4. aspect énergétique

1) principe

Au cours d’une réaction une molécule peut former :

-des radicaux libres

-des ions qui sont plus réactifs que les molécules neutres

Les molécules réagissent souvent sous ces formes.

2) Réactions homolytiques ou radicalaires

Les électrons de liaison restent chacun sur une partie de la molécule. L’obtention de radicaux libres qui possèdent un électron célibataire est une scission homolytique.

Cf schéma 3

*Remarques* : l’énergie nécessaire peut être amenée par voie thermique ou photochimique.

Les radicaux libres réagissent surtout en milieu gazeux ou liquide apolaire.

Les radicaux libres donnent souvent lieu à des réactions en chaîne.

3) Réactions hétérolytiques

La rupture est dissymétrique. Le doublet reste sur la partie la plus électronégative de la molécule (=le nucléophile), l’orbitale vacante est sur l’autre partie (=électrophile). Les réactions ne se produisent que sur des liaisons polarisées, on a alors l’obtention de deux ions. C’est la scission hétérolytique.

Cf schéma 4

*Remarques* : ces réactions peuvent avoir lieu à température ordinaire.

Ces réactions ont surtout lieu en milieu liquide polaire (eau).

Ces réactions forment des carbanions (anion avec une charge négative sur C) et des carbocations

(cation avec une charge positive sur C). Ce sont des intermédiaires réactionnels importants.

5. Aspect géométrique

Il permet l’obtention d’information sur les mécanismes réactionnels pour deux raisons :

-l’encombrement des sites réactionnels jouent un rôle important dans la réactivité des molécules.

-les réactions augmentent les contraintes moléculaires (encombrement, déformation) sont favorisées voir empêchées.

Suivant la géométrie des réactants, la réaction peut être :

-régiospécifique : un seul isomère de position

-régiosélective : mélange d’isomères de position dont une majoritaire

-stéréospécifique : un seul stéréoisomère

-stéréosélective : mélange de stéréoisomères dont une majoritaire

*Exemple*  5: addition de HBr sur le propène

Cette réaction est régiosélective, le mécanisme réactionnel doit justifier cette géométrie particulière des composés formés.

6. Dénomination générale des mécanismes réactionnels

Le mécanisme réactionnel est souvent nommé par un symbole composé de lettres et de chiffres :

-première lettre (en majuscule) relative au bilan de la réaction : A, S, E, R pour addition, substitution, élimination, réarrangement

-seconde lettre (en majuscule mais en indice) relative au réactif : N, E, R pour nucléophile, électrophile, radicalaire

-chiffre relatif à la cinétique : 1, 2 pour l’ordre global de la réaction

-parfois en plus des caractères spécifiques du substrat (Ar pour aromatique), du catalyseur (cb pour une catalyse basique), ou encore de la géométrie (i pour intramoléculaire)