Mécanismes réactionnels

Niveau: Terminale STL SPCL

Elément imposé: Mettre en oeuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

Extraits du programme officiel

Programme de 1ère

Réactions de synthèse.	- Déterminer le type d'une réaction (substitution, addition, élimination ou acide-base) à partir de l'examen de la structure des réactifs et des produits.
Sites électrophiles et nucléophiles.	- Identifier les sites électrophiles et nucléophiles des différents réactifs pour une synthèse donnée.
Hydrogène labile.	- Identifier l'atome d'hydrogène labile dans les alcools et les acides carboxyliques ; comparer leurs acidités en raisonnant sur la stabilisation des bases conjuguées par mésomérie.
Formalisme des flèches courbes pour représenter un mouvement de doublet d'électrons.	- Représenter par des mouvements de doublets d'électrons le mécanisme d'une réaction d'un acide carboxylique avec l'ion hydroxyde ou un ion alcoolate.
Hydrogénation d'un alcène, d'un aldéhyde ou d'une cétone.	- Écrire l'équation d'une réaction d'hydrogénation.
Réactivité des alcools (élimination, substitution, propriétés acido-basiques).	- Déterminer la formule des produits résultant de la déshydratation d'un alcool. - Interpréter un mécanisme réactionnel fourni pour la transformation d'un alcool et écrire l'équation de la réaction correspondante. - Repérer un catalyseur dans une transformation donnée. **Capacité expérimentale :** réaliser une synthèse à partir d'un alcool.

Bulletin officiel de l'éducation nationale, Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse.

Programme de Terminale

Mécanismes réactionnels	
Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes. Carbocation, carbanion. Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique. Mésomérie. Intermédiaires réactionnels. Catalyseur.	- Nommer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination). - Illustrer les étapes élémentaires d'un mécanisme fourni à l'aide du formalisme des flèches courbes. - Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR. - Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères. - Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange. - Identifier les formes mésomères de molécules ou d'ions simples en exploitant des schémas de Lewis fournis. - Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni. - Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme. **Capacité expérimentale :** - Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.

Bulletin officiel de l'éducation nationale, Ministère de l'Éducation nationale et de la Jeunesse.

Prérequis de la leçon

→ Réactions acide-base, d'oxydoréduction, de substitution, d'élimination, d'addition

→ Stéréoisomérie, énantiomérie et diastéréoisomérie

→ Notion de catalyseur

→ Sites électrophiles et nucléophiles

→ Fonctions chimiques

→ Théorie VSEPR

→ Capacités expérimentales d'extraction, de séparation, de purification et de contrôle de pureté (CCM et utilisation d'un banc Kofler) de 1ère et de Terminale.

Objectifs pédagogiques de la leçon

→ Savoir exploiter le formalisme des flèches courbes pour comprendre un mécanisme.

→ Reconnaître les réactifs, les produits, les intermédiaires et le catalyseur ainsi que son rôle dans un mécanisme réactionnel.

→ Reconnaître un carbocation et un carbanion, discuter qualitativement de sa stabilité et en déduire la stéréochimie des produits obtenus.

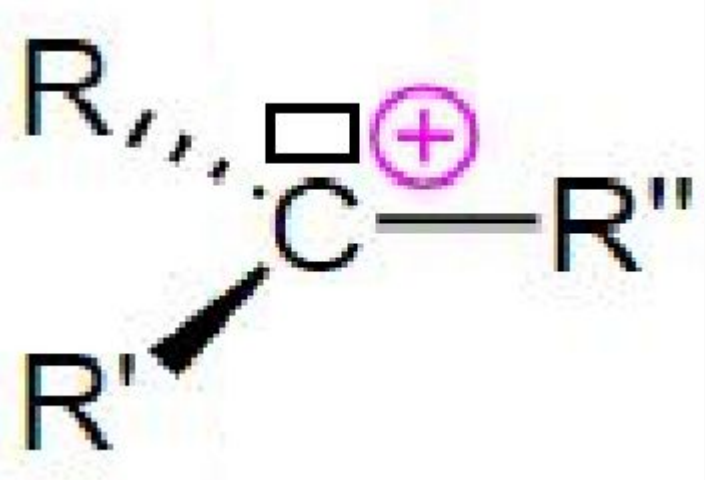
→ Savoir mettre en oeuvre un protocole expérimental pour différencier deux diastéréoisomères obtenus, par exemple, à l'issue d'une synthèse (contextualisation).

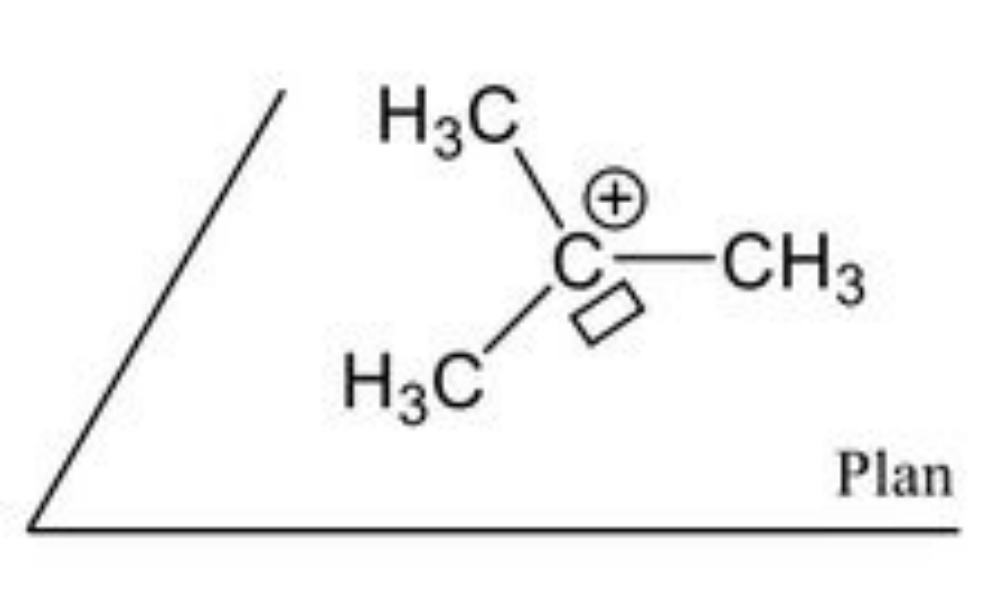
→ Connaître la notion de pouvoir rotatoire et l'utiliser pour obtenir l'excès énantiomérique.

Difficultés et solutions

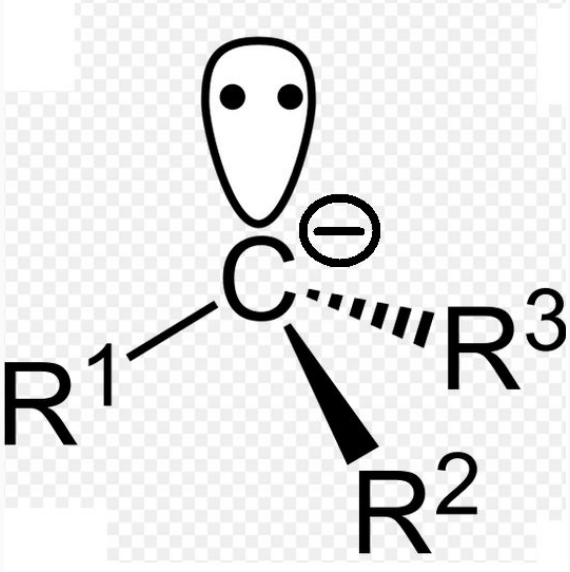
Difficultés du chapitre	Solutions proposées
Etre suffisamment à l'aise avec la stéréoisomérie pour visualiser correctement les produits formés à partir d'un carbocation donné	Utilisation de modèles moléculaires pour visualiser les réactifs, les intermédiaires réactionnels et les produits formés.
Notion de pouvoir rotatoire qui fait appel à des notions physiques pas nécessairement évidentes à ce niveau d'étude.	Expliquer à l'oral en cours en détail le principe de la mesure au polarimètre. Etudier en travaux pratiques la mesure au polarimètre.

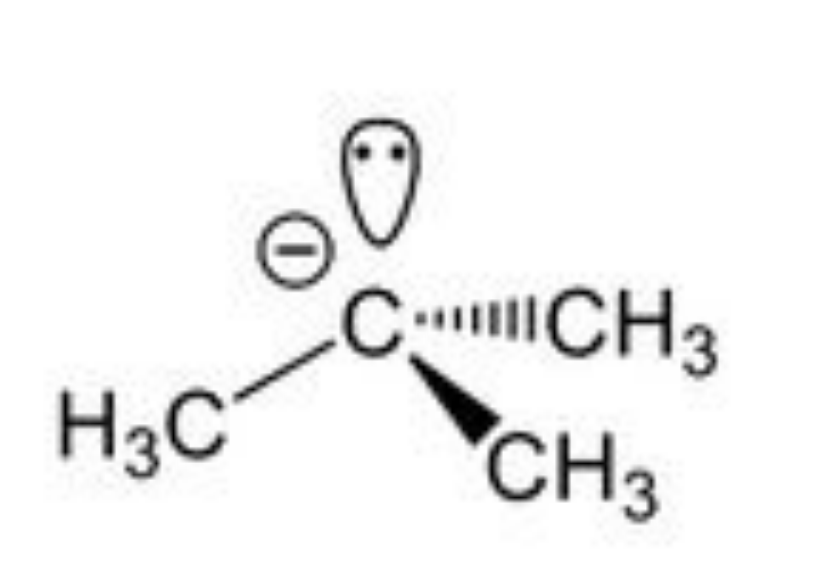
Carbocation



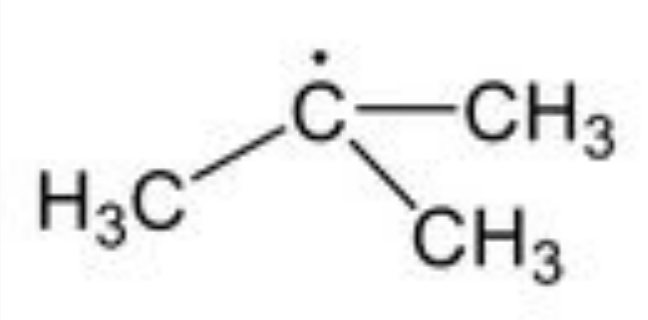


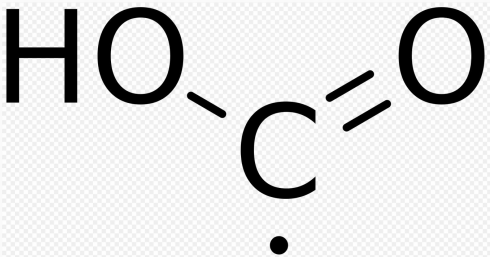
Carbanion

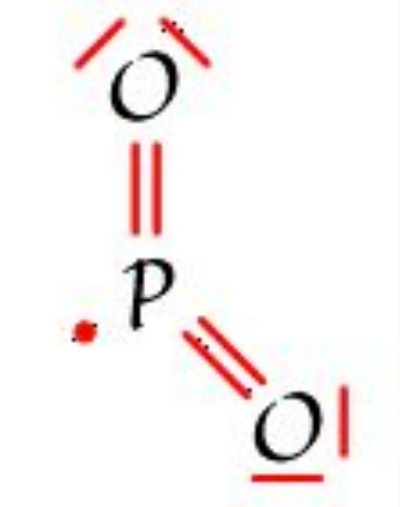




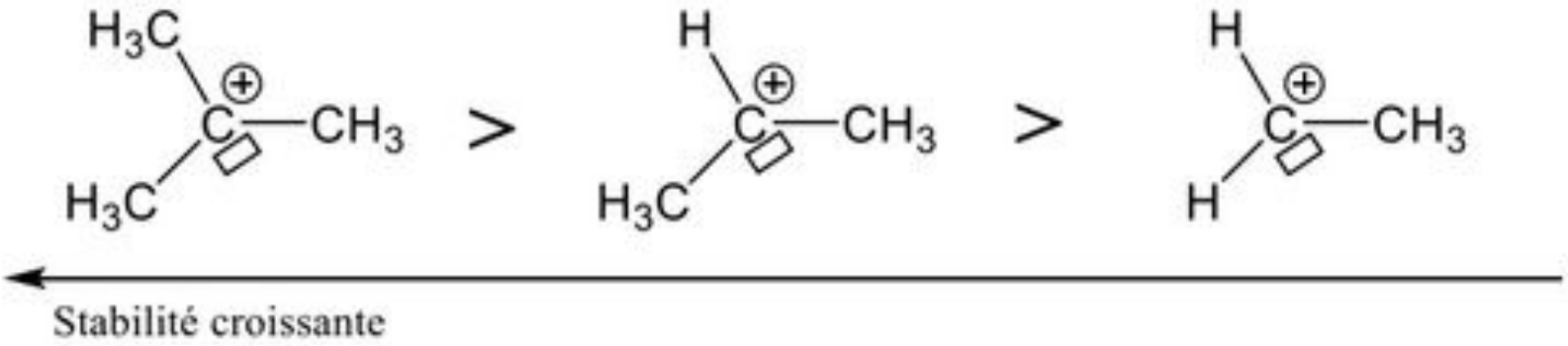
Radical



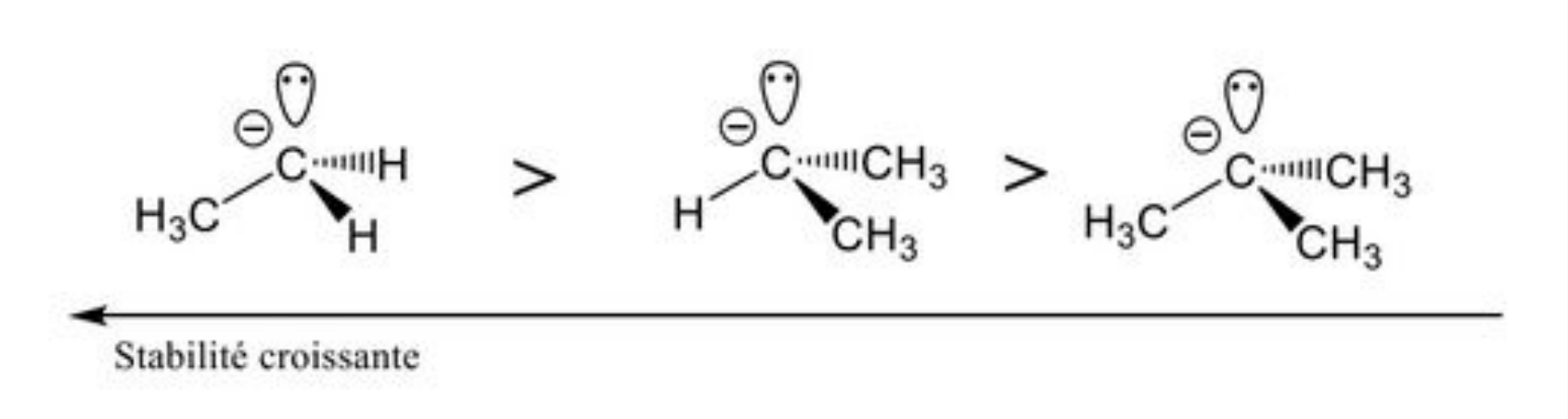




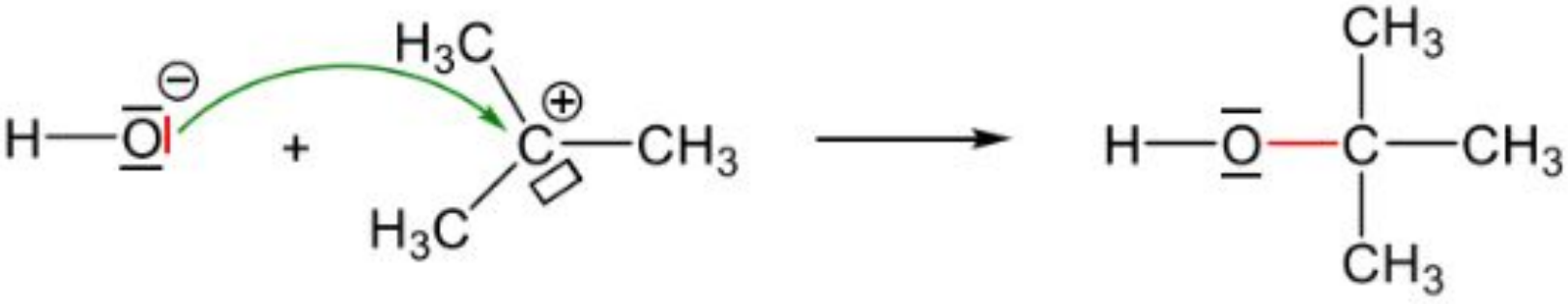
Stabilité des carbocations



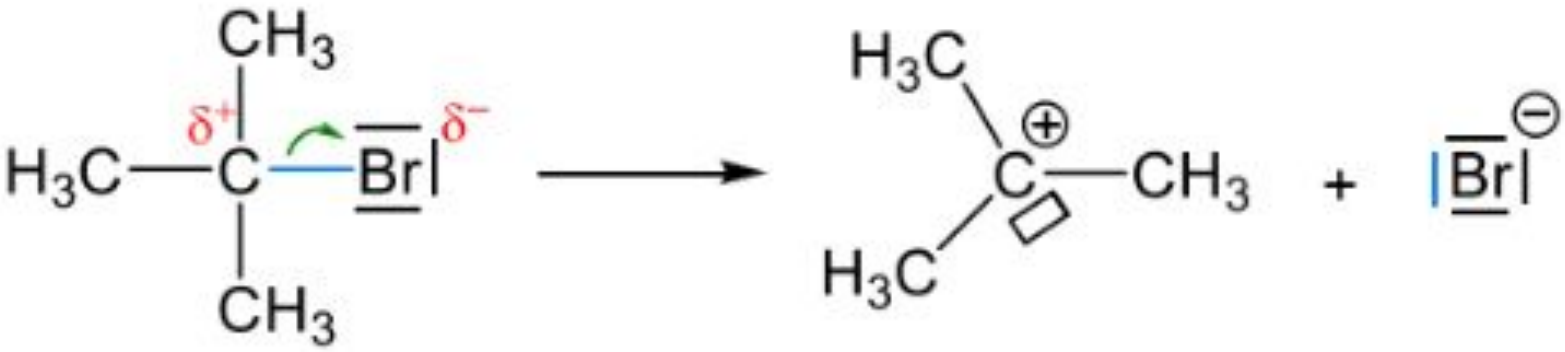
Stabilité des carbanions



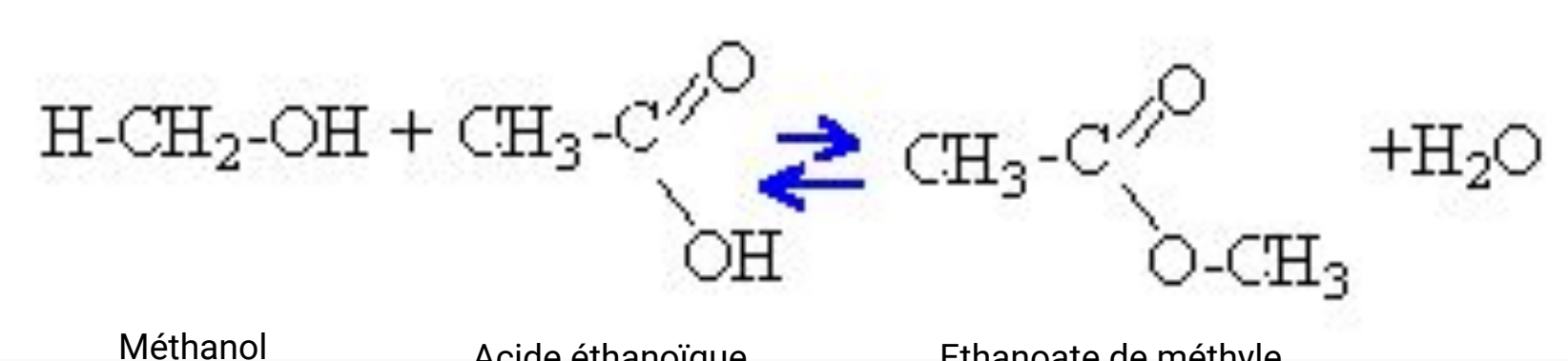
Formalisme de la flèche courbe



Formalisme de la flèche courbe



Exploitation d'un mécanisme réactionnel



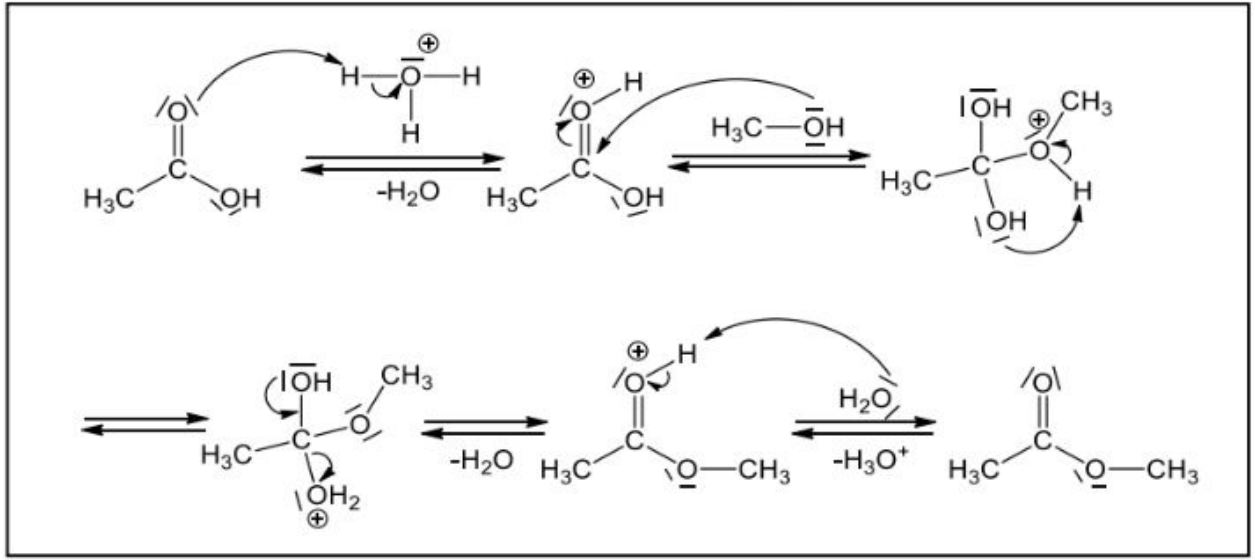
Méthanol

Acide éthanoïque

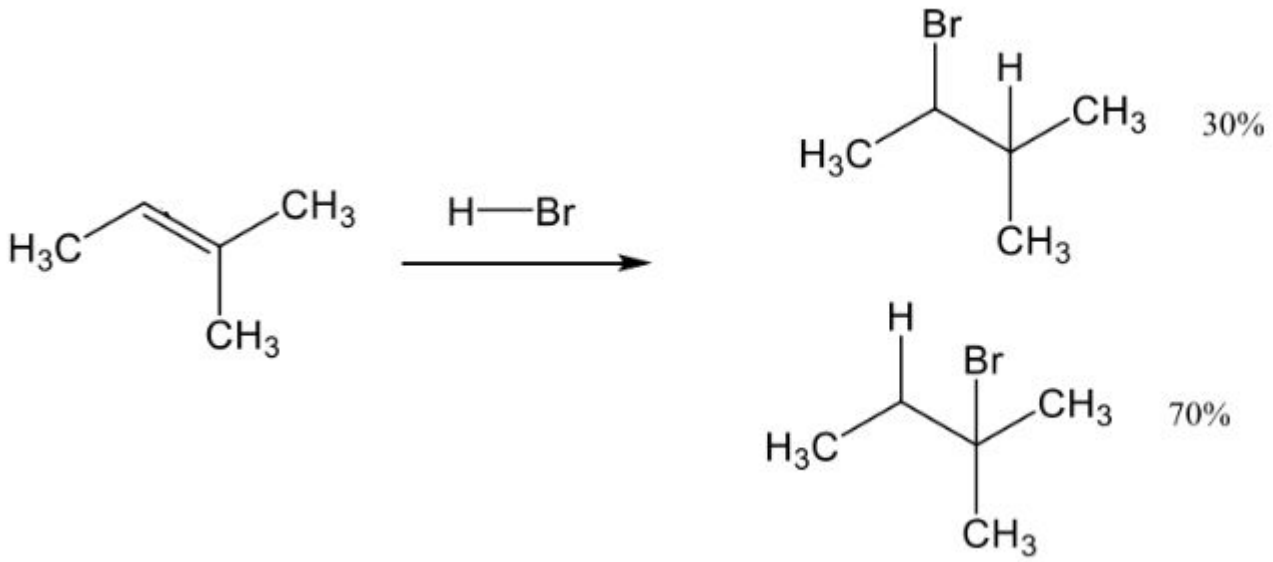
Ethanoate de méthyle

Exploitation d'un mécanisme réactionnel

Mécanisme de la réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et le méthanol.

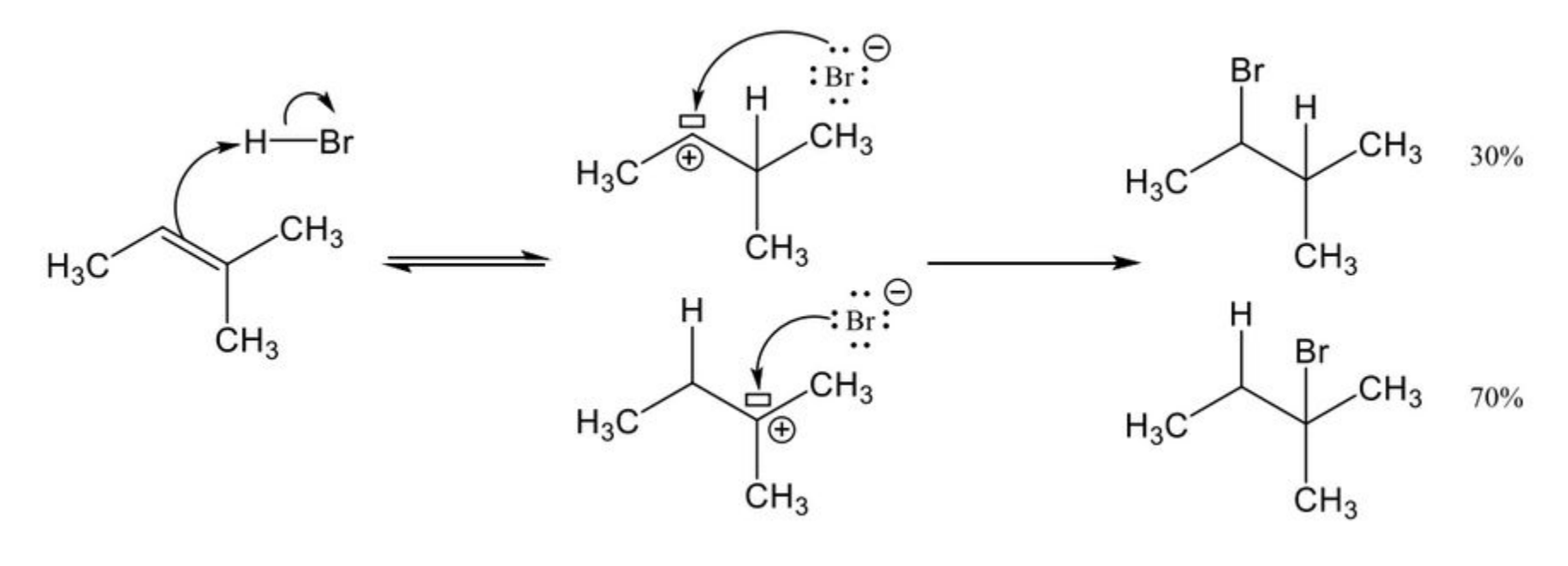


Notion de produit majoritaire

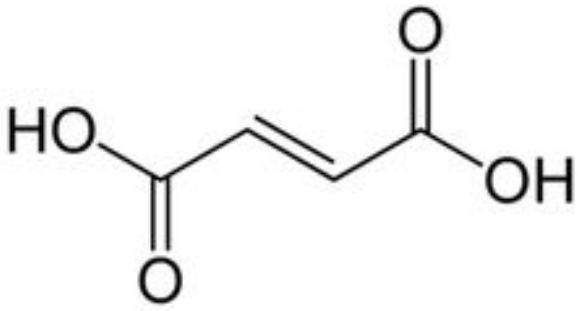


Pourquoi? Comment l'expliquer?

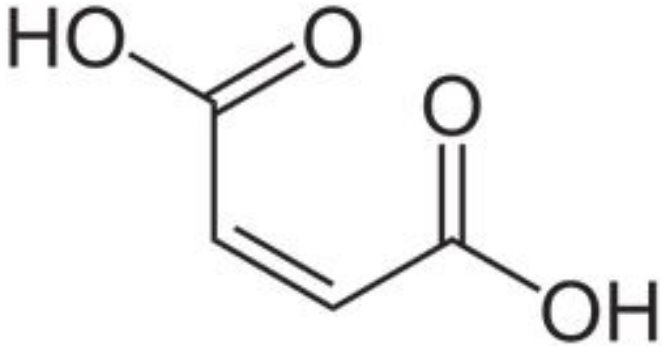
Notion de produit majoritaire



Différenciation de 2 diastéréoisomères



Acide fumarique (*E*, *trans*)

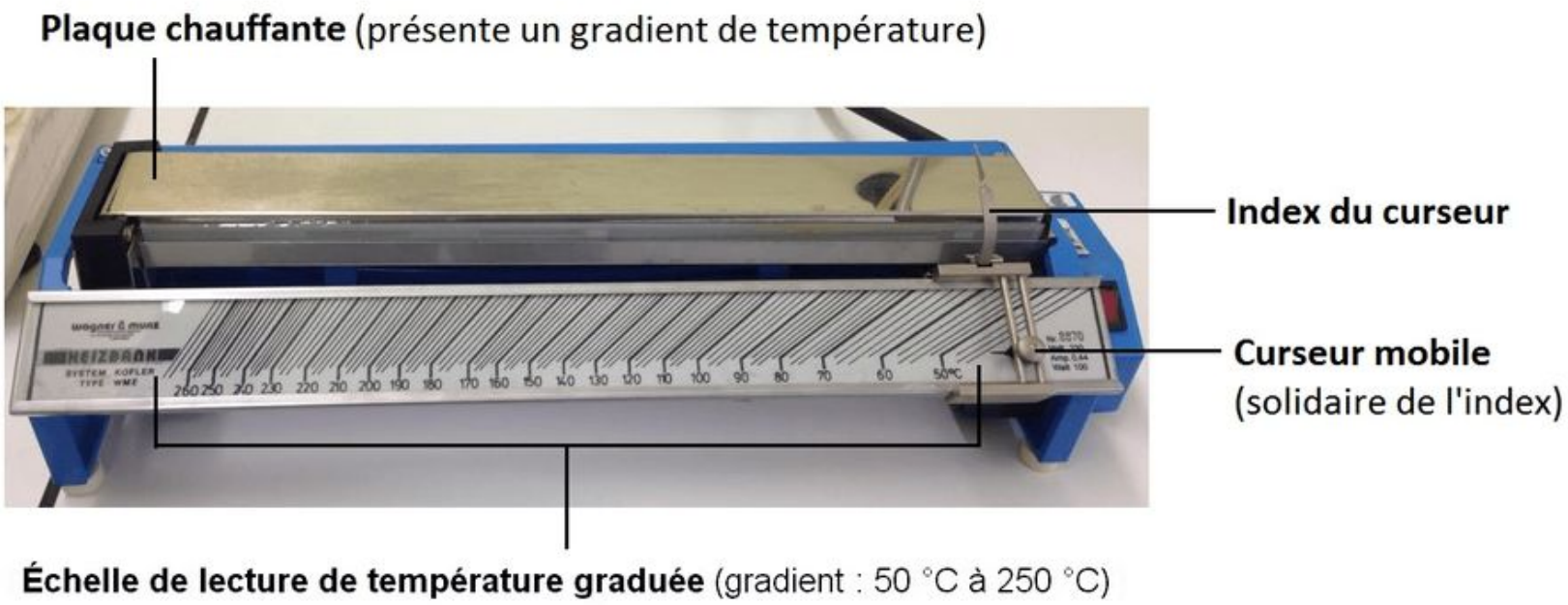


Acide maléique (*Z*, *cis*)

Tf = 287°C

Tf = 131°C

Différenciation de 2 diastéréoisomères

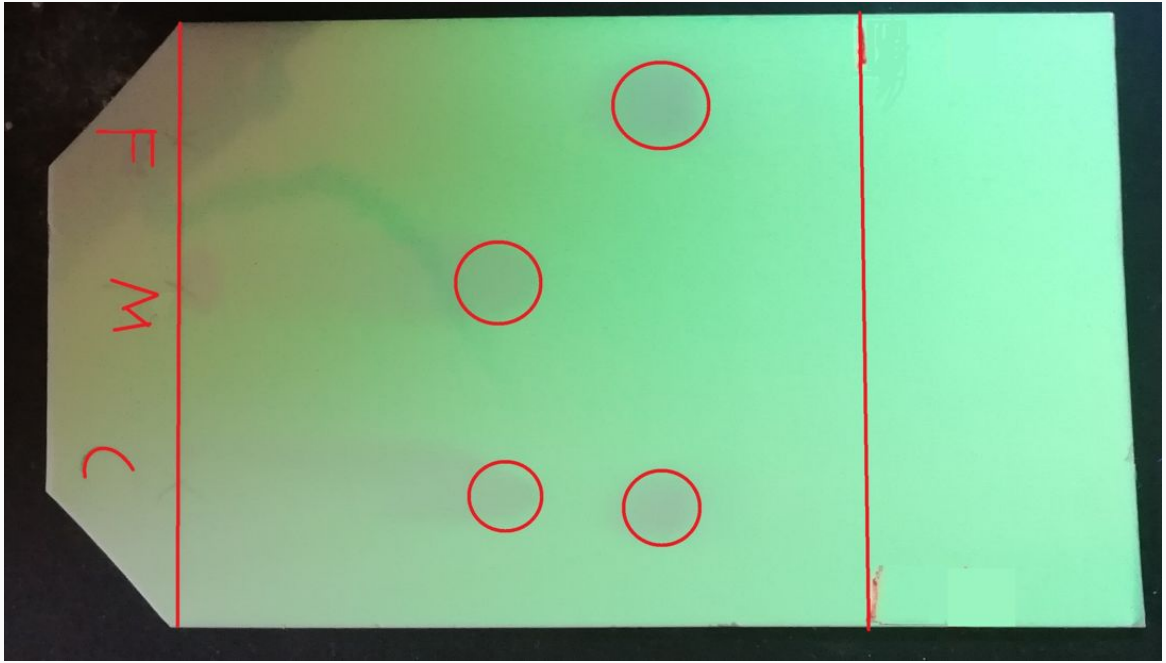


Différenciation de 2 diastéréoisomères

<u>Eluant:</u>

80% éthanol
20% acétone

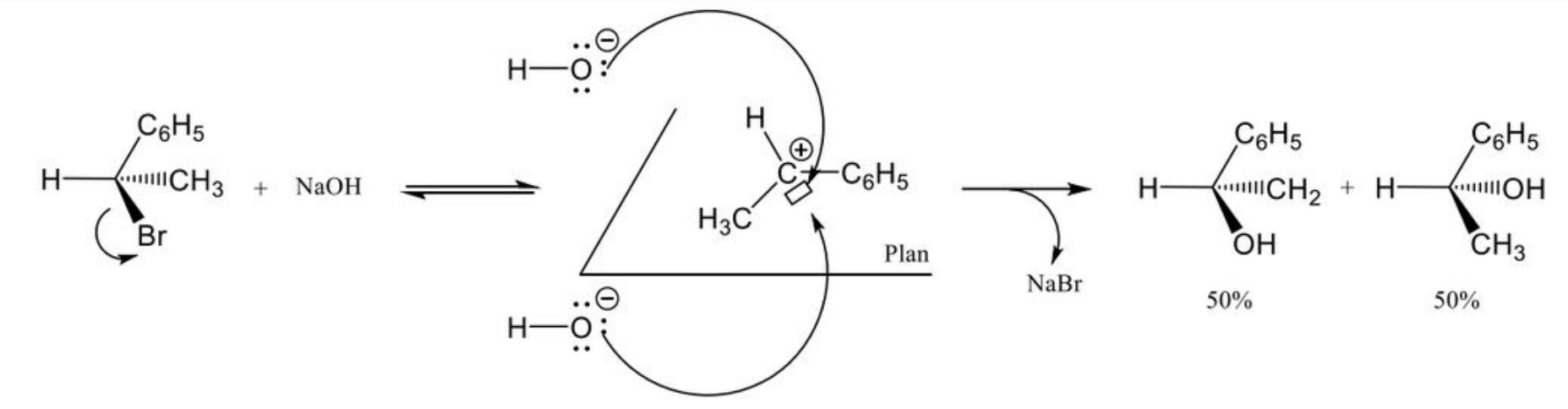
Dilution des composés dans l'acétone



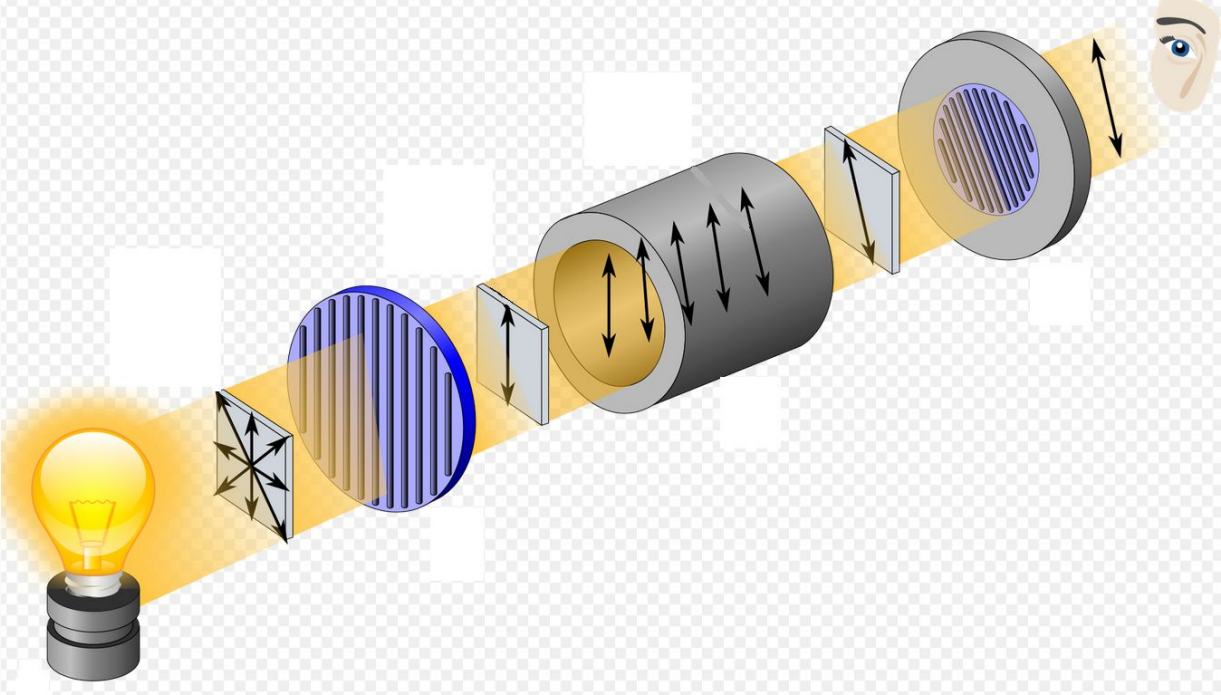
Différenciation de 2 diastéréoisomères

	Acide maléique	Acide fumarique
Solubilité dans l'eau	très grande	très faible

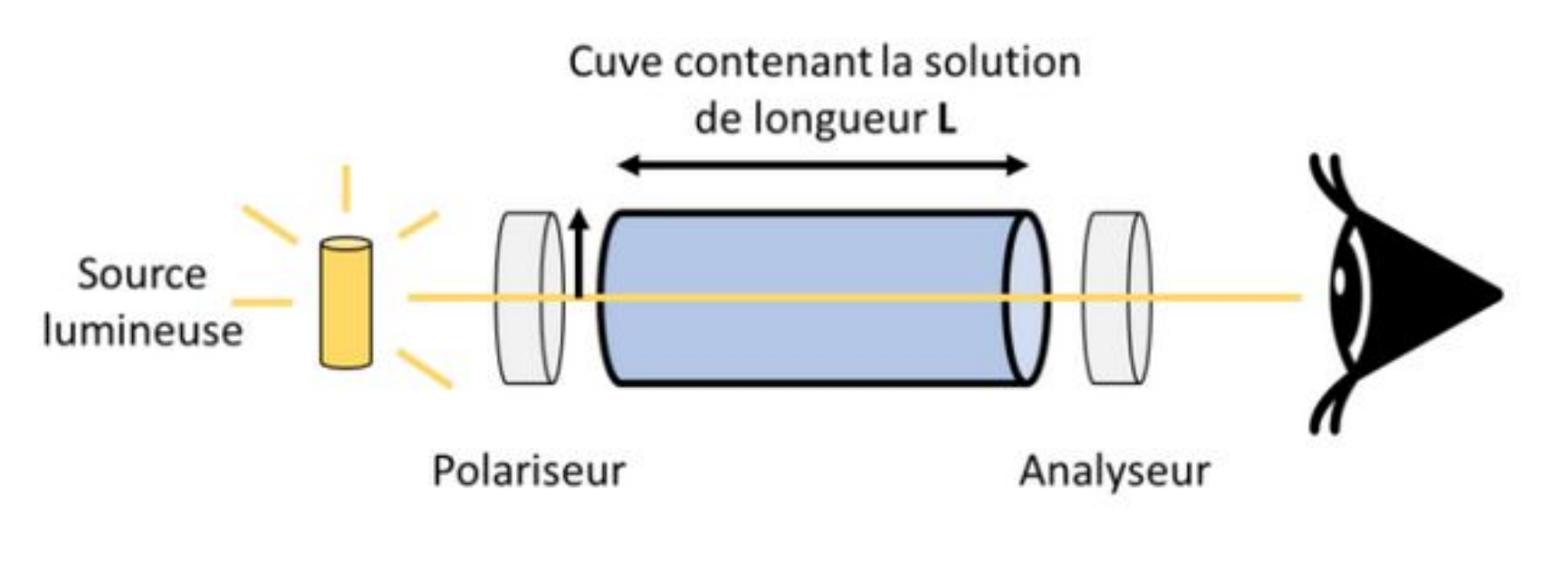
Carbocation stéréogène



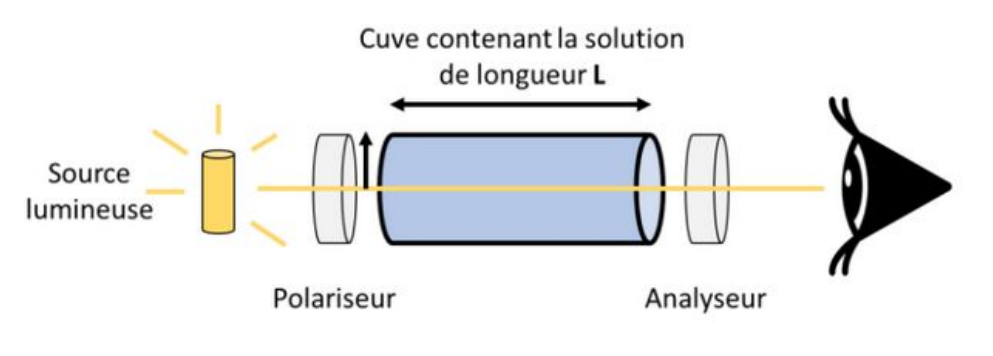
Polarisation et pouvoir rotatoire

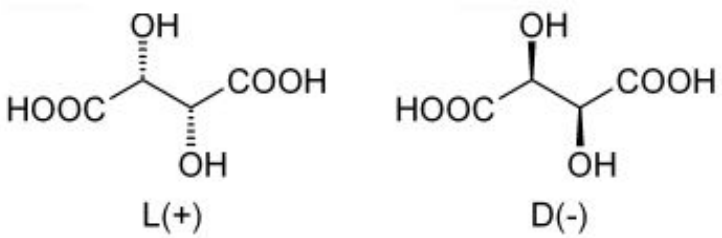


Mesure du pouvoir rotatoire



Mesure du pouvoir rotatoire





Couple d’énantiomères de l’acide tartrique

Plan

I) Intermédiaires réactionnels

a) Nature et géométrie des intermédiaires réactionnels
b) Stabilité des intermédiaires réactionnels

II) Notion de mécanisme réactionnel

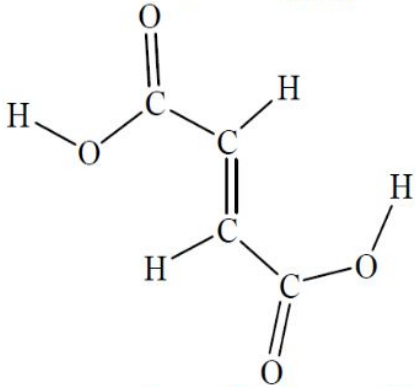
a) Définition et formalisme
b) Exploitation d’un mécanisme réactionnel

III) Nature des produits obtenus

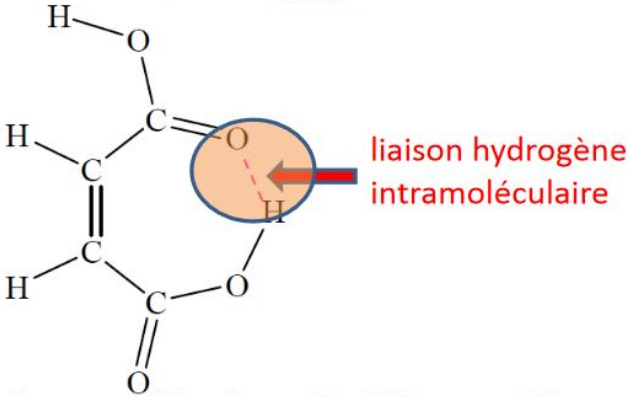
a) Notion de produit majoritaire
b) Différentiation expérimentale de 2 diastéréoisomères
c) Carbocation stéréogène
d) Mesure du pouvoir rotatoire et excès énantiomérique

Annexe: Tf

acide fumarique : θ_{fusion} = 286°C



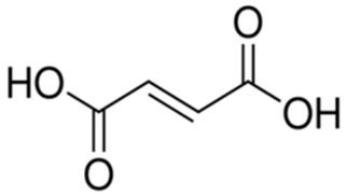
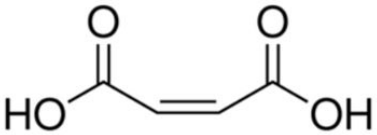
acide maléique : θ_{fusion} = 130°C



Il y a **moins d'interactions entre les molécules d'acide maléique** qu'entre les molécules d'acide fumarique (du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire pour l'acide maléique). Donc le solide moléculaire est moins cohérent

Annexe: Solubilité dans l’eau

L’acide fumarique est **peu polaire** car les moments dipolaires s’annulent.



Par contre ceux de l’acide maléique s’ajoutent ce qui le rend **plus polaire**, donc plus soluble dans un solvant polaire tel que l’eau.