule possède une liaison polarisée puisque l'atome de brome est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène :



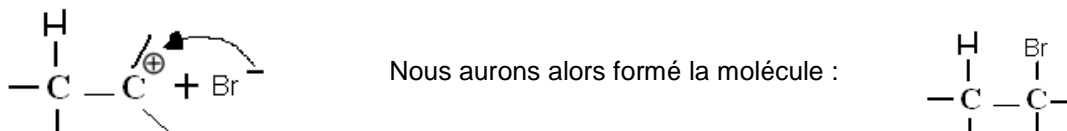
La double liaison de l'alcène est un site de forte densité électronique. Les doublets d'électrons de cette liaison seront attirés par un site électrophile, un site en déficit d'électrons : l'atome d'hydrogène de la molécule de bromure d'hydrogène.

Un doublet d'électrons va alors former une liaison entre l'un des atomes de carbone de l'alcène et l'hydrogène, pendant que l'atome de brome lui captera le doublet liant du bromure d'hydrogène : une flèche courbe part d'un des deux doublets de la liaison double vers l'atome d'hydrogène qui porte une petite charge positive tandis qu'en même temps une autre flèche courbe part du doublet liant de la molécule de bromure d'hydrogène vers l'atome de brome.



Il se formera alors un carbocation et un ion bromure :

Ensuite, un doublet non liant de l'ion bromure va former une liaison avec l'atome de carbone portant une charge positive : la flèche courbe part de la charge négative de l'ion bromure vers l'atome portant la charge positive.



Nous aurons alors formé la molécule :

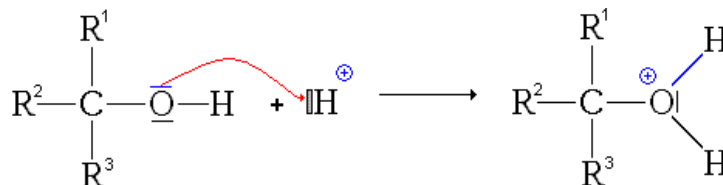
Remarque : Ce type de réaction est appelé réaction d'addition : nous avons additionné un atome de brome et un atome d'hydrogène à la molécule d'alcène.

Exemple 3 :

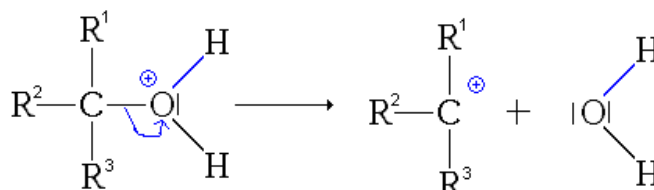
Dans cet exemple nous étudierons la déshydratation d'un alcool en milieu acide (milieu riche en ions hydrogène H⁺).

Les groupements R sont des groupements alkyles formés d'atomes de carbone et d'hydrogène.

Le doublet non liant de l'atome d'oxygène, site nucléophile, va attaquer le site électrophile d'un proton apporté par l'acidité du milieu : la flèche courbe part du doublet non liant vers la lacune électronique de l'ion hydrogène.

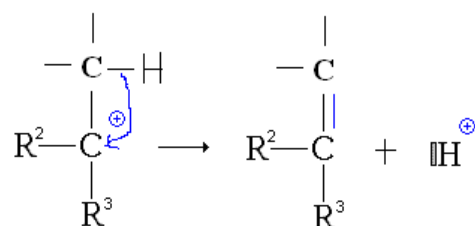


Cet édifice n'est pas stable, il va se réarranger : le doublet liant entre l'atome d'oxygène et l'atome de carbone va être capté par l'atome d'oxygène, site électrophile dû à la présence de la charge positive : une flèche courbe part de ce doublet vers l'atome d'oxygène.



Le carbocation ainsi formé va se réarranger afin de se stabiliser. Considérons que le groupement R¹ possède un atome d'hydrogène.

Le doublet de la liaison C—H va alors combler le site électrophile du carbocation : une flèche courbe partira de ce doublet vers l'atome de carbone chargé positivement, en libérant un ion H⁺.



Le produit étant enfin stable, la réaction s'arrêtera là.

Remarque : on parle ici de réaction d'élimination.

CONCLUSION :

La flèche courbe en chimie organique permet donc de visualiser le déplacement d'un électron (rupture homolytique) ou d'un doublet d'électrons (rupture hétérolytique) vers un site pauvre en électrons, site électrophile.

Une flèche courbe part toujours d'une zone riche en électrons vers une zone pauvre en électrons.