

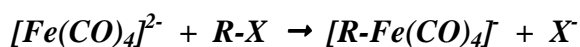
Problème III :
Le fer en chimie organique

En chimie, le fer est le plus souvent un catalyseur, mais il peut parfois être aussi un réactif comme dans le cas du réactif de Collman. On connaît des méthodes de synthèse permettant de passer d'un alcane (noté R-H) à un monohalogénure d'alkyle (noté R-X), mais rares sont les méthodes permettant de faire l'inverse; c'est une des utilisations possibles en synthèse organique du réactif de Collman.

1- Citer une méthode permettant d'obtenir R-X à partir de R-H. Quel est le réactif utilisé, le mécanisme de réaction mis en jeu.

2- Réactif de Collman

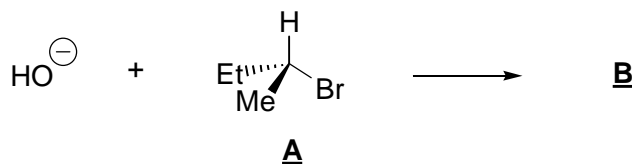
Le réactif de Collman est $[Fe(CO)_4]^{2-}$; c'est un **nucléophile** puissant qui attaque les halogénures d'alkyle avec création de liaison fer-carbone :



Le mécanisme de cette première étape est de type S_N2 . Ensuite dans une deuxième étape, le produit obtenu après attaque du R-X est **protoné par H^+** avec **coupure** de la liaison fer-carbone formée au cours de la première étape et **création d'une liaison carbone-hydrogène** ; on obtient donc un alcane R-H (l'hydrogène a simplement pris la place du fer).

a- Rappeler la signification du S, du N et du 2 dans le sigle S_N2 .

b- On étudie la réaction de type S_N2 suivante :



Ecrire la loi cinétique de cette réaction.

Donner la formule spatiale de **B**, ainsi que le mécanisme invoqué ; décrire la géométrie de l'état de transition ainsi que le diagramme énergie potentielle-coordonnées de réaction.

Quelle est la configuration du carbone asymétrique de **A** ? Même question pour **B**.

Quelle serait l'influence d'un solvant polaire et protique sur la vitesse de réaction ?

Justifier votre réponse.

Problème X-3

- 3- On fait réagir, dans une première étape, le réactif de Collman sur A ; puis on protone le produit formé pour obtenir l'alcane.
- a- Ecrire la formule spatiale de l'intermédiaire, résultat de la première étape, puis celle de l'alcane obtenu en fin de réaction (pour simplifier, on pourra noter Fe^{\cdot} le réactif de Collman).
 - b- Y a-t-il un carbone asymétrique dans l'alcane d'arrivée ?
- 4- Action de l'ammoniac NH_3 sur A.
- a- Ecrire la structure du composé obtenu en présence d'un excès d'ammoniac.
 - b- Préciser le mécanisme de la réaction.
 - c- Pourquoi utilise-t-on un excès d'ammoniac ?