



C31 – Approche classique de la réactivité en chimie organique

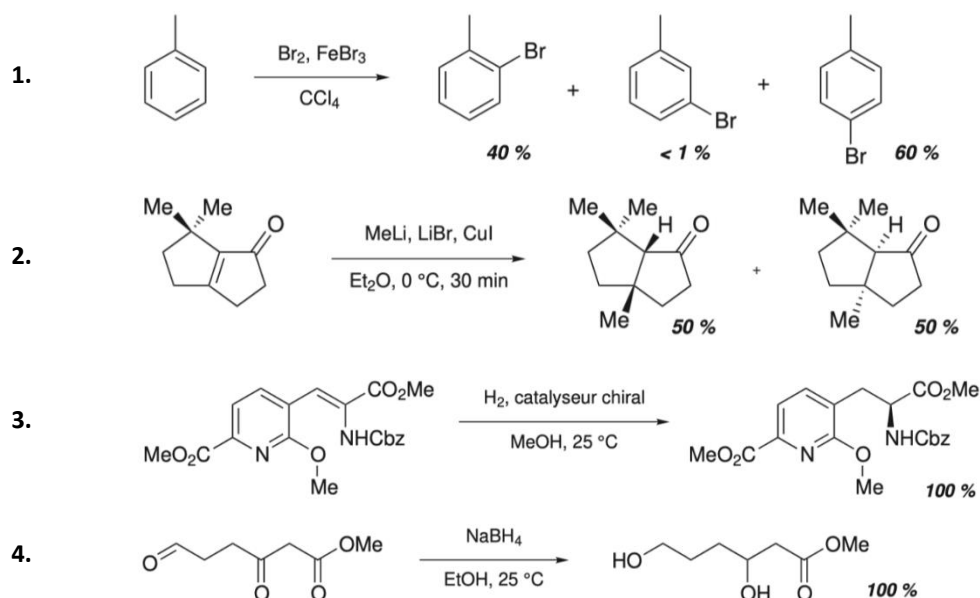
Extraits de rapports récents

- Les effets électroniques ne sont pas assez maîtrisés et par conséquent insuffisamment exploités pour permettre une interprétation correcte de la réactivité des molécules. Beaucoup de candidats confondent encore effets inductifs et mésomères et se trompent souvent entre effets donneurs et accepteurs. Pour illustration, les carbocations en alpha des fonctions carbonyles ne sont en rien stabilisés par délocalisation de la liaison C=O, au contraire ! (X)
- Si les candidats connaissent l'ordre de stabilité des carbocations simples (primaire/secondaire/tertiaire), la justification du résultat est laborieuse et l'étude de carbocations avec un groupement non alkyle devient hasardeuse... Il ne suffit pas de compter les substituants pour juger de la stabilité d'un carbocation ! Il faut analyser l'effet électronique des substituants. (X)
- L'interprétation selon les effets électroniques des différences d'acidités entre molécules semblables portant des groupements à effets donneurs ou accepteurs, a été très souvent entachée d'erreurs. Il en va de même pour justifier la stabilité d'un carbanion substitué, souvent confondu avec le cas du carbocation. Aussi, l'écriture judicieuse de formules mésomères les plus représentatives aurait été d'une aide précieuse dans l'accès au résultat. (X)
- Les valeurs de pK_a des fonctions classiques ne sont pas suffisamment connues. Il est laborieux d'obtenir le bon ordre de grandeur du pK_a du couple ammonium/amine ou encore de faire le lien avec les couples classiques vus de manière récurrente en chimie des solutions (acide acétique, phosphorique, ammoniac, thiols). (X)
- D'autres candidats ne connaissent pas les propriétés basiques de l'ammoniac et des amines et encore moins l'ordre de grandeur du pK_a des couples associés. (Centrale)
- Le rôle des solvants continue à être souvent mis de cote, voire totalement négligé ; des questions directes aux candidats ont souvent révélé d'importantes lacunes à ce sujet. (ENS)
- Il nous apparaît utile pour les candidats de connaître les formules de Lewis de quelques solvants usuels. (X)
- L'établissement d'un profil réactionnel s'avère difficile pour de très nombreux candidats et sa mise en relation avec la réaction étudiée (même dans des cas très simples type S_N1 et S_N2) n'est établie que pour moins de 25 % des candidats. (ENS)
- De nombreux candidats ne maîtrisent pas correctement les notions de diastéréosélectivité et d'énantiosélectivité. En particulier, le rapport de diastéréoisomères, lors d'une réaction diastéréosélective racémique ne peut en aucun cas être déterminé grâce à des pouvoirs rotatoires. (ENS)
- L'écriture des doublets ou des lacunes impliqués dans la réactivité est trop souvent négligée. (X)
- Le mouvement d'un doublet électronique est symbolisé par une flèche simple qui part du doublet (pas de la charge) et arrive sur le centre électrophile. Trop de candidats ne sont pas assez précis dans l'écriture des mécanismes. (ENS)
- Les correcteurs de l'écrit réitèrent leur conseil d'utiliser de la couleur (flèches de déplacement électronique, doublets électroniques et électrons célibataires) pour rendre les mécanismes réactionnels plus lisibles et déconseillent fortement de les écrire au crayon à papier ou au critérium. (Mines)
- Pour alléger l'écriture d'un mécanisme réactionnel, les candidats peuvent limiter l'écriture des doublets non liants, des lacunes électroniques et des charges formelles à la « partie réactive » de la molécule. Celle-ci englobe tous les atomes concernés par une réorganisation de la densité électronique de valence dans au moins une étape du mécanisme. (Mines)
- Nous mettons en garde les candidats quant à l'utilisation systématique d'un groupe « R » pour qualifier certaines chaînes latérales car elle empêche de voir facilement les cyclisations intramoléculaires. (X)
- Pour éviter des erreurs, la pratique de la numérotation des atomes de carbones dans les réactifs et dans les produits est à encourager. (ENS)

- 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, ...).
- Les notions de contrôle cinétique et thermodynamique sont mal comprises : une sélectivité, basée sur la plus ou moins grande stabilité d'un composé semble suffire aux candidats pour invoquer un contrôle thermodynamique, alors même qu'ils raisonnent sur un intermédiaire de réaction. (ENS)
- Le passage d'un contrôle cinétique à un contrôle thermodynamique est souvent considéré exclusivement sous l'effet de la température, en négligeant qu'il s'agit d'une conséquence d'un aspect temporel. (ENS)
- Les groupements 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)
- La comparaison des pouvoirs nucléophiles d'un alcool et d'une amine se résume à tort à un problème statistique (deux doublets non liants sur l'oxygène contre un seul sur l'atome d'azote).

1. Identification d'une sélectivité

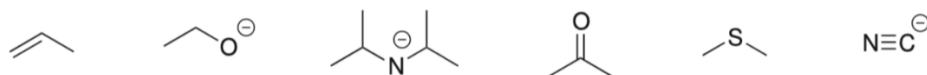
Identifier le type de sélectivité dans les transformations suivantes :



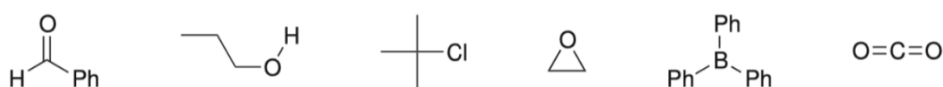
2. Réactivité et symbolisme dans le modèle classique (*)

Compléter les représentations avec lacunes électroniques et doublets non liants de manière à mettre en évidence :

1. le site nucléophile des entités chimiques suivantes :

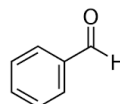
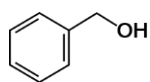


2. le site électrophile des entités chimiques suivantes :

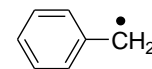
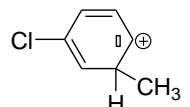
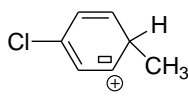
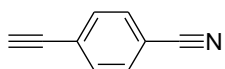
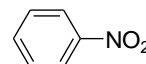
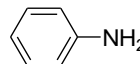
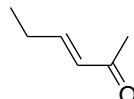
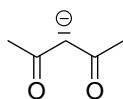
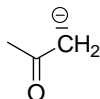


3. Délocalisation électronique (*)

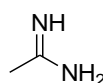
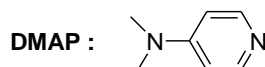
1. Décompter les électrons délocalisés dans les molécules suivantes.



2. Ecrire les formules mésomères des structures suivantes :

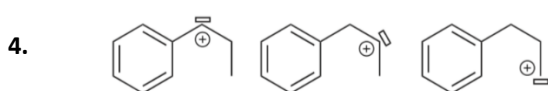
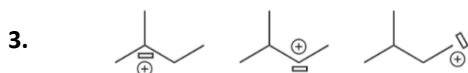
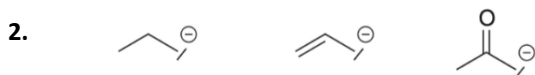
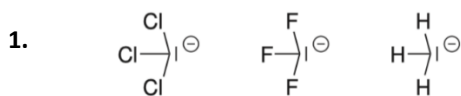


3. Décompter les électrons délocalisés dans les molécules suivantes. Déduire de l'écriture de formules mésomères, l'atome d'azote le plus nucléophile.



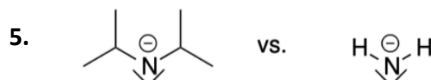
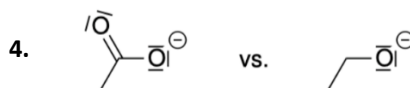
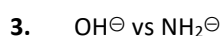
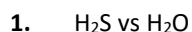
4. Stabilisation d'intermédiaires réactionnels (*)

Dans chacune des séries suivantes, classer les entités chimiques par ordre de stabilité décroissante.



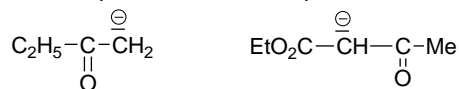
5. Nucléophilie comparée (*)

Dans les couples de réactifs proposés, identifier le réactif le plus nucléophile.

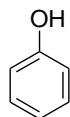


6. Modulation des propriétés acido-basiques (**)

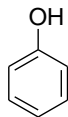
1. Attribuer les valeurs de pK_a 20 et 10 aux couples acide-base respectifs de ces des deux bases représentées.



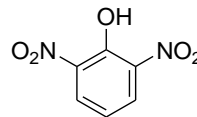
2. Justifier l'évolution des pK_a dans l'eau dans la série de phénols représentée ci-dessous.



$pK_a = 9,9$

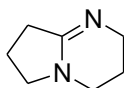


$pK_a = 7,2$



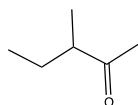
$pK_a = 0,7$

3. Attribuer les valeurs 3,0 et 4,5 aux pK_a des couples acide carboxylique/ion carboxylate de chacun des deux acides suivants : acide 2-hydroxybenzoïque et acide 4-hydroxybenzoïque.
4. La DBN, représentée ci-dessous, est à la fois acide et basique. Identifier le site le plus basique de la DBN. Identifier l'atome d'hydrogène le plus acide.

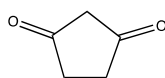


7. Identification d'atomes d'hydrogène labiles (*)

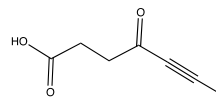
Identifier les éventuels atomes d'hydrogène labiles ($pK_a < 25$) des molécules suivantes :



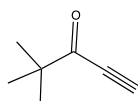
A



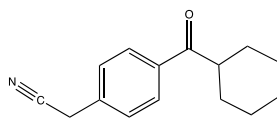
B



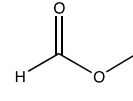
C



D



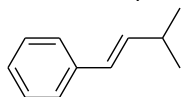
E



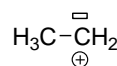
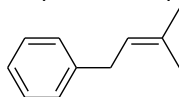
F

8. Comparaison de stabilisations (*)

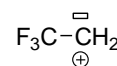
Identifier dans chacun des couples suivants l'espèce chimique la plus stabilisée :



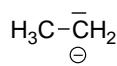
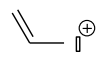
et



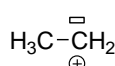
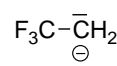
et



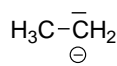
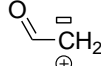
et



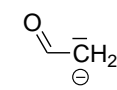
et



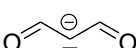
et



et



et



9. Hydrolyses par S_N1 (*)

L'expérience montre que les hydrolyses du 3-chloro-3-méthylpent-1-ène (**A**) et du 3-chloro-3-méthylpentane (**B**) dans un mélange eau-acétone sont de type S_N1.

1. Écrire les équations de ces réactions. Proposer une méthode expérimentale pour un suivi cinétique.
2. L'hydrolyse de (**A**) est plus facile que celle de (**B**). Justifier en appuyant votre réponse sur un profil réactionnel.
3. L'hydrolyse de (**A**) fournit deux alcools (**A**₁) majoritaire et (**A**₂) minoritaire. Justifier.
4. Quel isomère de A conduirait dans les mêmes conditions aux alcools (**A**₁) et (**A**₂) ?

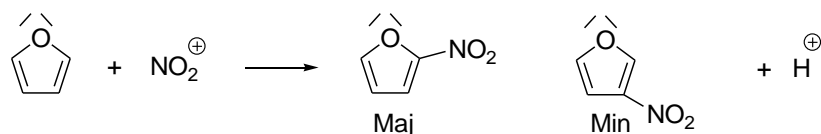
10. Élimination par un mécanisme réactionnel de type E2 (**)

On étudie la déshydrobromation du 2-bromo-2-méthylbutane (**A**) par action d'un alcoolate de potassium RO⁻ K⁺. Un mélange de deux alcènes est obtenu : **A**₁ le plus substitué et **A**₂ le moins substitué. Le mécanisme réactionnel est de type E2.

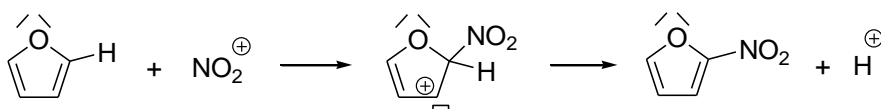
1. Écrire les mécanismes justifiant la formation de **A**₁ et **A**₂. Ces réactions donnent-elles lieu à la formation de plusieurs stéréoisomères des produits **A**₁ et **A**₂.
2. Avec le méthanolate de sodium, le mélange final contient 70 % de **A**₁ et 30 % de **A**₂, alors qu'avec le tertio-butylate de potassium, il contient 46 % de **A**₁ et 54 % de **A**₂. Justifier.

11. Nitration d'un composé aromatique (**)

On étudie les résultats de la réaction de nitration du furane, composé aromatique.



1. Le mécanisme est représenté ci-dessous. Le compléter avec le schéma de Lewis de l'ion NO₂⁺ et en faisant apparaître les flèches courbes modélisant les mouvements de doublets d'électrons.



Qualifier chacune des étapes (substitution, addition, élimination, oxydation, réduction, réaction acido-basique...). Identifier le rôle joué par le furane dans cette réaction.

2. Utilisation du postulat de Hammond.
 - a) Après avoir tracé un profil énergétique pour ce mécanisme, identifier l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme. Est-ce l'étape élémentaire durant laquelle se joue la régiosélectivité ?
 - b) À l'aide d'un raisonnement utilisant le postulat de Hammond, expliquer quel est le produit majoritaire attendu. Le résultat est-il cohérent avec celui conduit par l'approche orbitalaire ?