

1. La situation

Objectifs à atteindre

- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

Cette activité permet d'évaluer les compétences suivantes :

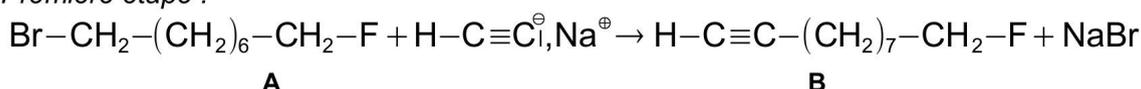
Compétences attendues :				
1 – non maîtrisées	3 – maîtrisées			
2 – insuffisamment maîtrisées	4 – bien maîtrisées	1	2	3
Compétences générales :				
Rechercher, extraire et exploiter l'information				
Raisonner, argumenter et faire preuve d'esprit critique				
Compétences expérimentales :				
Analyser les phénomènes, protocoles et résultats				

Documents

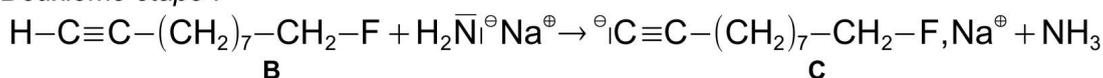
Document 1 : synthèse d'un dérivé fluoré naturel

Découvert dans le fruit d'un arbuste en Sierra Leone, une espèce chimique naturelle (l'acide (Z)-18-fluorooctadéc-9-énoïque) de formule brute $C_{18}H_{33}FO_2$ possède des propriétés hautement toxiques. Elle est d'ailleurs utilisée comme raticide. Ce composé **G** peut être synthétisé par la séquence suivante :

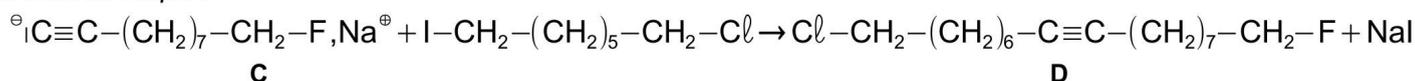
Première étape :



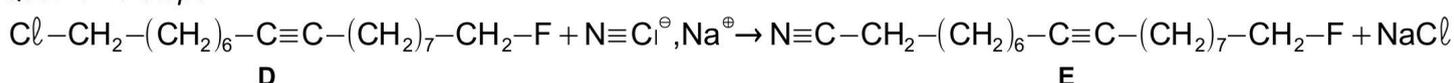
Deuxième étape :



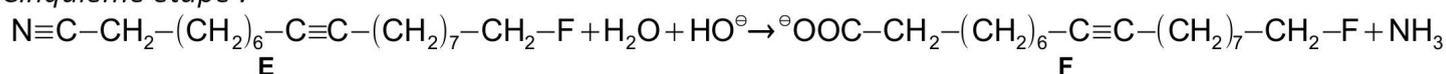
Troisième étape :



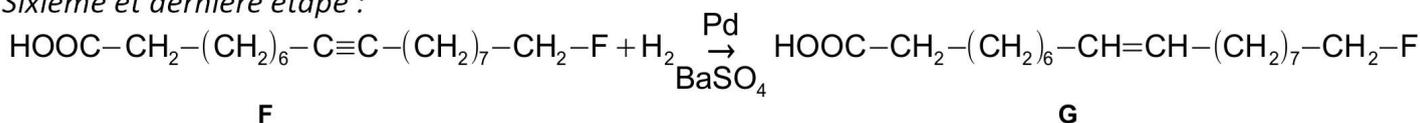
Quatrième étape :



Cinquième étape :



Sixième et dernière étape :



Document 2 : définitions à partir d'un ouvrage de chimie organique (un des plus connus)

SUBSTITUTION : Un atome (ou groupe d'atomes) en remplace un autre dans la molécule initiale.

ADDITION : Une molécule se scinde en deux fragments, qui se fixent sur une autre molécule.

ELIMINATION : Une molécule perd certains de ses atomes et il en résulte la création d'une liaison supplémentaire en son sein (liaison multiple, cyclisation par exemple).

D'après Les cours de Paul Arnaud
Chimie organique, Dunod, 2009.

Document 3 : polarité d'une liaison

La polarité d'une liaison A-B (phénomène permanent) s'interprète par la différence d'électronégativité entre les atomes A et B. L'électronégativité traduit l'aptitude qu'a un atome à attirer vers lui les électrons de la liaison chimique établie avec un autre atome. On attribue pour chaque élément de la classification périodique, une valeur χ représentative du caractère électro-négatif de cet élément.

Remarque : il existe plusieurs échelles d'électronégativité. Le tableau ci-dessous donne la valeur de l'électronégativité pour les premiers éléments de la classification périodique dans l'échelle de Pauling.

H : 2,20								
Li : 0,98	Be : 1,57		B : 2,04	C : 2,55	N : 3,04	O : 3,44	F : 3,98	
Na : 0,93	Mg : 1,31		Al : 1,61	Si : 1,90	P : 2,19	S : 2,58	Cl : 3,16	
K : 0,82	Ca : 1,00	...	Ga : 2,01	Ge : 2,01	As : 2,18	Se : 2,55	Br : 3,06	
Rb : 0,82	Sr : 0,95	...	In : 1,78	Sn : 1,96	Sb : 2,05	Te : 2,1	I : 2,66	

La polarité de la liaison est d'autant plus importante que la différence d'électronégativité est plus élevée : les électrons de la liaison covalente sont attirés par l'atome le plus électro-négatif. Ceci est indiqué qualitativement en plaçant une charge partielle positive δ^+ sur l'atome le moins électro-négatif et une charge partielle négative δ^- sur l'atome le plus électro-négatif.

Cas de la molécule d'acide fluorhydrique : ($\chi(\text{F}) > \chi(\text{H})$) la liaison covalente entre l'atome H et l'atome F est polarisée :



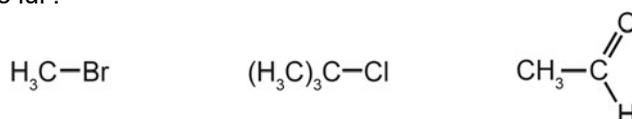
Remarque :

La polarité d'une liaison covalente permet d'identifier l'atome qui récupérerait le doublet d'électrons en cas de rupture de la liaison covalente. C'est donc un moyen d'identifier des sites potentiellement accepteurs ou donneurs d'un doublet d'électrons.

Document 4 : sites donneur et accepteur d'électrons

En chimie organique, une molécule peut posséder un ou plusieurs sites accepteur ou donneur d'un doublet d'électrons.

Un site accepteur d'un doublet d'électrons se caractérise comme un site pauvre en électrons, de charge partielle positive δ^+ . L'atome de carbone représente, dans de très nombreux cas, un exemple de site accepteur d'électrons en raison de son déficit électronique dû à la présence d'atome plus électro-négatif (O, N, F, Cl, Br, ...) autour de lui :



Un site donneur d'un doublet d'électrons se caractérise comme un site enrichi en électrons de charge partielle négative δ^- . Les doubles liaisons carbone-carbone (comme celle de l'éthène) sont des sites donneurs d'électrons tout comme l'ion iodure, ou encore l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau, porteur d'un doublet non liant :

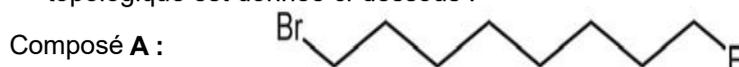


2. Analyse de la synthèse du dérivé fluoré

Parmi les différentes étapes de la synthèse, on retrouve les grandes catégories de réactions très fréquemment rencontrées en chimie organique :

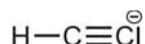
- **élimination,**
- **addition,**
- **substitution.**

1. La réaction de l'étape 1 est une réaction de substitution. Pourquoi la qualifie-t-on de réaction de substitution ?
2. Associer aux étapes 3, 4, 6 les termes ci-dessus. Argumenter votre réponse.
3. La première étape de la synthèse fait intervenir le 1-bromo-8-fluorooctane dont la représentation topologique est donnée ci-dessous :



En vous aidant des documents mis à votre disposition :

- Entourer les liaisons susceptibles d'être polarisées. Justifier votre choix.
 - Identifier alors le ou les sites accepteur d'électrons de cette molécule en expliquant la démarche utilisée.
4. Le second réactif de la première étape porte le nom d'ion alcynure dont la représentation de Lewis est donnée par :



Identifier le site donneur d'électrons de cet ion.

5. À partir de la structure du produit formé lors de la première étape (composé **B**), entourer le site accepteur du composé **A** et le site donneur de l'ion alcynure
6. En utilisant une flèche courbe, orientée du site donneur vers le site récepteur, proposer une explication du mécanisme de la rupture d'une liaison covalente du composé **A**.
7. En reprenant la modélisation du mécanisme réactionnel utilisant la flèche courbe, expliquer la formation d'une liaison du composé **E** lors de la quatrième étape.

Coups de pouce

Coup de pouce question 3 :

Les liaisons C-H peuvent être considérées comme non polarisées en raison de la trop faible différence d'électronégativité.

Coup de pouce question 6 :

La flèche courbe représente formellement le mouvement d'un doublet d'électrons : cette flèche part toujours d'un site donneur d'un doublet d'électrons vers un site accepteur d'un doublet d'électrons.

