



Réactivation de la chimie organique de PCSI

CONCOURS CENTRALE (2014) → Partie I.B.

IB1 - Etude de 5 mécanismes proposés.

- (a)
(b)
(c)
(d) } Voir annexe (document réponse)

Rappel: le carbone qui reçoit le groupement:

⊕ passe de AX_3 à AX_4
⇒ addition

⊖ passe de AX_4 à AX_3
⇒ élimination

⊙ reste AX_4 ⇒ substitution.

IB2 - Validation expérimentale

Etude cinétique: ordres 1 par l'estre et 1 par HO^- :

⇒ cela signifie que dans l'étape cinétiquement déterminante, ($v = v_{ECD} = k [Estr] [HO^-]$), il doit y avoir 1 nombre stoechiométrique égal à 1 par l'estre et 1 par HO^- .

Méca 1: étape 1 = ECD → Nbes stoech OK.

Méca 2: Une seule étape ⇒ elle est cinétiquement déterminante
⇒ OK par nbes stoech.

Méca 3: Etape 1 = ECD mais HO^- n'intervient pas.

Méca 4)
Méca 5) pas d'élément fourni pour identifier l'ECD.

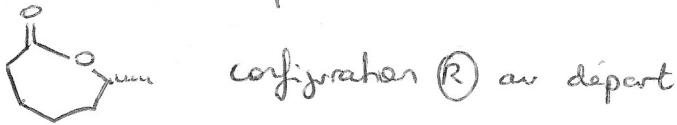
En revanche, la formation d'un carbocation est généralement très difficile ⇒ cinétiquement déterminante

Par méca 4, on risque d'avoir $v_4 = v_{\text{étape 1}} = k_1 [Estr]$
⇒ à rejeter.

Les équilibres acido-basiques sont généralement instantanés, donc non cinétiquement déterminants.

Méca 5, $v_5 \approx v_{\text{étape 1}} = k_1 [Estr] [HO^-]$ ⇒ OK.

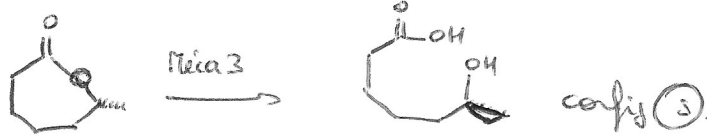
Etude stéréochimique



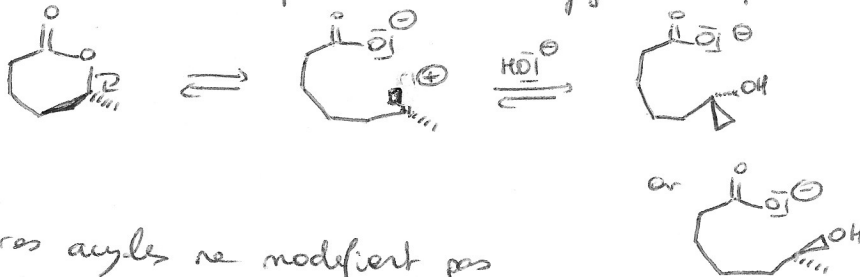
Par conséquent, la configuration n'est pas modifiée par la réaction d'hydrolyse.

⇒ toute réaction qui modifie ce carbone et à éliminer ⇒ le mécanisme à coupure acyle et à éliminer.

Méca 2: il y aurait S_N2 sur ce carbone
⇒ inversement de Walden



Méca 4: formerait 1 carbocation sur lequel l'addition de HO⁻ donnerait 2 configurations.



Coups acyle ne modifient pas cet atome de carbone ⇒ configuration inchangée.

⚠ Entrez obligatoirement la lacune sur un carbocation!

Etude par marquage

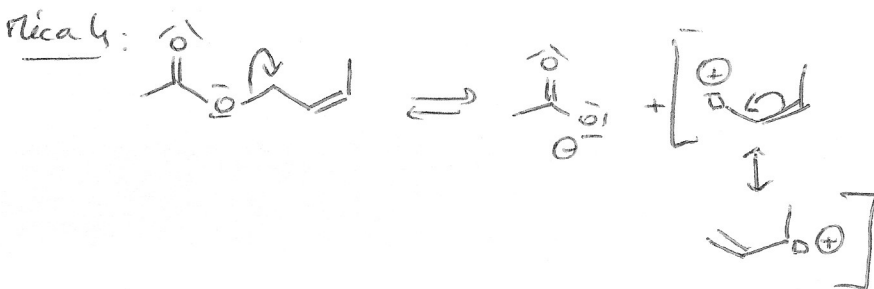
le marquage prouve que l'atome d'oxygène final dans l'ester provient de HO⁻ ⇒ HO⁻ doit se fixer sur le carbone du groupe acyle


⇒ Rupture acyle à observer

⇒ Rupture alkyle à éliminer

Etude d'Ingold

L'ester étudié prouve que le mécanisme ne passe pas par 1 carbocation.



⚠  n'est pas 1 carbocation mais 1 ion acylium.

Seul le mécanisme 4 passe par 1 carbocation.

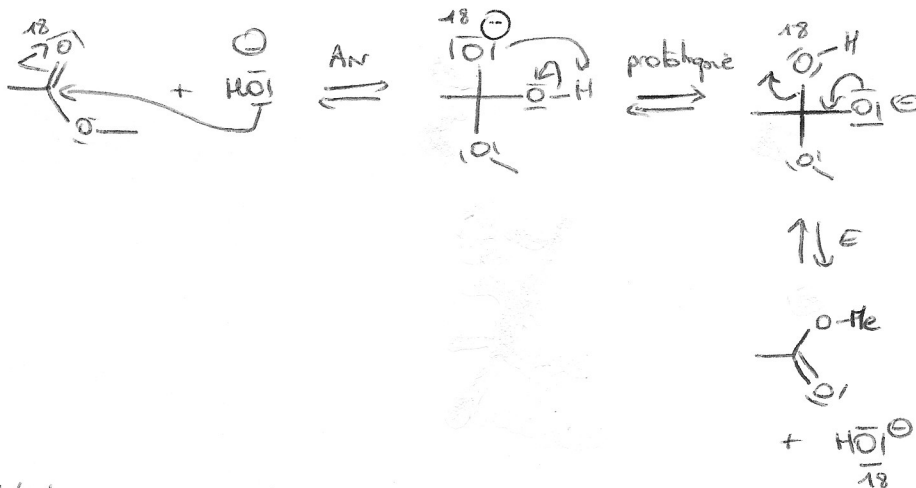
L'étape suivante consiste en l'addition de HO^- sur le carbocation

- ⇒ 2 sites possibles pour la liaison
- ⇒ 2 alcools possibles
- ⇒ Réca à éliminer.

Les autres sont valides : ils n'impliquent pas de carbocation.

	1	2	3	4	5
Cinetique	✓	✓	X	X	✓
Stereochimie	✓	X	✓	X	✓
Marquage isot.	✓	X	✓	X	✓
Ingold	✓	✓	✓	X	✓
	OK				OK

Le seul mécanisme cohérent avec l'étude de Berdin et le mécanisme 1.



Ⓛ Entourer les charges en orange pour la différencier des doublets.

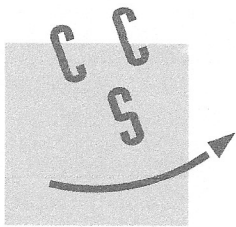
L'intermédiaire tétraédrique peut subir 1 prototypie, ce qui inverse le rôle des atomes d'hydrogène.

L'élimination de HO^- ou de MeO^- étant analogue, la nouvelle élimination est le simple retour inverse de la R^o d'addition (au niveau microscopique, tous les réactions peuvent se faire des 2 sens même si au niveau macroscopique, on ne voit les effets que du sens direct)

Avec le mécanisme 5, l'oxygène ^{18}O reste sur le groupe acyle et donc est présent dans l'acide final.

⇒ il n'y a donc aucune modification du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

⇒ mécanisme 1 validé



NOM :

Prénom :

Épreuve de **Chimie Filière PC**

Signature :

CONCOURS CENTRALE-SUPÉLEC

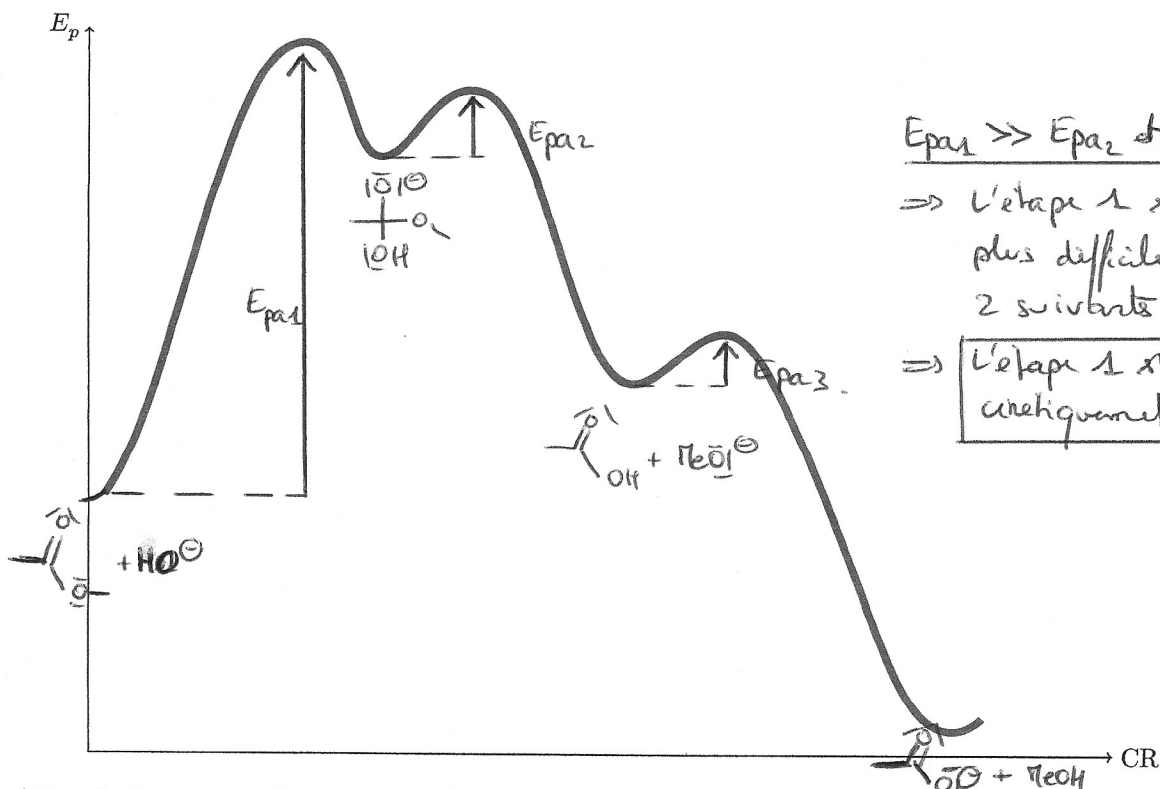
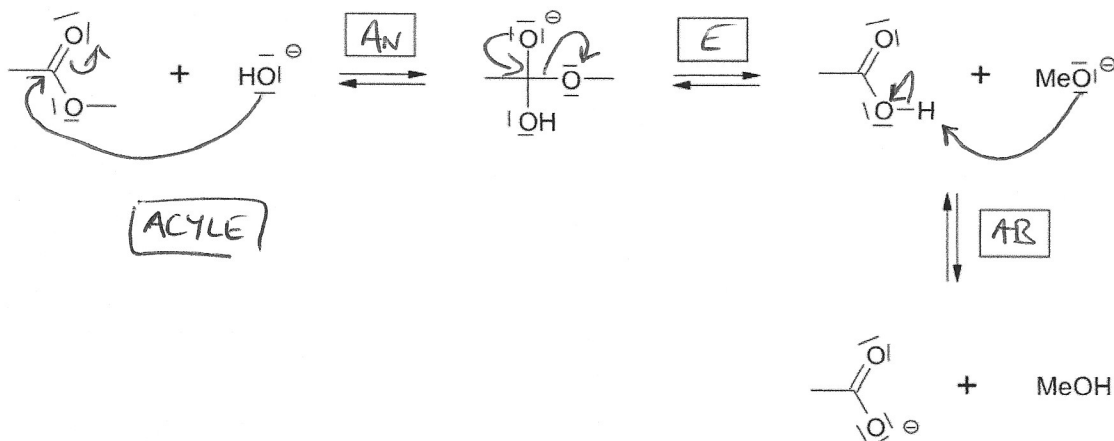
NUMÉRO DE PLACE

Ne rien porter sur cette feuille avant d'avoir rempli complètement l'en-tête

Mécanismes postulés pour l'hydrolyse basique de l'éthanoate de méthyle

Toutes les étapes de ces mécanismes ont été représentées.

Mécanisme 1



Allure du diagramme d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction pour le mécanisme 1

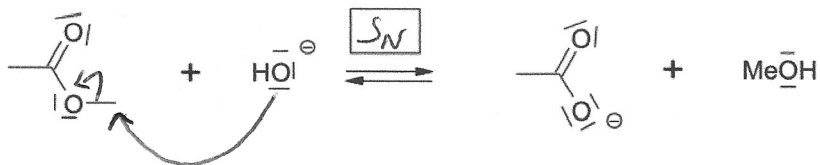
Ne rien écrire

dans la partie barrée

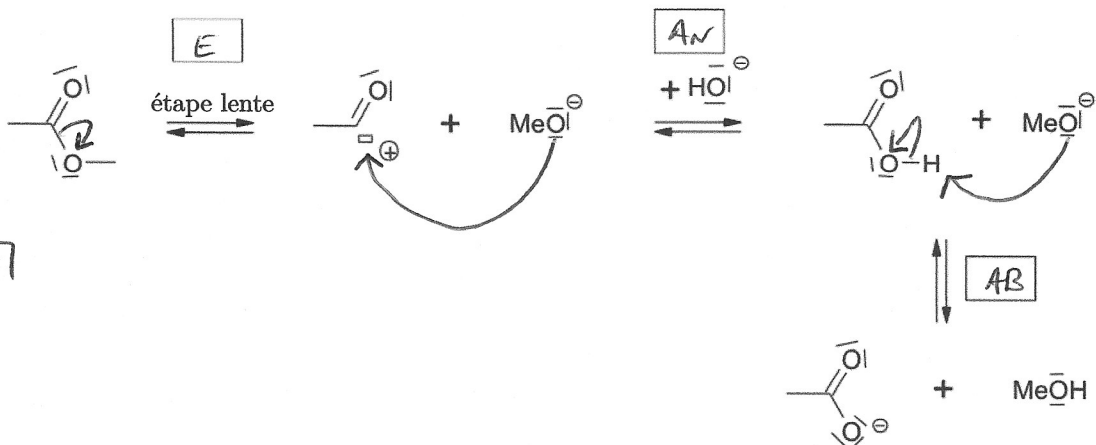
2012-012-DR

Mécanisme 2

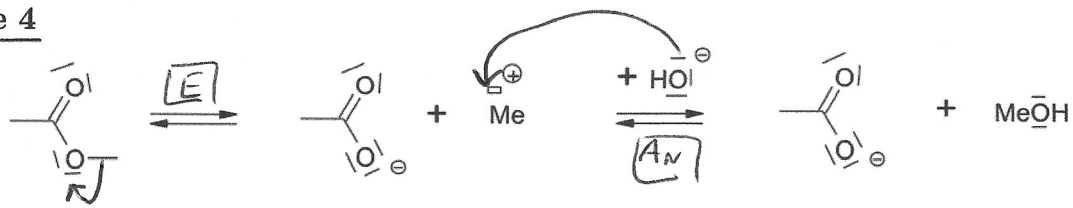
ALKYLE

Mécanisme 3

ACYLE

Mécanisme 4

ALKYLE

Mécanisme 5

ACYLE

