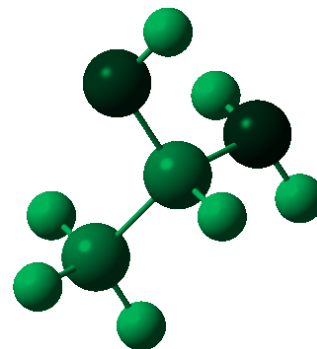


MECANISMES EN CHIMIE ORGANIQUE



I. Rappels de vocabulaire

1. Distinction réactif-substrat
2. Acides et bases en chimie organique
3. Nucléophilie et électrophilie

II. Classification des réactions

1. Réactions acide/base
2. Réactions de substitution (S)
3. Réactions d'additions (A)
4. Réactions d'élimination (E)

III. Substitutions nucléophiles

1. Présentation générale des halogénoalcane. ATTENTION : BILAN D'UNE SN A CONNAITRE PAR CŒUR !!!!!
2. Faits expérimentaux
3. Mécanisme limite 1 : la S_N2
 - a. Aspect cinétique et mécanisme
 - b. Aspect stéréochimique
4. Mécanisme limite 2 : la S_N1
 - a. Aspect cinétique et mécanisme
 - b. Aspect stéréochimique
5. Compétition S_N1 / S_N2
 - a. Contrôle thermodynamique/contrôle cinétique : rappels
 - b. Influence de la classe de l'halogénoalcane
 - c. Autres influences : à discuter en deuxième lieu

IV. Réactions d'élimination

1. Définition : la β -élimination. ATTENTION : BILAN D'UNE SN A CONNAITRE PAR CŒUR !!!!!
2. Régiosélectivité : la règle de Zaitsev
3. Mécanisme limite E2
 - a. Aspect cinétique et mécanisme
 - b. Aspect stéréochimique
 - c. Compétition
4. Compétition SN / E

Lu dans les rapports de jury

- Les notions de contrôle cinétique et thermodynamique sont très souvent mal comprises : une sélectivité, basée sur la plus ou moins grande stabilité d'un composé semble suffire aux candidats pour évoquer un contrôle thermodynamique, alors même qu'ils raisonnent sur un intermédiaire de réaction. **(ENS)**
- Les effets électroniques de quelques groupements sont parfois erronés : il est parfois attribué un effet donneur au groupe carbonyle et évoqué maladroitement un effet « attracteur » d'un oxygène chargé négativement. **(Centrale)**
- Les candidats confondent une charge formelle et une lacune électronique. Cela les amène parfois ajouter une charge +I sur une espèce neutre telle BH_3 , ou inversement ne pas attribuer de charge +I à un carbocation car il y a déjà une lacune sur l'atome de carbone. **(CCP)**
- Confusion dans les propriétés acido-basiques des alcools, amines et dérivés provenant d'une méconnaissance des ordres de grandeur des pK_A utiles en chimie organique. Ainsi, Pour la majorité des candidats, une amine est une base capable de déprotoner un alcool ! **(CCP)**
- Le jury apprécie que le candidat accompagne l'écriture [d'un mécanisme réactionnel] au tableau d'une présentation orale utilisant un vocabulaire adapté et qui permette d'identifier la nature des différentes étapes (addition nucléophile, élimination, ...) **(Centrale)**
- Les groupes donneurs et accepteurs ne sont pas toujours identifiés, les réactivités nucléophiles et électrophiles ne sont pas toujours comparées lorsque plusieurs sites ou substrats entrent en compétition. **(Centrale)**
- Le caractère nucléofuge d'un groupe est souvent mal expliqué (la notion de polarisabilité ne semble pas être un critère pour beaucoup de candidats). **(ENS)**
- La proposition d'un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}1$ ou $\text{S}_\text{N}2$ reste aléatoire. En particulier, avant d'invoquer d'éventuels effets de solvants (notion hors programme), il est plus pertinent se commencer par s'interroger sur la classe de l'halogénoalcane et la nucléophilie du réactif. **(ENS)**
- Il a été observé une confusion totale dans le cas d'une compétition $\text{S}_\text{N}1/\text{S}_\text{N}2$ dès que le carbocation intermédiaire n'est pas conventionnel comme un carbocation tertiaire déstabilisé par l'effet attracteur d'une fonction acide carboxylique avoisinante. **(X)**
- Le 2 de $\text{S}_\text{N}2$ correspond souvent à deux étapes dans le mécanisme et aboutit donc à l'écriture en fait d'un mécanisme limite $\text{S}_\text{N}1$. **(CCP)** *(Note de Mme Ganivet : en réalité le 2 de $\text{S}_\text{N}2$ signifie « acte élémentaire bimoléculaire », il y a donc une seule étape dans le mécanisme.)*

Extrait du programme officiel

Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.

β -élimination $E2$; propriétés cinétiques et stéréochimiques, régiosélectivité.

Addition nucléophile sur l'exemple des réactions opposant un organomagnésien mixte et un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone ; conditions opératoires.

Compétitions substitution-élimination.

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique. Un modèle pour l'état de transition : le postulat de Hammond.

Mettre en œuvre un protocole expérimental permettant de réaliser une transformation simple en chimie organique.

Analyser et justifier les choix expérimentaux dans une synthèse organique.

Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique.

Utiliser le formalisme des flèches courbes pour décrire un mécanisme en chimie organique.

Exploiter les notions de polarité et de polarisabilité pour analyser ou comparer la réactivité de différents substrats.

Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N1 ou S_N2 par des facteurs structuraux des substrats ou par des informations stéréochimiques sur le produit.

Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelles d'une transformation simple en chimie organique (substitution nucléophile, β -élimination $E2$) en utilisant un vocabulaire précis.

Déterminer le produit formé lors de la réaction d'un organomagnésien mixte sur un aldéhyde, une cétone ou le dioxyde de carbone et inversement, prévoir les réactifs utilisés lors de la synthèse magnésienne d'un alcool ou d'un acide carboxylique.

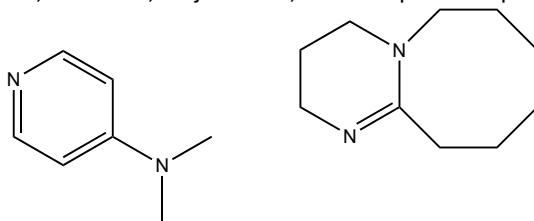
Tracer, commenter et utiliser un profil énergétique à l'échelle microscopique.

Reconnaître les conditions d'utilisation du postulat de Hammond et prévoir l'obtention des produits lorsque deux réactions sont en compétition.

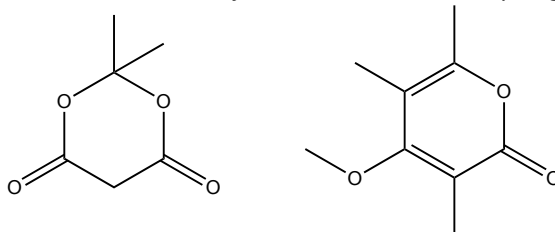
Document 1 : Pour s'entraîner sur les acides/bases et nucléophiles / électrophiles

Application 1 :

Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en justifiant, le site le plus basique.

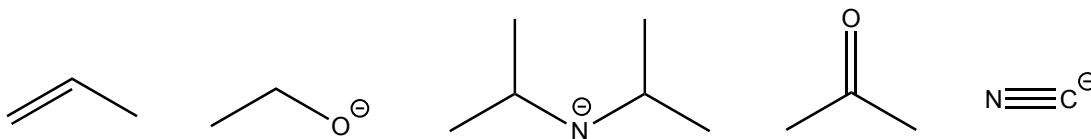


Pour chacune des molécules suivantes, identifier, en le justifiant, les atomes d'hydrogène les plus acides :

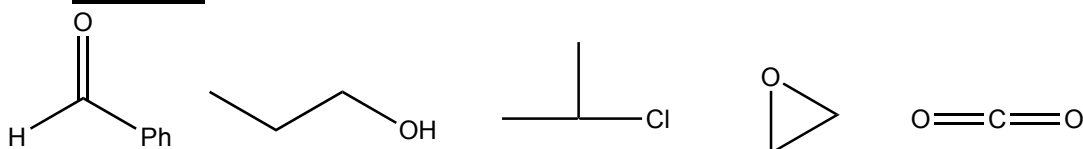


Application 2 :

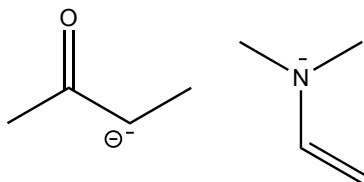
☐ Ajouter les lacunes électroniques, les doublets non liants et les charges partielles nécessaires pour mettre en évidence le site **nucléophile** des entités suivantes :



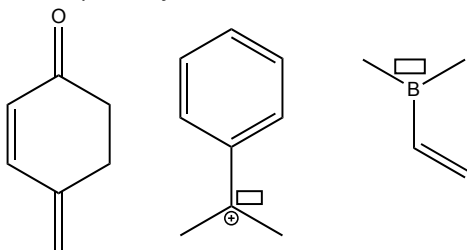
☐ Ajouter les lacunes électroniques, les doublets non liants et les charges partielles nécessaires pour mettre en évidence le site **électrophile** des entités suivantes :



☐ Indiquer en justifiant à l'aide formes mésomères les positions des atomes nucléophiles.



☐ Indiquer en justifiant à l'aide formes mésomères les positions des atomes électrophiles.



Document 2 : Classification des réactions en chimie organique

1. Réactions de substitutions (symbole S)

☞ Un atome ou groupe d'atomes (groupe partant) d'une molécule substrat est remplacé par un autre. Ce type de réaction n'implique que la modification de deux liaisons simples.

2. Réactions d'addition (symbole A)

☞ Un substrat insaturé (liaison multiple ou cycle) fixe une molécule dite réactif conduisant à une nouvelle molécule dite produit sans aucun sous-produit.

3. Réactions d'élimination (symbole E)

☞ L'élimination est la réaction inverse d'une addition. Le départ de deux groupes d'atomes (portés le plus souvent par deux carbones adjacents) provoque la formation d'une petite molécule (minérale) et la création d'une double liaison.

Document 3 : Faits expérimentaux pour les substitutions nucléophiles S_N

☐ Réactions **exothermiques**, quasi-totales.

☐ On opère en **phase liquide**, dans un solvant **polaire**, fonction de la nature du nucléophile utilisé, et aux **températures usuelles**.

☐ Aspect cinétique : on observe, en fonction des réactifs et du solvant, un **ordre global de 2**, de **1** ou **pas d'ordre courant**.

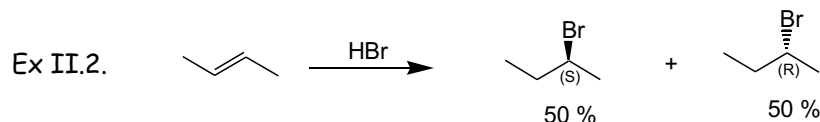
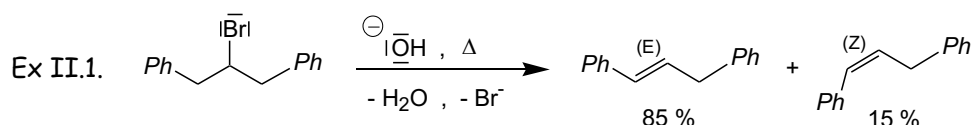
☐ Aspect stéréochimique : avec une étude polarimétrique sur des RX optiquement actifs, on observe en fin de réaction :

- une modification (inversion ou non) du pouvoir rotatoire
- une annulation du pouvoir rotatoire (racémisation)

Deux mécanismes limites permettent d'interpréter ces faits : en réalité, la façon dont ça se passe se situe entre les deux.

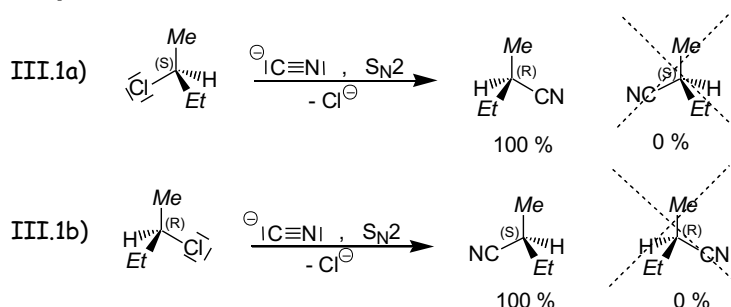
Document 4 : Stéréosélectivité et stéréospécificité d'une réaction

☐ **Application 1** : Ces réactions sont-elles stéréosélectives ?



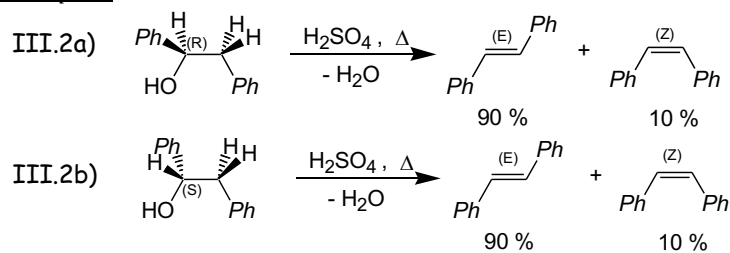
☐ **Application 2** :

Exemple 1 :



Conclusion : Cette réaction est-elle stéréospécifique ?

Exemple 2 :

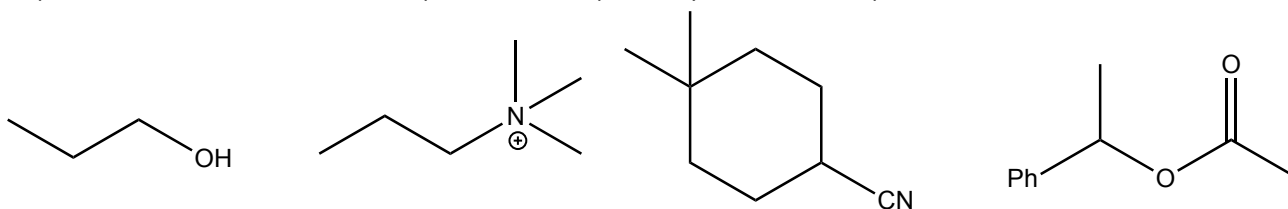


Conclusion : Cette réaction est-elle stéréospécifique ?

Document 5 : Applications S_N

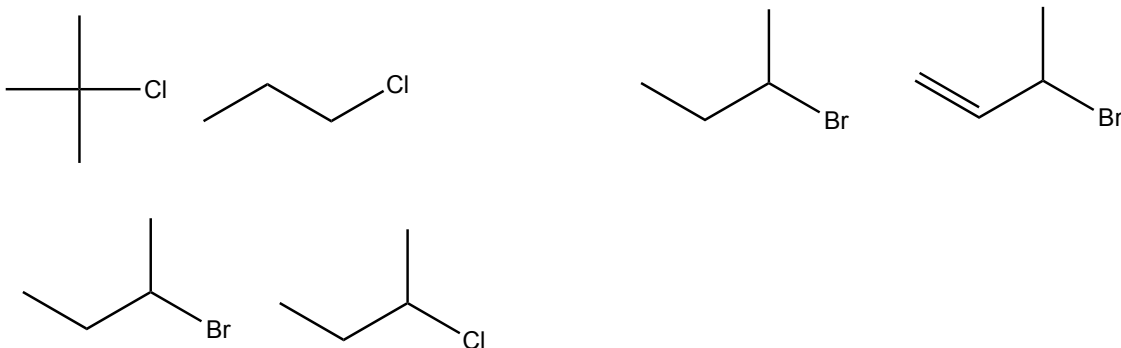
□ Application 1 :

Proposer un bromoalcane et un nucléophile utilisables pour la synthèse des composés suivants :

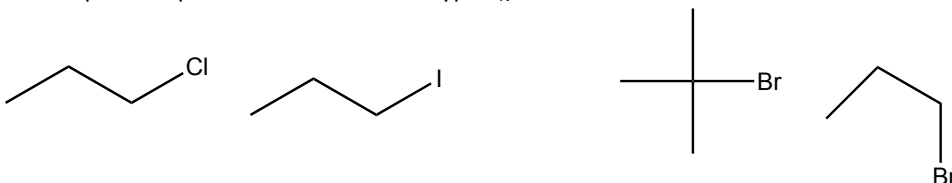


□ Application 2 :

Pour chacun des couples suivants, préciser, en justifiant, quelle molécule réagit le plus facilement selon un mécanisme de type S_N1 :



Même question pour un mécanisme de type S_N2 :



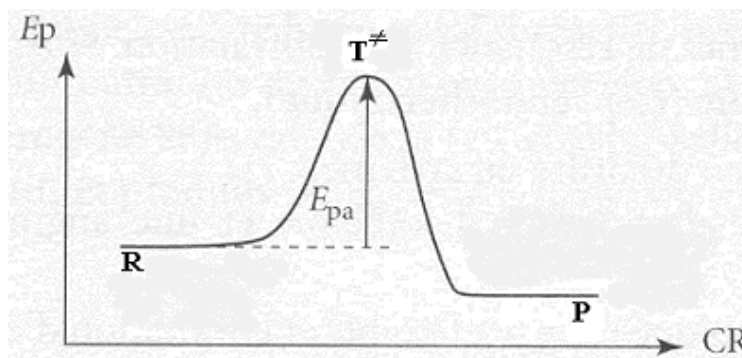
Document 6 : Evolution énergétique d'une réaction

□ Profil réactionnel : $E_p = f(CR)$

Pour un acte élémentaire $R \rightarrow P$

$T^\ddagger$: état de transition ; correspond à un maximum d'énergie potentielle (espèce instable, non isolable)

E_{pa} : énergie potentielle d'activation ; plus la barrière énergétique est élevée, plus l'acte élémentaire sera difficile

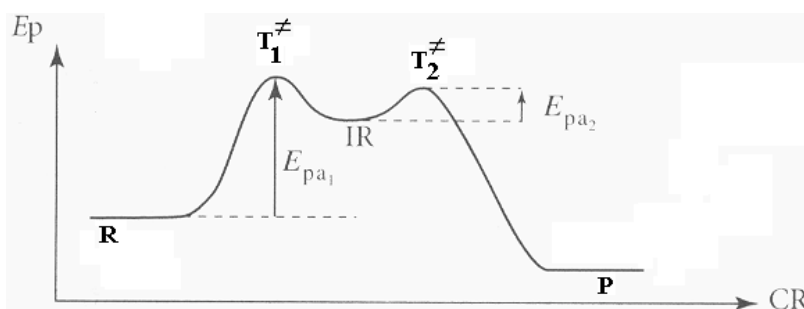


Pour une réaction complexe $R \rightarrow P$ se déroulant en deux étapes

- (1) $R \rightarrow IR$
- (2) $IR \rightarrow P$

IR : intermédiaire réactionnel

- correspond à un minimum local sur la courbe d'énergie potentielle
- espèce généralement très réactive (peu stable, haute en énergie) ayant une durée de vie très courte
- sa durée de vie est suffisante pour être détecté et isolé (dans certaines conditions)

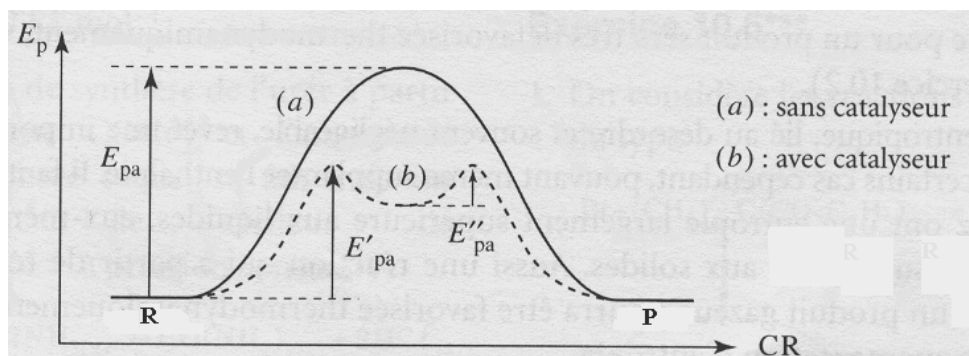


Dans cet exemple, l'étape (1) est beaucoup plus difficile que l'étape (2) : l'étape (1) est cinétiquement déterminante.

□ Notion de catalyse

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'accélérer une réaction chimique sans en modifier le bilan (ni les grandeurs thermodynamiques relatives aux réactifs R ou aux produits P).

Un catalyseur ne figure pas dans l'équation bilan, mais intervient au cours du déroulement du mécanisme : une réaction initialement élémentaire devient complexe avec au moins deux actes élémentaires (un de consommation et un de régénération du catalyseur) chacun plus rapide que l'acte élémentaire initial.



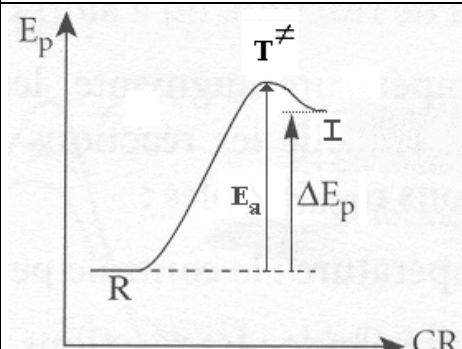
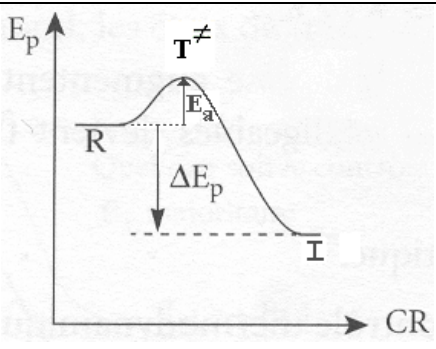
(a) : sans catalyseur

(b) : avec catalyseur

Document 7 : Postulat de Hammond

La connaissance parfaite de la structure d'un état de transition étant difficile, le postulat de Hammond va nous permettre de raisonner sur une espère connue d'énergie voisine.

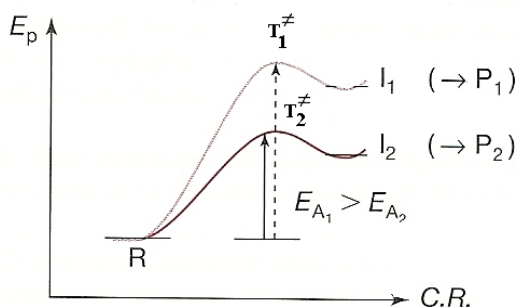
Postulat de Hammond : Si deux états successifs sur le chemin réactionnel ont des énergies très proches, alors leur interconversion ne demande qu'une faible modification de leurs structures moléculaires (c'est à dire ont des structures très similaires).

Acte élémentaire $R \rightarrow I$ très endothermique ($\Delta E_p \gg 0$)	Acte élémentaire $R \rightarrow I$ très exothermique ($\Delta E_p \ll 0$)
 Etat de transition dit « tardif » - E_a élevée - $T^\ddagger$ a une structure et une énergie proches de celles de I	 Etat de transition dit « précoce » - E_a faible - $T^\ddagger$ a une structure et une énergie proches de celles de R

Conséquence : Dans le cas d'un état de transition tardif, une plus grande stabilité de l'intermédiaire de réaction entraîne une plus grande stabilité de l'état de transition qui lui donne naissance.

RQ : cela se traduit par le « principe de non croisement » des courbes énergétiques, principe toujours vérifié dans le cas d'un état de transition tardif.

☛ Cas « usuel » : lors de la 1^{ère} étape d'un mécanisme, cinétiquement déterminante (C.D.), un réactif R peut donner deux intermédiaires de réaction, notés I_1 et I_2 . On suppose I_2 plus stable que I_1 :



$\Rightarrow E_p(I_2) < E_p(I_1)$ (car I_2 est plus stable que I_1)

$\Rightarrow E_p(T_2^\ddagger) < E_p(T_1^\ddagger)$ d'après le postulat de Hammond (état de transition tardif car l'étape est CD donc difficile, d' E_a élevée)

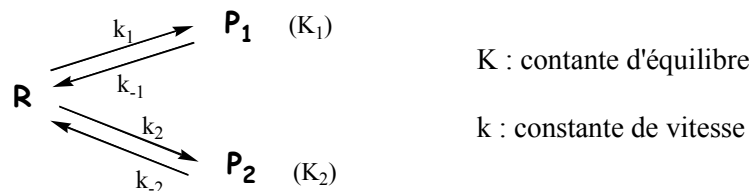
$\Rightarrow I_2$ se forme plus facilement que I_1

$\Rightarrow$ Le produit P_2 (formé à partir de I_2) sera formé plus rapidement que le produit P_1 (formé à partir de I_1) car cette 1^{ère} étape est C.D.

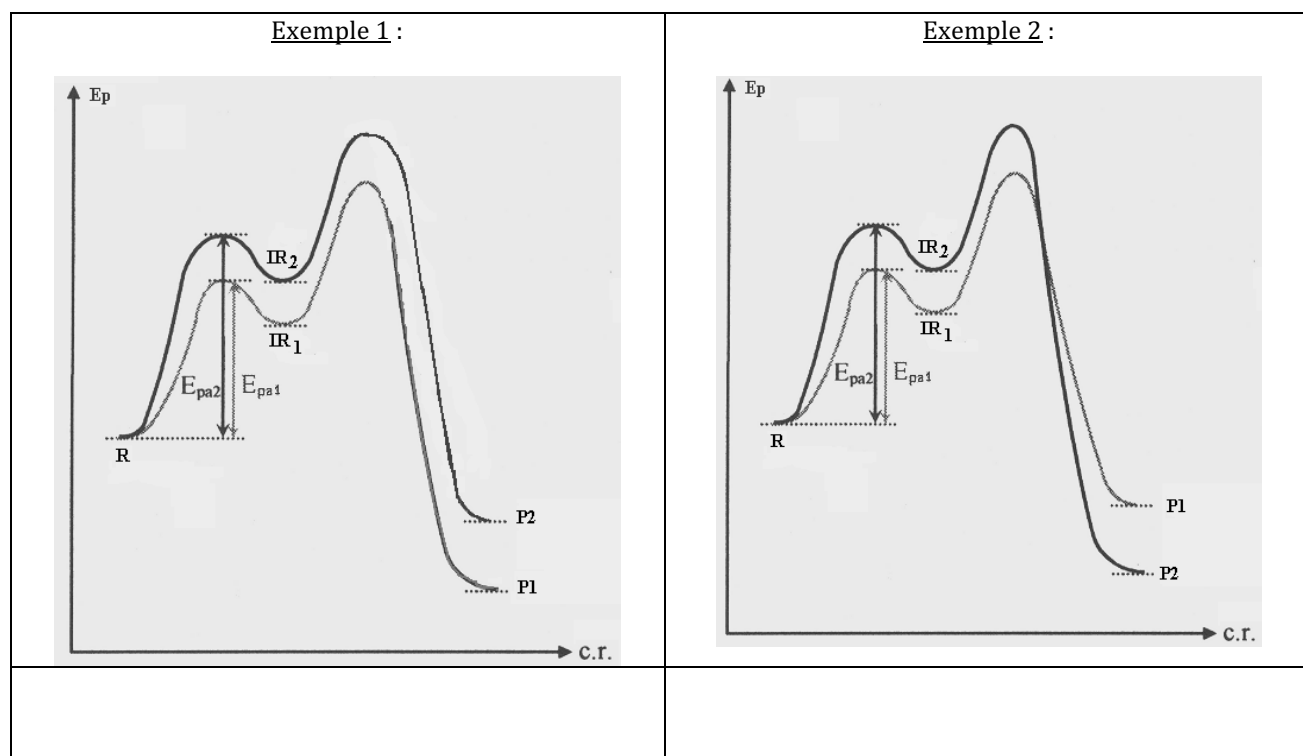
Document 8 : Contrôle cinétique / contrôle thermodynamique

□ Présentation

Selon les conditions opératoires, certains réactifs peuvent donner différents produits par le biais de réactions parallèles. Par exemple :



- Si la réaction est sous **contrôle cinétique**, le produit majoritaire est le produit formé le plus facilement (produit cinétique).
- Si la réaction est sous **contrôle thermodynamique**, le produit majoritaire à l'équilibre est le produit le plus stable (produit thermodynamique).



□ Facteurs influençant le contrôle

Contrôle thermodynamique (équilibre atteint) :

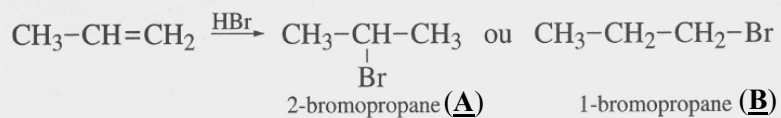
⇒ favorisé par des températures élevées et des durées de réaction grandes

Contrôle cinétique :

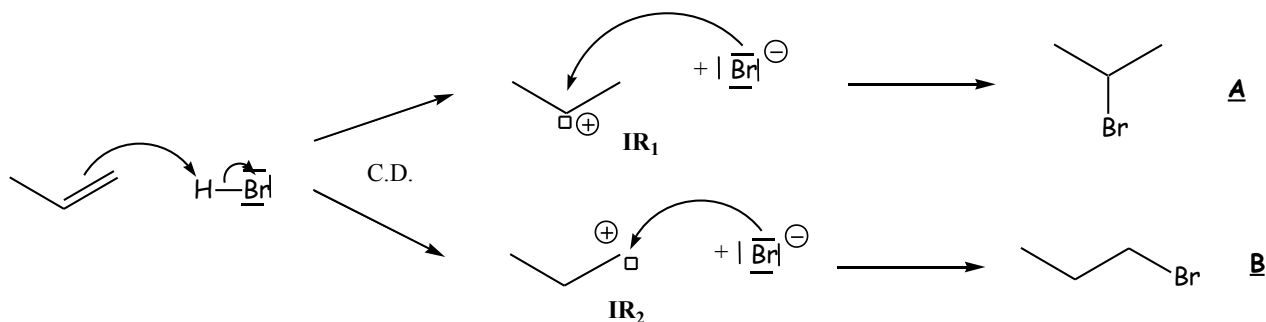
⇒ favorisé par des basses températures et des durées de réaction faibles

Document 9 : Exemples de réactions sous contrôle thermodynamique ou cinétique

Ex 1 : Hydrobromation en milieu polaire du propène



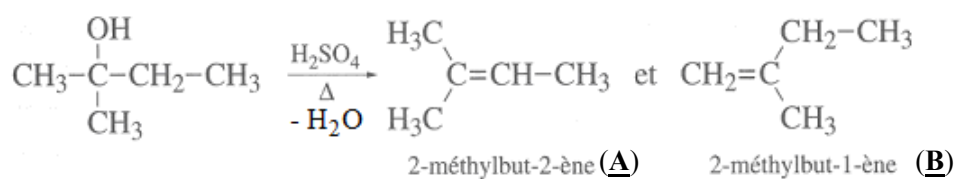
Le mécanisme est le suivant :



On précise qu'un carbocation non conjugué est d'autant plus stable qu'il est substitué par des groupes alkyles.

La réaction est sous contrôle cinétique. Quel est le produit majoritaire ?

Ex 2 : Déshydratation d'un alcool

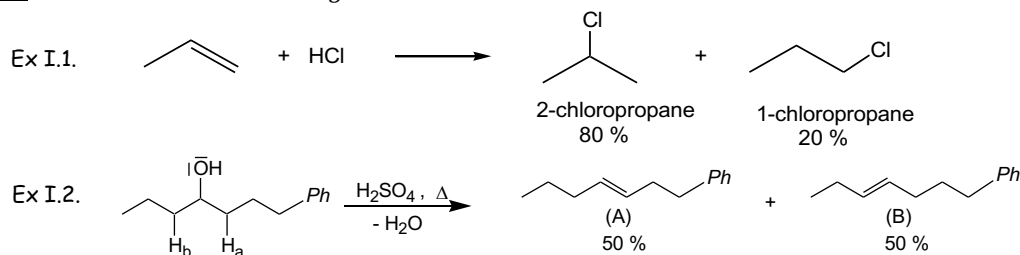


On précise qu'un alcène non conjugué est d'autant plus stable qu'il est substitué par des groupes alkyles.

La réaction est sous contrôle thermodynamique. Quel est le produit majoritaire ?

Document 10 : Régiosélectivité d'une réaction

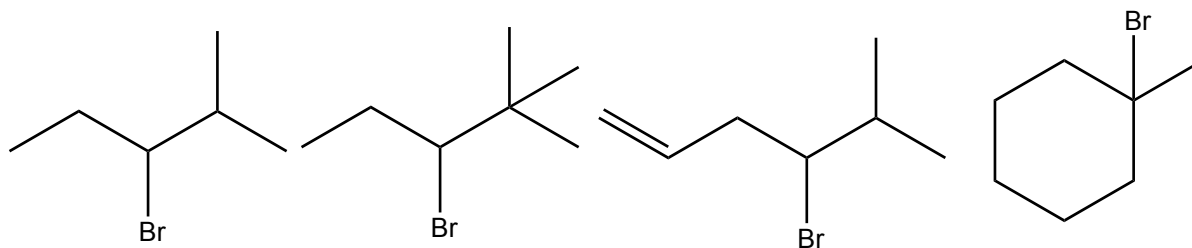
Exemples : Ces réactions sont-elles régiosélectives ?



Document 11 : Pour s'entraîner sur la E2

□ Application 1 :

A partir des réactifs suivants, déterminer, en justifiant, la structure du produit majoritaire obtenu par une élimination E2.



□ Application 2 :

Déterminer, en justifiant, la stéréochimie du produit majoritaire obtenu par une élimination E2 sur les réactifs suivants :

