

Chapitre CHIM1 : Substitutions nucléophiles (S_N)

Plan du chapitre :

I. S_N sur les alcools avec activation du pouvoir nucléofuge du groupe OH

1. Pouvoir nucléofuge et nécessité d'une activation
2. Deux méthodes d'activation électrophile
3. Passage d'un alcool à un dérivé halogéné
4. Autres exemples de S_N sur un alcool activé

II. S_N avec activation du caractère du nucléophile d'un alcool.

1. Nucléophilie des alcools et nécessité d'une activation
2. Obtention d'un ion alcoolate
3. Application à la synthèse de Williamson des étheroxydes.

III. S_N avec activation nucléophile du carbone en α d'une cétone

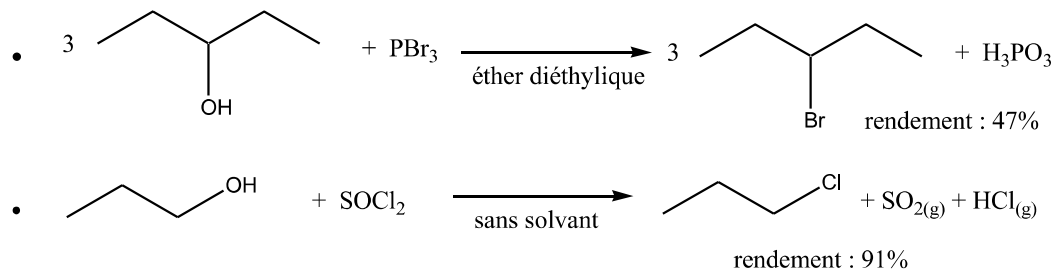
1. Réactivité en α d'un groupe électro-attracteur : obtention d'ions énolates
2. Équilibre céto-énolique
3. Application à la C-alkylation

Capacités exigibles :

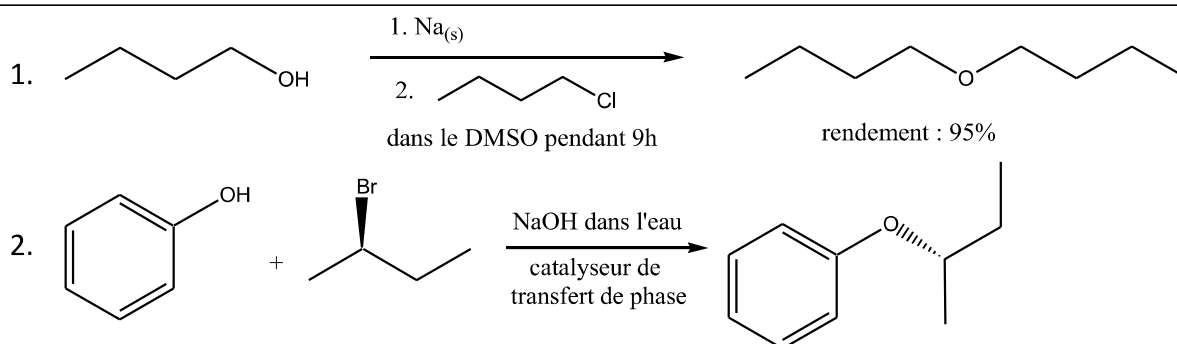
1. Comparer les réactivités des liaisons carbone-oxygène dans le cas des alcools, des esters sulfoniques et des ions alkyloxoniums.
2. Commenter, dans une synthèse multi-étapes, le choix de l'activation d'un alcool par protonation ou par passage par un ester sulfonique
3. Proposer une voie de synthèse d'un éther dissymétrique.
4. Interpréter la formation de plusieurs produits à partir de résultats expérimentaux fournis.
5. Justifier l'acidité d'un composé énalisable.
6. Justifier une éventuelle exception au caractère généralement déplacé de l'équilibre céto-énolique en faveur de la forme céto.
7. Justifier la restriction de la C-alkylation aux cétones énalisables.

Documents de cours

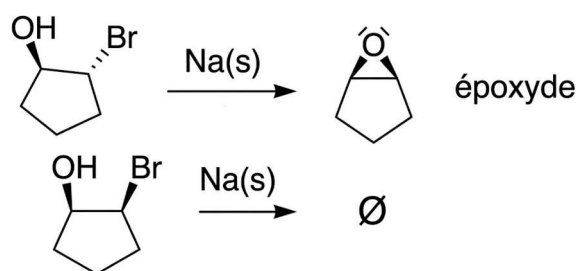
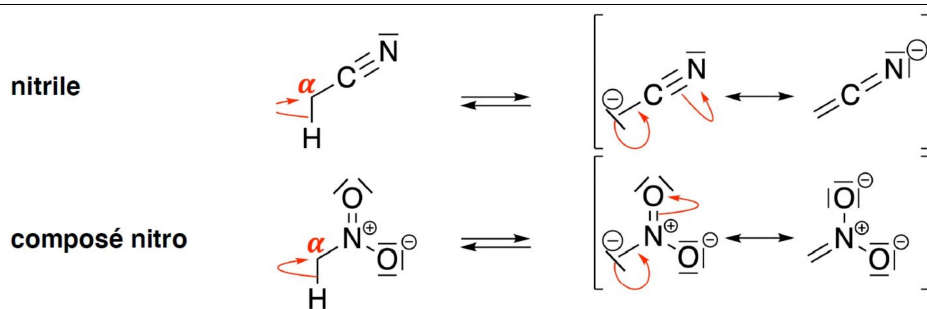
Document n°1 : Passage d'un alcool à un dérivé halogéné – Compléments (HP)



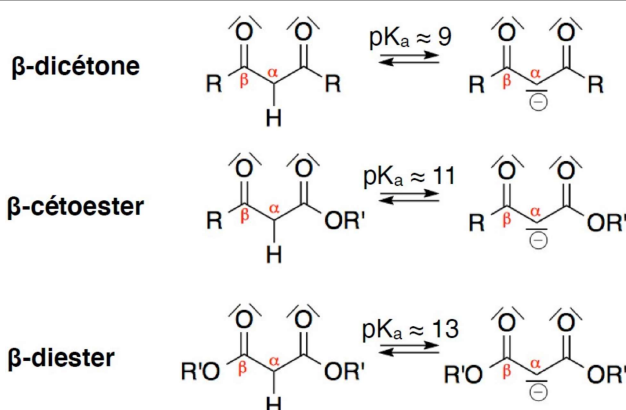
Document n°2 : Synthèse de Williamson des étheroxydes



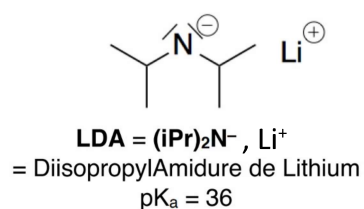
Document n°3 : Formation d'époxyde par synthèse de Williamson intramoléculaire

Document n°4 : Autres exemples de réactivité en α d'un groupe électroattracteur

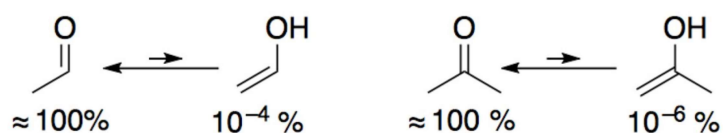
Document n°5 : Exemples de réactivité en α de deux groupes électroattracteurs



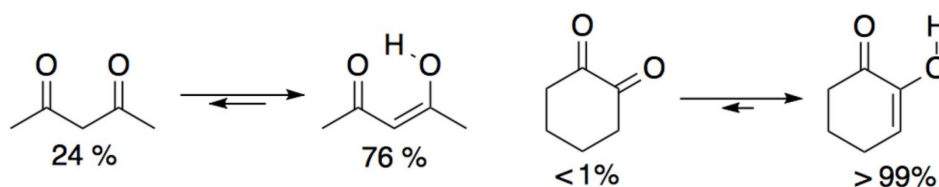
Document n°6 : LDA, la Base forte à connaître !



Document n°7 : Équilibre céto-énolique



Document n°8 : Exemples où la forme énol est majoritaire devant la forme carbonyle



Exercices d'application

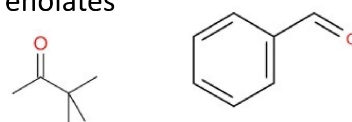
Exercice d'application n°1 : Écrire le mécanisme de la réaction de substitution qui se produit lors de l'action de l'acide iodhydrique sur l'éthanol.

Exercice d'application n°2 :

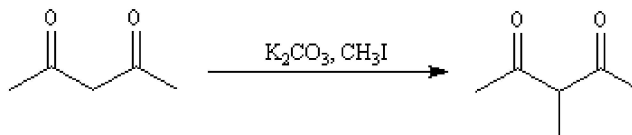
1. Écrire l'équation de la réaction du cyclohexanol avec le chlorure de tosyle en présence d'un équivalent de triéthylamine. Quel est l'intérêt de cette réaction ?
2. Pour chaque nucléophile suivant, écrire le mécanisme de sa réaction sur le produit obtenu à la question précédente (en justifiant le choix du mécanisme) et nommer la fonction obtenue.
 - a) a) l'ion carboxylate CH_3COO^-
 - b) b) l'ion cyanure pour former un nitrile

Exercice d'application n°3 : Proposer une méthode pour obtenir le 2-méthoxybutane

Exercice d'application n°4 : écrire, lorsque c'est possible, les ions énolates associés aux composés carbonylés suivants



Exercice d'application n°5 : On considère la transformation suivante :



1. Écrire le mécanisme correspondant à cette transformation et préciser le rôle de chaque espèce.
2. Quel est le risque s'il y a plus d'un équivalent de K_2CO_3 et de CH_3I ? Écrire le mécanisme.