

Activité S2PC.3 : Mécanismes réactionnels en chimie organique

Mécanismes à séquence ouverte (par stade)

Définition

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de réactions élémentaires se déroulant toujours dans le même ordre.

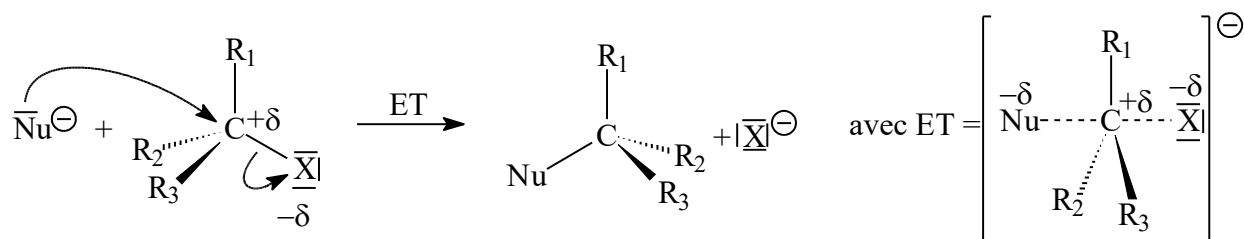
Les intermédiaires (réactionnels) ne sont pas reformés par les étapes ultérieures du mécanisme.

L'équation de la réaction globale est la somme des équations des réactions élémentaires directes.

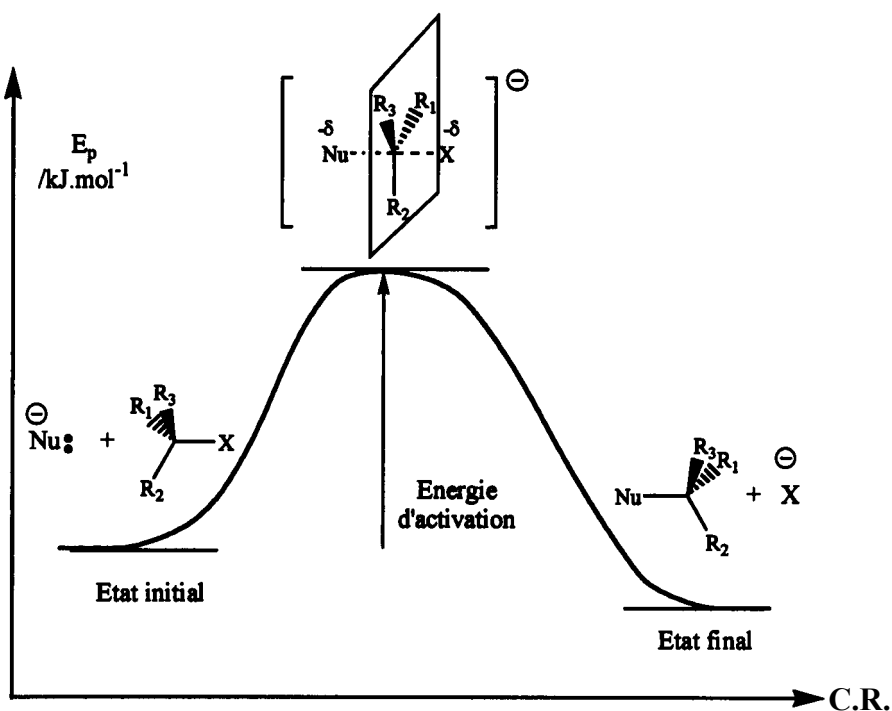
Mécanisme de substitution nucléophile S_N2 (bimoléculaire) sur un halogénoalcane R-X

Il s'agit d'une seule et unique étape élémentaire bimoléculaire : $R-X + Nu^- \xrightarrow{k} R-Nu + X^-$

Il y a formation de la liaison C-Nu et rupture de la liaison C-X simultanément de manière à ce que la liaison formée le soit à l'opposé de la liaison C-X initiale.



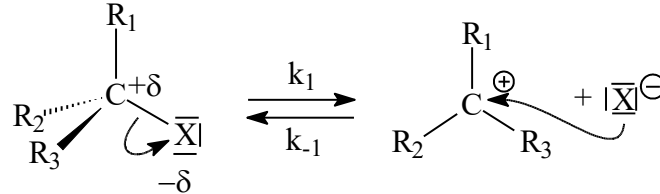
On passe par un état de transition (ET) que l'on peut représenter sans l'avoir observé.



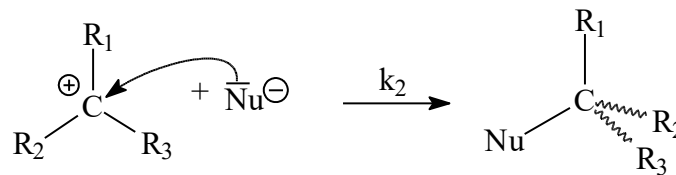
On applique la loi de Van't Hoff : $v = k [R-X] [Nu^-]$ ordre 2 (1 p.r à RX et 1 p.r à Nu⁻).

Mécanisme de substitution nucléophile S_N1 avec passage par un IR carbocation

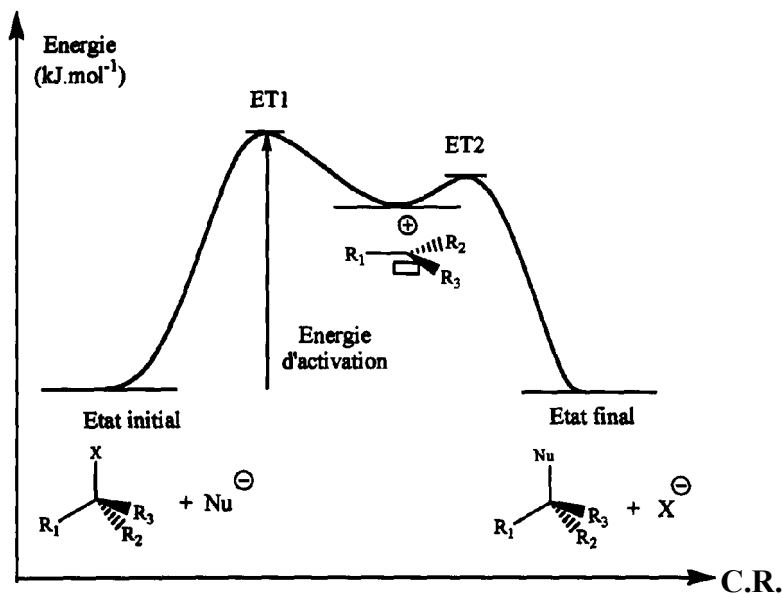
- Il est constitué de plusieurs étapes élémentaires.
- La première étape (1) est une rupture hétérolytique de la liaison C–X avec formation d'un intermédiaire réactionnel (IR) qui est un carbocation. Elle est souvent l'étape limitante du mécanisme :



- L'IR carbocation est relativement instable, il peut réagir avec l'ion halogénure X⁻ libéré par la rupture hétérolytique (étape -1) ou avec le réactif nucléophile Nu⁻ (étape 2) :



On passe par deux états de transitions (ET1 et ET2) qui sont relativement proches de l'IR.



$$v = -\frac{d[\text{RX}]}{dt} = r_1 - r_{-1} = k_1[\text{RX}] - k_{-1}[\text{R}^+][\text{X}^-]$$

$$v = \frac{d[\text{RNU}]}{dt} = r_2 = k_2[\text{R}^+][\text{Nu}^-]$$

AEQS à R⁺ : $r_1 = r_2 + r_{-1} \Leftrightarrow k_1[\text{RX}] = k_2[\text{Nu}^-][\text{R}^+] + k_{-1}[\text{X}^-][\text{R}^+] = (k_2[\text{Nu}^-] + k_{-1}[\text{X}^-])[\text{R}^+]$

$$\Rightarrow [\text{R}^+] = \frac{k_1[\text{RX}]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Nu}^-]} \quad \text{et} \quad v = \frac{d[\text{RNU}]}{dt} = r_2 = k_2[\text{R}^+][\text{Nu}^-] = \frac{k_1 k_2[\text{RX}][\text{Nu}^-]}{k_{-1}[\text{X}^-] + k_2[\text{Nu}^-]}$$

– si $k_{-1}[\text{X}^-] \approx k_2[\text{Nu}^-] \Rightarrow$ réaction sans ordre ;

– si $k_{-1}[\text{X}^-] \ll k_2[\text{Nu}^-]$ ce qui se produit entre autre au début de la réaction ou si le nucléophile est en fort excès $\Rightarrow v = k_1[\text{RX}] \Rightarrow$ réaction d'ordre 1 (1 p.r à RX, 0 p.r à Nu⁻).

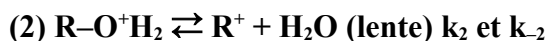
On peut retrouver simplement ce dernier cas en appliquant l'AECD à (1) : $v = r_1 = k_1[\text{RX}]$

Mécanisme de déshydratation de type E1 d'un alcool R-OH en catalyse acide

- Présence de H_3O^+ issu d'un acide fort : $\text{HX} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{X}^-$
- Dans tous les cas la réaction a lieu en milieu acide fort et la première étape élémentaire est un équilibre acido-basique rapide entre l'alcool R-OH et les ions oxoniums H_3O^+ (catalyseur) pour donner l'ion alkyloxonium $\text{R-O}^+\text{H}_2$ (intermédiaire réactionnel) :



Dans le cas des alcools III^{aires}, il se produit alors un mécanisme de type E1 à partir de l'ion alkyloxonium $\text{R-O}^+\text{H}_2$. On retrouve la première étape d'un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$:

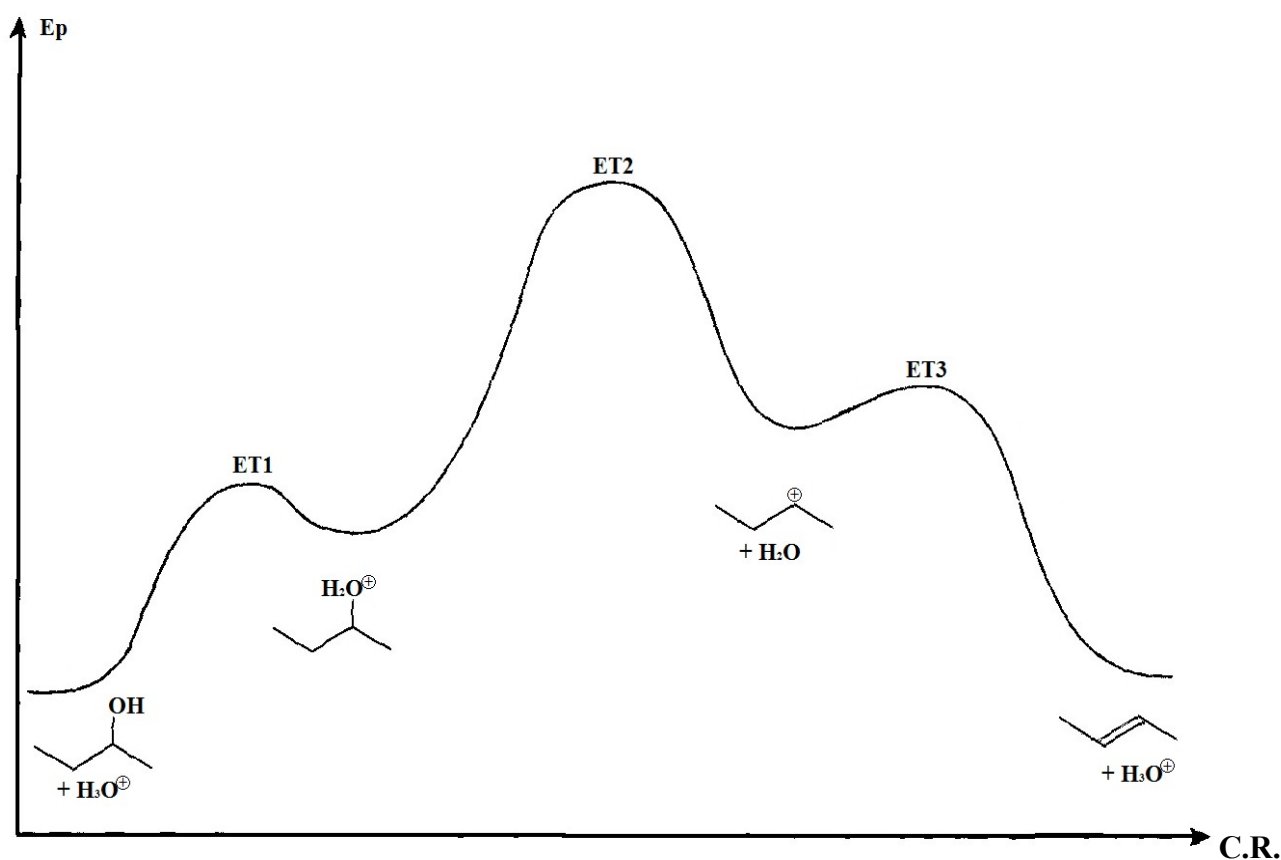


Équation de réaction : $\text{R-OH} = \text{alcène} + \text{H}_2\text{O}$ avec H_3O^+ (catalyseur)

La première étape est un équilibre acido-basique rapide. Elle conduit à un intermédiaire ion alkyloxonium $\text{R-O}^+\text{H}_2$ « assez stable ».

La deuxième étape est souvent l'étape limitante du mécanisme. Elle conduit à un intermédiaire réactionnel carbocation R^+ relativement « instable ».

On passe par trois états de transitions (ET) (ET1, ET2 et ET3).



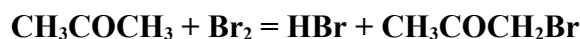
On peut appliquer l'AECD à (2) : $v = r_2 = k_2 [\text{R-O}^+\text{H}_2]$

et en considérant l'équilibre rapide (1) : $r_1 = r_{-1} \Leftrightarrow k_1 [\text{R-OH}] [\text{H}_3\text{O}^+] = k_{-1} [\text{R-O}^+\text{H}_2]$

$$\Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{R-OH}] [\text{H}_3\text{O}^+]$$

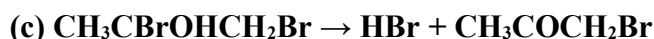
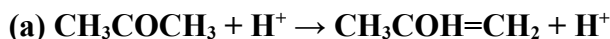
activité S2PC3.1 Cinétique et mécanisme

1°) La bromation de la propanone répond à l'équation bilan ci-dessous :



Comment s'exprime la vitesse de cette réaction en ne tenant compte que des réactifs ?

2°) La réaction est catalysée par les ions hydroniums H^+ et le mécanisme réactionnel ci-dessous rend compte de la cinétique :



avec $v = v_a = v_b = v_c$.

À concentration constante en H^+ la vitesse est décrite par la seule réaction élémentaire a).

En déduire l'équation cinétique. Quels sont les ordres partiels par rapport à H^+ , la propanone et Br_2 ; quel est l'ordre global de la réaction ?

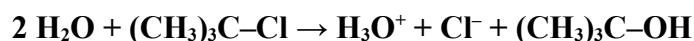
3°) On a mesuré la vitesse de réaction pour diverses concentrations en propanone à concentration en H^+ constante :

$v \text{ (mol.L}^{-1}\text{.s}^{-1}\text{)}$	0,500	0,423	0,346	0,269
$[\text{propanone}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	13	11	9	7

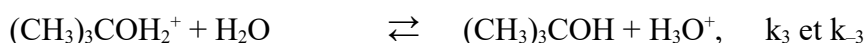
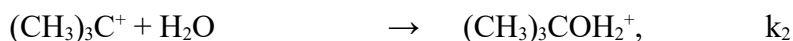
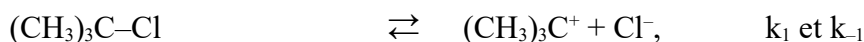
Calculer la constante de vitesse apparente $k' = k [\text{H}^+]$.

activité S2PC3.2 Cinétiques d'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertiobutyle s'hydrolyse suivant la réaction :



On propose le mécanisme suivant :



où les k_i ($i = 1, 2, 3$) représentent les constantes de vitesse des différentes étapes.

1°) De quel type de mécanisme s'agit-il ? Quelle réaction chimique représente la dernière étape ?

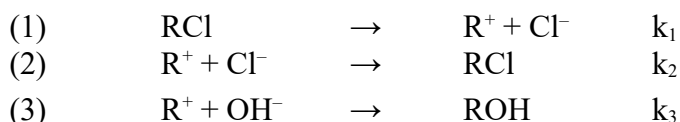
2°) En utilisant l'AEQS, établir, sans simplification, l'expression de la vitesse de la réaction à partir de ce mécanisme ; en utilisant alors l'hypothèse $r_2 \gg r_{-1}$, simplifier l'expression de la vitesse ; ce mécanisme est-il alors en accord avec l'ordre 1 ?

3°) Comment aurait-on pu trouver la vitesse plus simplement ?

activité S2PC3.3 Mécanisme de substitution nucléophile

L'action du nucléophile OH^- en large excès sur le chlorodiphénylméthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ (noté RCl) donne l'hydroxydiphénylméthane $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ (noté ROH). Les résultats expérimentaux relatifs à cette réaction ne conduisent pas à une cinétique d'ordre un ou deux.

Le mécanisme souvent proposé est le suivant :



1°) Exprimer dans le cadre de ce mécanisme la vitesse de formation de R^+ et la vitesse de disparition de RCl en tenant compte des trois étapes.

2°) On peut considérer qu'après une très courte période d'induction, un régime stationnaire s'établit dans lequel la concentration en R^+ , au demeurant très faible, peut être considérée comme constante. Exprimer la vitesse de disparition de RCl. La concentration en ions OH^- , présents en large excès sera considérée comme constante et incluse dans k_3 .

3°) On constate que lorsque la concentration initiale en ions chlorure passe de 0 à 5 mol.L^{-1} , la vitesse initiale est divisée par deux. En déduire la valeur du rapport k_2/k_3 .

4°) Pour une expérience dans laquelle il n'y a pas d'ions chlorure initialement, les résultats suivants ont été relevés :

t (s)	0	50	270	600	1200	2000
[RCl] (mol.L^{-1})	0,500	0,498	0,490	0,480	0,463	0,440

En déduire la valeur de k_1 .

Mécanismes à séquence fermée (en chaîne)

Définition

Le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession de réactions élémentaires dont deux au moins peuvent se répéter indépendamment des autres dans ce que l'on appelle un **maillon efficace**.

L'équation de la réaction globale est la somme des équations des réactions élémentaires du maillon efficace.

Certains intermédiaires réactionnels disparaissent et apparaissent dans les différentes étapes élémentaires du maillon efficace.

On considère que les IR sont des espèces instables très réactives et on leur applique systématiquement l'AEQS.

Cela permet d'établir un système de n équations (les relation : $\frac{d[\text{IR}]}{dt}=0$) à n inconnues (les concentrations des IR : [IR]) que l'on résout pour calculer les concentrations des IR.

Mécanisme de chloration du benzène



Maillon efficace : (2) et (3)

IR : $\text{Cl}\cdot$ et $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$

Équation de réaction = (2) + (3) $\Rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$

Définition de la vitesse $v = v_f(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}) = r_3$

AEQS à $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$: $r_2 = r_3$

AEQS à $\text{Cl}\cdot$: $2 r_1 + r_3 = 2 r_{-1} + r_2 \Rightarrow r_1 = r_{-1}$ et $[\text{Cl}\cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [\text{Cl}_2]$

$$\Rightarrow v = r_3 = r_2 = k_2 [\text{Cl}\cdot] [\text{C}_6\text{H}_6] = \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} k_2 [\text{C}_6\text{H}_6] [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

activité S2PC3.4 Pyrolyse du méthane

Dans l'étude de la pyrolyse du méthane on a proposé le mécanisme suivant :



M est un constituant chimique quelconque qui favorise la recombinaison des espèces radicalaires $\cdot\text{CH}_3$ et de $\text{H}\cdot$ (le \cdot désigne un électron non-apparié, dit célibataire).

1°) Il s'agit d'un mécanisme en chaîne linéaire, justifier cette affirmation. Quel est le maillon efficace ? En déduire l'équation de la réaction globale.

2°) Que peut-on dire de $\text{H}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$? En fait ces deux espèces sont très instables et on peut leur appliquer l'hypothèse de l'AEQS, en déduire un système de deux équations entre les vitesses des étapes élémentaires. Simplifier ce système d'équations.

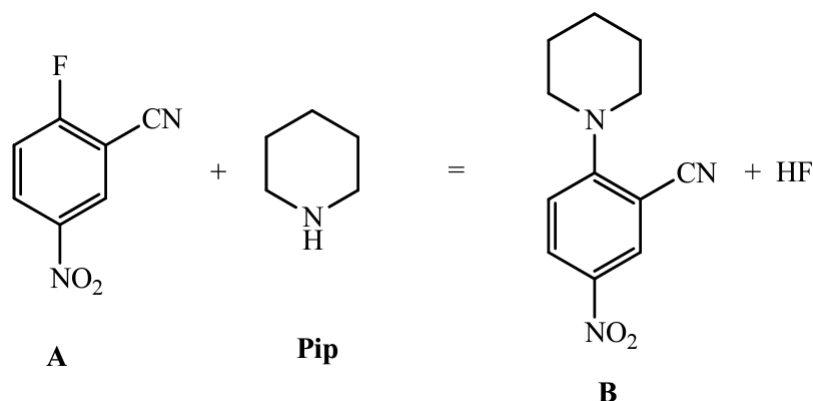
3°) Appliquer la loi de Van't Hoff aux quatre réactions élémentaires ; remplacer les vitesses par leur expression dans le système d'équations simplifié précédemment et en déduire après calcul les expressions indépendantes des concentrations de $\text{H}\cdot$ et $\cdot\text{CH}_3$.

4°) Exprimer la vitesse de disparition du méthane en fonction des vitesses des étapes élémentaire. En déduire l'expression finale de la vitesse de réaction globale (cf. 1°).

5°) Si on admet que dans la phase initiale $[\text{CH}_4] = [\text{M}]$, comment se simplifie l'expression de la vitesse et quel est alors l'ordre de la réaction ?

activité S2PC3.5 Étude cinétique d'une réaction catalysée

On s'intéresse à une réaction de substitution nucléophile aromatique entre la pipéridine, notée Pip, et le 2-fluoro-5-nitrobenzonnitrile **3** dans le chloroforme (CHCl₃) à 25°C. L'équation de la réaction modélisant la substitution est donnée ci-dessous :



L'influence d'un catalyseur (la 2-hydroxypyridine, notée HP par la suite) sur la cinétique de la réaction est étudiée. Deux mécanismes compétitifs entrent simultanément en jeu : le premier (**Mécanisme a**) ne fait pas intervenir le catalyseur HP, contrairement au second (**Mécanisme b**). IR représente un intermédiaire réactionnel, commun aux deux mécanismes.

Mécanisme a	Mécanisme b
$A + \text{Pip} \rightleftharpoons \text{IR} \quad k_1 \text{ et } k_{-1}$	$A + \text{Pip} \rightleftharpoons \text{IR} \quad k_1 \text{ et } k_{-1}$
$\text{IR} \rightarrow \text{B} + \text{HF} \quad k_2$	$\text{IR} + \text{HP} \rightarrow \text{B} + \text{HF} + \text{HP} \quad k_3$

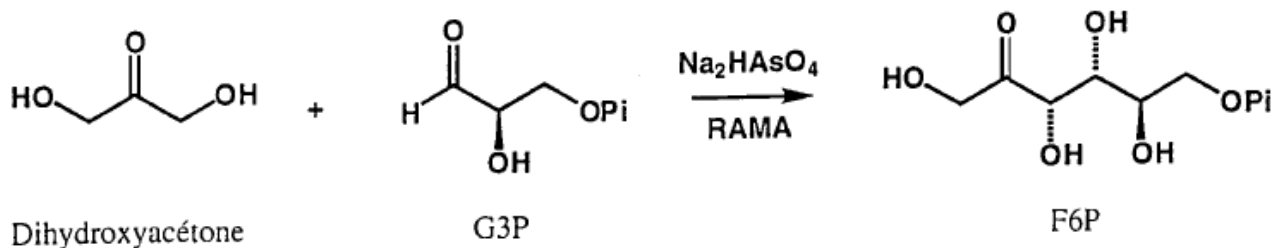
1°) Montrer que moyennant certaines hypothèses, la vitesse de cette réaction, définie comme la vitesse de formation de B, s'exprime sous la forme : $v = k_{\text{app}} [A] [\text{Pip}]$. On appliquera notamment l'approximation de l'état quasi-stationnaire à l'intermédiaire IR pour les deux mécanismes et on exprimera k_{app} en fonction des constantes de vitesse et de $[\text{HP}]$, la concentration du catalyseur.

2°) Que peut-on dire de l'efficacité du catalyseur HP en fonction du rapport $\frac{k_{-1}}{k_2 + k_3[\text{HP}]}$?

3°) Expliquer comment le tracé du graphe $k_{\text{app}} = f([\text{HP}])$ permet d'accéder au rapport $\frac{k_3}{k_2}$. En quoi ce rapport traduit-il l'efficacité du catalyseur.

activité S2PC3.6 Catalyse enzymatique

On mélange la dihydroxyacétone, le glycéraldéhyde-3-phosphate (G3P) et l'enzyme RAMA ; on suit par une méthode spectrophotométrique l'apparition du fructose-6-phosphate (F6P). La réaction ne démarre que lorsque l'arséniate est ajouté. Le bilan est résumé par le schéma suivant :



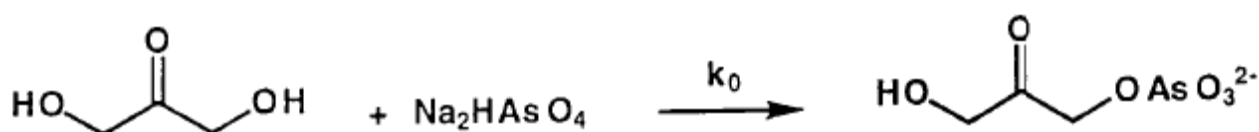
On mesure les vitesses initiales pour différentes concentrations [S] en dihydroxyacétone, on obtient le tableau de valeurs suivant :

[S] (10^{-3} mol.L $^{-1}$)	2	5	10	20	40	80
v (10^{-3} mol.L $^{-1}$.s $^{-1}$)	0,051	0,1	0,16	0,21	0,26	0,29

1°) Montrer que la réaction suit une cinétique de Michaelis : $v = \frac{k_{cat} E_0 [S]}{K_m + [S]}$ où K_M est la constante de Michaelis apparente de la dihydroxyacétone pour les conditions expérimentales.

2°) Donner la signification des facteurs k_{cat} et E_0 . Déterminer la valeur de K_M .

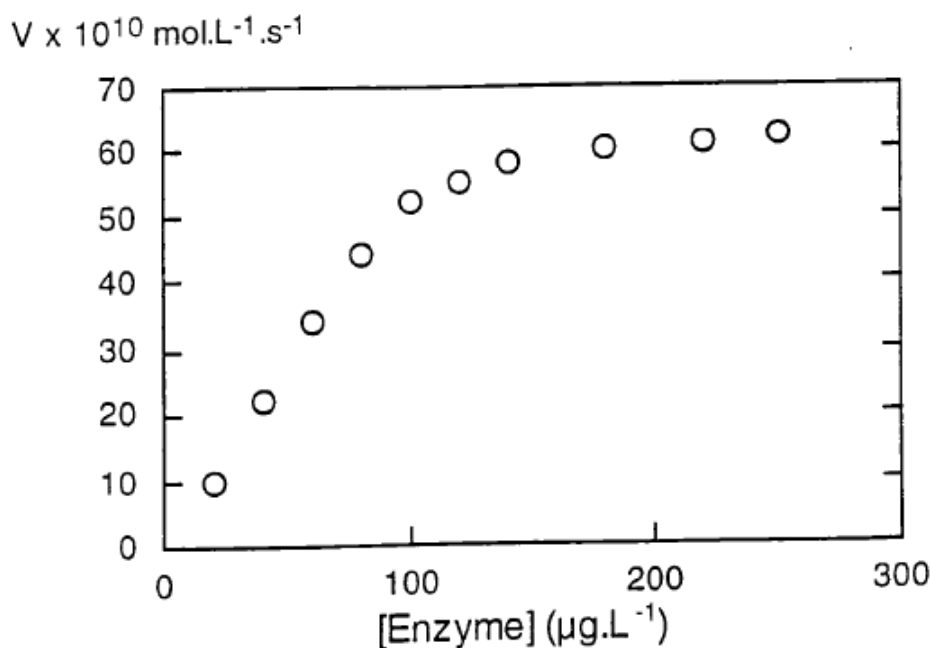
On considère la cinétique de la formation de l'ester arsénique et on note k_0 sa constante de vitesse :



On admet que la vitesse de la réaction de formation de l'ester arsénique est grande devant la vitesse de la réaction enzymatique précédente.

Dans une deuxième série d'expérience, on prépare des solutions identiques contenant de la dihydroxyacétone à $5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$, de l'arséniate de sodium à $0,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ et du glycéraldéhyde-3-phosphate.

On y ajoute l'enzyme pour atteindre des concentrations croissantes. On mesure les vitesses initiales de la réaction que l'on porte en fonction de la concentration en enzyme dans le graphe suivant :



3°) Expliquer qualitativement l'allure de la courbe. Exprimer la vitesse de la réaction pour les fortes concentrations de l'enzyme. Peut-on en déduire la valeur de la constante k_0 ?