

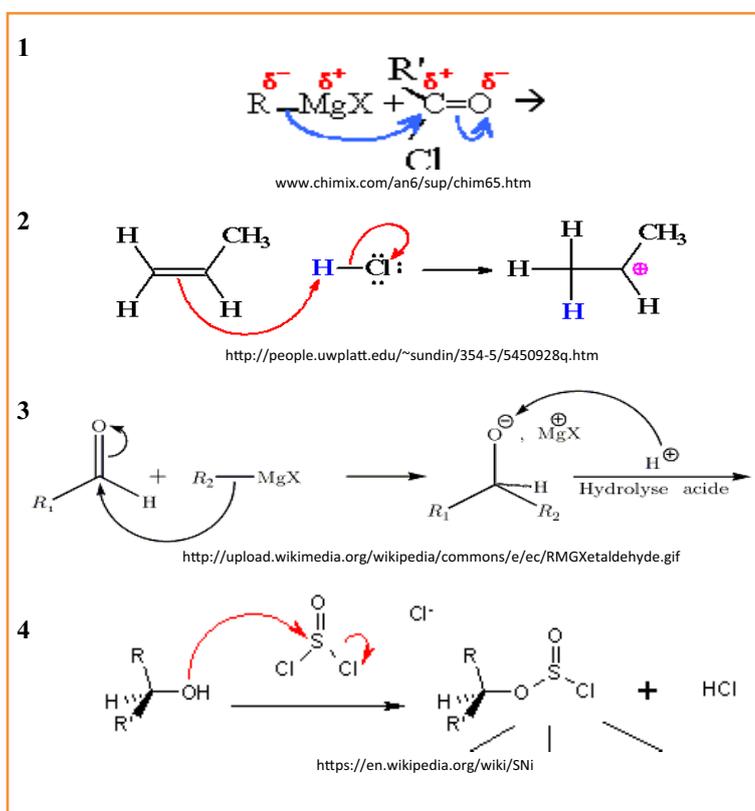
# Les flèches ont-elles du sens ?

## Quelques réflexions sur l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique

Jean-Pierre Foulon et Xavier Bataille

Mots-clés  
Keywords

Mécanismes, flèches, symboles, pédagogie, enseignement.  
Mechanism, arrows, symbol, pedagogy, teaching.



Commençons par rappeler que les mécanismes réactionnels traduisent le mouvement d'électrons (et des groupes d'atomes auxquels ils peuvent être liés) au cours des différentes étapes d'une réaction chimique.

Il s'agit d'un langage graphique, symbolique et normalisé, ne représentant qu'une version très simplifiée de la réalité. Ces conventions permettent aux scientifiques de communiquer dans un langage universel, mais permettent aussi aux enseignants d'utiliser des outils pédagogiques simplifiant l'apprentissage de la chimie par l'utilisation d'un langage graphique codé et riche de sens.

L'article s'appuie sur des remarques anciennes formulées dans une conférence faite à Strasbourg dans les années 1980 par Claude Benezra, alors professeur à l'Institut de Chimie et tragiquement décédé en 1992 dans la catastrophe aérienne du mont Sainte-Odile dans les Vosges alsaciennes et se voudrait modestement lui rendre hommage. Quelques exemples vont illustrer notre propos.

### Premier cas : addition électrophile sur les alcènes

Envisageons l'addition électrophile d'un hydracide tel que le bromure d'hydrogène en phase anhydre, dans le dichlorométhane par exemple, sur un alcène qui conduirait majoritairement au 2-bromo-2-méthylpropane. La première étape du mécanisme couramment admis consiste en la formation d'un carbocation tertiaire qui peut s'écrire selon le schéma 1a ou le schéma 1b.



Schéma 1a.

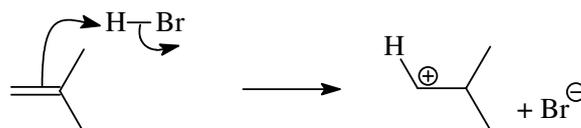


Schéma 1b.

Il faut remarquer dans le schéma 1a que la flèche part vers la droite, ce qui correspond à l'endroit où se crée la liaison C-H. Le schéma 1b donne l'illusion que la liaison C-H est formée vers la droite, ce qui n'est pas le cas !

Figure 1 - Quelques exemples de représentations fantaisistes trouvées sur Internet.

Internet est plein de surprises... Si vous effectuez une recherche en « mode image » de « mécanisme réactionnel » ou « mechanism chemistry » sur votre moteur de recherche préféré, celui-ci vous affiche nombre de représentations fantaisistes. Quelques exemples sont donnés sur la figure 1.

Nous vous invitons à lister pour chacun d'entre eux le nombre d'erreurs que vous voyez. Les réponses seront fournies à la fin de l'article. Vous n'avez pas trouvé toutes les erreurs ? Nous vous invitons alors à lire ce qui suit.

Ce court article cherche à compléter celui publié dans *L'Actualité Chimique* [1] sur un aspect souvent négligé et néanmoins pédagogiquement important, particulièrement pour les étudiants qui commencent à étudier la chimie organique.

**Encadré 1****La préorientation des réactifs, ou réfléchissez avant de dessiner...**

De façon à éviter des flèches trop longues ne représentant pas le mouvement des électrons, il peut être judicieux, par une analyse « rétrosynthétique » du dessin du mécanisme, de positionner les atomes des réactifs au bon endroit. Ainsi, toujours dans l'exemple de la protonation du 2-méthylpropène :



Les encadrés 1 et 2 précisent le choix de représentations en insistant sur la présentation et la bonne écriture des formules.

**Second cas : addition radicalaire sur les alcènes**

Envisageons la polymérisation radicalaire du styrène en présence d'un amorceur tel que le bis azobisisobutyronitrile (AIBN). L'étape initiale du processus en chaîne conduit à la formation de l'entité radicalaire d'amorçage notée ici A<sup>•</sup> pour simplifier. La seconde étape permet d'obtenir le carboradical substitué secondaire R<sup>1•</sup> qui se combine au monomère selon la réaction de propagation. Ceci est illustré par le schéma 2a qui utilise les flèches à simples pointes ou « hameçons ».

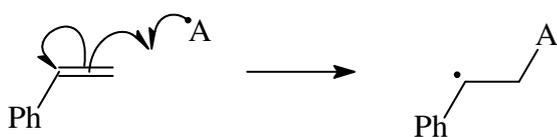


Schéma 2a.

L'écriture suivante du schéma 2b serait bien entendu illogique : le carboradical écrit ne serait pas celui attendu.

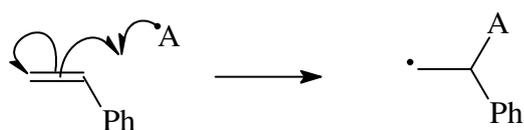


Schéma 2b.

**Troisième cas : addition nucléophile sur le groupe carbonyle**

Envisageons l'action d'un dérivé organométallique noté RM sur une cétone. Le schéma 3 parle de lui-même :

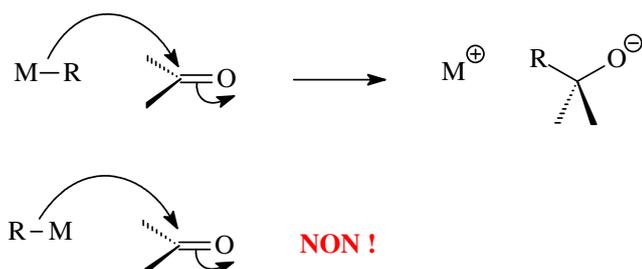
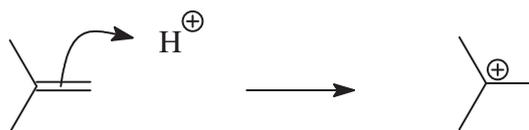


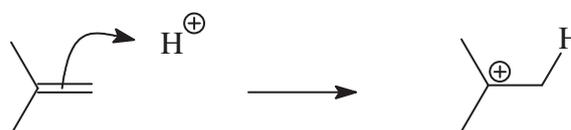
Schéma 3.

**Encadré 2****Le choix de la représentation : tout dépend de la finalité...**

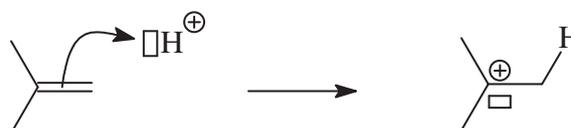
Le mécanisme réactionnel à flèches courbes est un outil graphique destiné à rendre compte du mouvement des électrons. C'est donc un outil adapté à la description des mécanismes ioniques et radicalaires. Selon le mode de représentation choisi, certaines informations peuvent être perdues. La version la plus simple de l'addition d'un ion hydrogène sur le 2-méthylpropène s'écrit en écriture dite topologique ainsi :



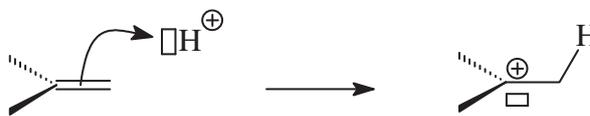
Mais elle fait disparaître l'atome d'hydrogène impliqué dans l'addition. On peut donc proposer :



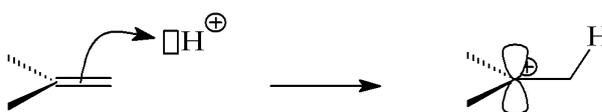
Cependant cette écriture ne fait pas figurer la lacune, indispensable dans certaines phases d'apprentissage (et surtout pour souligner le fait que l'atome ne suit pas toujours, comme on le lit trop souvent, la bien curieuse règle de l'octet) :



Mais cette représentation ne laisse pas apparaître la stéréochimie de l'addition. On peut nous opposer que dans ce cas, cela ne sert à rien ; mais autant donner, en phase d'apprentissage, les bons réflexes dès le départ. On peut donc écrire :



D'autres souligneront que la lacune n'existe pas et qu'il est préférable de la remplacer par une orbitale atomique vide. Qu'ils soient satisfaits :



On pourrait encore dissenter longuement sur d'autres modes de représentation, mais nous nous arrêterons là.

Il s'agit ici de montrer aux étudiants que l'alcoolate tétraédrique intermédiaire résulte de l'addition du groupe R sur le « pôle carbone » du groupe carbonyle et non celle du métal...

### Quatrième cas : exemple de la réaction de Brown, l'hydroboration des alcènes

Prenons l'exemple de l'hydroboration du propène. L'écriture de la première étape suppose d'abord une préorientation des réactifs pour expliquer la régiosélectivité, mais aussi la stéréosélectivité observée à l'issue de l'action de l'eau oxygénée en présence de soude, aboutissant à la formation du propanol :

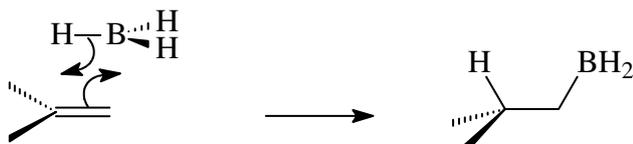


Schéma 4.

### Cinquième cas : exemple d'une réaction en chimie de coordination

L'exemple choisi s'inspire des récents travaux publiés au printemps 2015 [2]. La réactivité d'une molécule organique polaire peut être modifiée par l'introduction d'un métal de transition et même conduire à une inversion de polarité (« umpolung »), et par conséquent à une régiosélectivité totalement différente. Ainsi l'ion phosphonium du schéma 5a est le siège de l'addition d'un nucléophile sur l'atome de phosphore, tandis que si l'ion phosphonium est complexé par un complexe du manganèse, l'attaque du nucléophile aura lieu sur l'atome de carbone, comme le montre le schéma 5b.

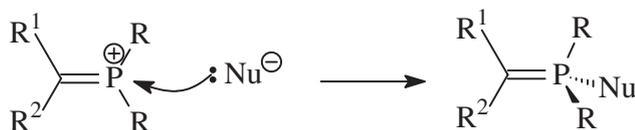


Schéma 5a.

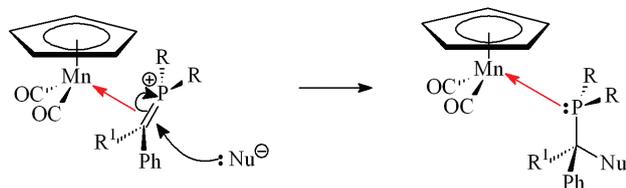


Schéma 5b.

### En guise de conclusion

La rigueur dans l'écriture des mécanismes électroniques permet aux étudiants de mieux se familiariser à la logique de l'utilisation des flèches courbes. L'écriture « propre » d'un mécanisme réactionnel en chimie organique repose sur les points suivants :

- le choix du mode de représentation (modèle de Lewis, représentation des doublets non liants, utilisation ou non

des orbitales atomiques ou orbitales moléculaires, version 2D ou 3D) ;

- la préorientation des réactifs (voir encadré 1) ;
- le bon positionnement des points de départ et d'arrivée des flèches courbes ;
- le bon positionnement des produits.

Pour terminer, rappelons que ces flèches courbes sont un modèle qui a ses limites. Une approche orbitale [3] peut être proposée aussi aux étudiants, notamment grâce à l'aide de logiciels faciles d'accès et d'utilisation [4], qui évitent les longs calculs de chimie quantique.

### Réponses

1. Mauvaise orientation de l'organomagnésien laissant penser que la liaison qui va être formée le sera entre l'atome de magnésium et l'atome de carbone du groupe carbonyle.
2. Mauvaise orientation de l'alcène laissant penser que la liaison qui va être formée le sera entre l'atome de carbone le plus substitué et l'atome d'hydrogène.
3. Dans la deuxième étape, la flèche part de l'ion hydrogène.
4. Le mécanisme est de type addition-élimination, et il est décrit ici comme une substitution.

De façon générale, on rencontre des erreurs de type :

- erreur du point de départ de la flèche : départ d'une charge, ou d'un atome, oubli des doublets non liants, mauvais mode de représentation des espèces impliquées ;
- flèche manquante ;
- mauvais positionnement des réactifs ;
- excès de flèches ou mauvais positionnement des flèches ;
- faute de mécanisme.

### Références

- [1] Bataille X., Mauhourat M.-B., Vigneron M., Du « bon usage » de la flèche comme symbole de la transformation chimique, *L'Act. Chim.*, **2015**, 399, p. 44.
- [2] Valyaev D.A., Filippov O.A., Lugan N., Lavigne G., Ustyynyuk N., Umpolung of methylenephosphonium ions in their manganese half-sandwich complexes and application to the synthesis of chiral phosphorus-containing ligand scaffolds, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, 54, p. 6315.
- [3] Voir notamment Chaquin P., Volatron F., *Chimie organique : une approche orbitale*, Éditions de Boeck supérieur, **2015**.
- [4] Voir le site Orbimol de Patrick Chaquin et Franck Fuster sur [www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol](http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol)



J.-P. Foulon

#### Jean-Pierre Foulon

est retraité, ancien professeur de chimie en PC\* au lycée Henri IV à Paris\*.

#### Xavier Bataille

est professeur de chimie en BTS au lycée Pierre-Gilles de Gennes-ENCPB, Paris\*\*.

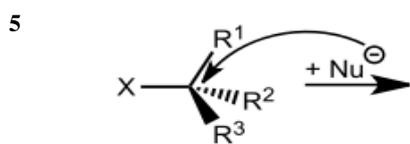


X. Bataille

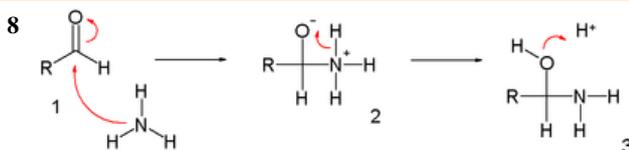
\* Courriel : [jpfoulon@wanadoo.fr](mailto:jpfoulon@wanadoo.fr)

\*\* ENCPB, 11 rue Pirandello, F-75013 Paris.  
Courriel : [xavierbataille@free.fr](mailto:xavierbataille@free.fr)

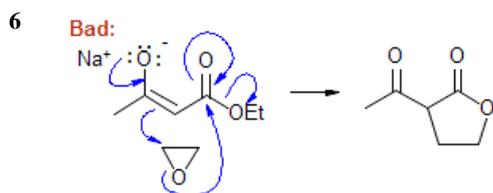
## Vous pensez avoir compris ? Alors testez-vous !



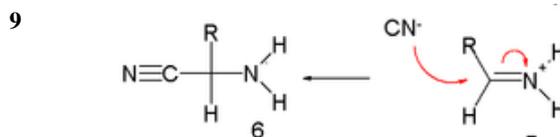
[http://en.wikipedia.org/wiki/Arrow\\_pushing](http://en.wikipedia.org/wiki/Arrow_pushing)



[https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se\\_de\\_Strecker](https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_de_Strecker)



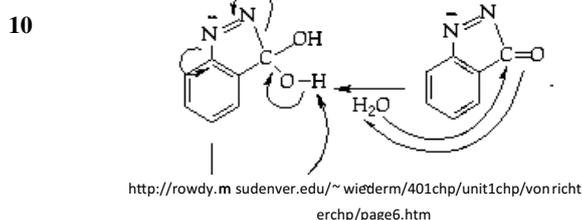
<http://www.chem.wisc.edu>



[https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se\\_de\\_Strecker](https://fr.wikipedia.org/wiki/Synth%C3%A8se_de_Strecker)



[www.chemistry-blog.com](http://www.chemistry-blog.com)



[http://rowdy.m.sudenver.edu/~wiederm/401chp/unit1chp/vonricht\\_erchp/page6.htm](http://rowdy.m.sudenver.edu/~wiederm/401chp/unit1chp/vonricht_erchp/page6.htm)

### Réponses

5. Départ de la flèche à partir d'une charge et non d'un doublet et absence de la flèche mettant en évidence le départ du nucléofuge.
6. Cinq flèches simultanément sur le mécanisme, ce qui laisse penser que celui-ci s'effectue en une seule opération. Heureusement les auteurs ont indiqué que ce mécanisme était inexact.
7. Oubli des doublets non liants. Les flèches sont trop longues : la préorientation des réactifs n'a pas été réfléchi avant d'entamer le dessin.
8. Dans la deuxième étape, la flèche part de la liaison N-H.
9. Non utilisation de la représentation de Lewis du réactif. La flèche part de l'atome d'azote.
10. Les flèches mettant en évidence l'hydratation du groupe carbonyle ne sont pas des flèches de mécanisme.



## L'Union des professeurs de physique et de chimie

*Une association d'enseignants au service des enseignants*

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour  
en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle  
avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne  
par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2008
- ◆ Pour les abonnés : 2009 → 2016



Un congrès organisé chaque année  
par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

<b>Espace Labo</b>	<b>Espace Collège</b>	<b>Espace Lycée</b>	<b>Documents thématiques</b>
Textes statutaires et documents Gestion du laboratoire...	Programmes Liens intéressants	Enquêtes Programmes...	Autour de la classification périodique Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS  
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - [secretariat.national@udppc.asso.fr](mailto:secretariat.national@udppc.asso.fr)