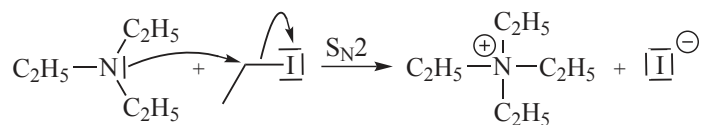


Corrections

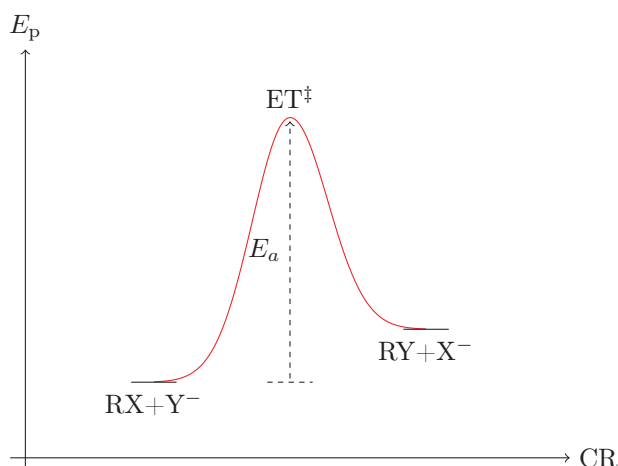


Correction de l'exercice « S_N1 et S_N2 »:

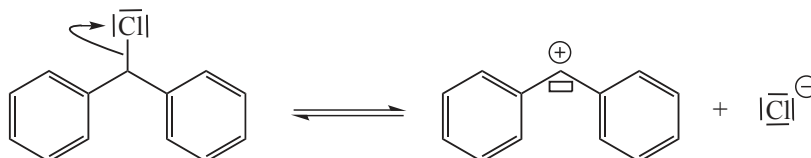
1. L'amine tertiaire (triéthylamine) est un bon nucléophile. Il réagit rapidement avec l'iodoéthane (halogénoalcane primaire) selon un mécanisme bimoléculaire :



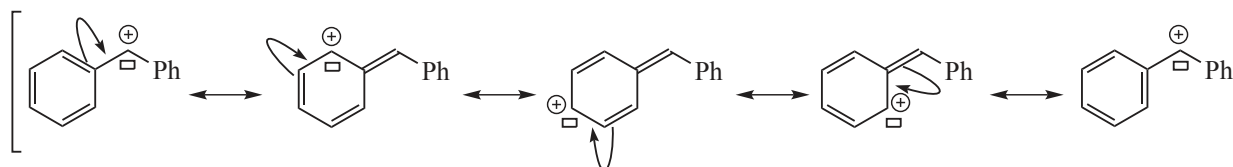
2. Nous retrouvons le profil d'un mécanisme en une seule étape :



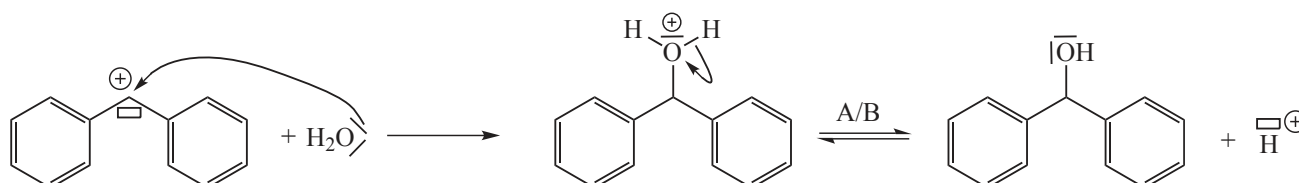
3. Le chloroalcane est secondaire et il donne naissance à un carbocation stabilisé par mésomérie. L'eau étant vraisemblablement le solvant (polaire et protique), un mécanisme de substitution nucléophile monomoléculaire sera favorisé :



Voici une partie des formes mésomères que l'on peut écrire sur le carbocation (les autres sont obtenues en délocalisant la charge sur le second cycle benzénique).

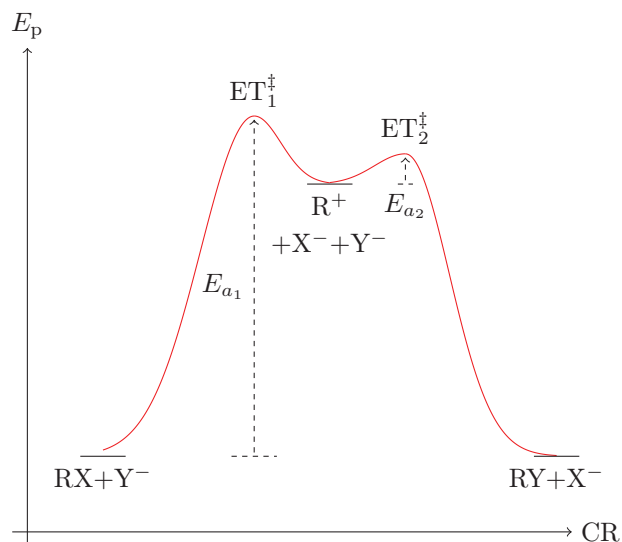


Le mécanisme s'achève par la réaction avec l'eau suivie d'une déprotonation.



Le carbocation obtenu est stabilisé par mésomérie. Le profil énergétique est représenté page suivante.

4. Pour le mécanisme S_N2, la réponse est triviale : il s'agit de l'unique étape de la réaction. En revanche, pour le mécanisme monomoléculaire, le profil énergétique rappelle que le carbocation est un intermédiaire réactionnel : une espèce haute en énergie, difficile à former et qui réagit rapidement. L'étape de sa formation (la première étape du mécanisme) est donc l'étape cinétiquement déterminante.



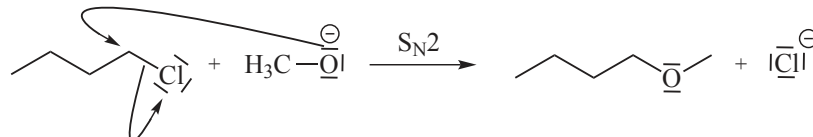
5. Les états de transition correspondent à des maxima d'énergie potentielle. Ils ne sont ni isolables, ni détectables. Dans le mécanisme S_N2 , il n'y en a qu'un (ET_1^\ddagger) et dans la réaction suivant un mécanisme S_N1 , il y en a deux (ET_1^\ddagger et ET_2^\ddagger).
Un intermédiaire réactionnel est une espèce détectable mais non isolable car sa durée de vie est courte (son énergie est élevée), il se trouve tout de même à un minimum local de la courbe $E_p = f(CR)$. Il n'y en a pas en S_N2 et un (le carbocation) en S_N1 .
6. Lors de la seconde réaction, des ions (H^+ et Cl^-) se forment dans le milieu. L'avancement de la réaction peut être suivi par conductimétrie.



Correction de l'exercice « Entraînement sur les réactions de substitution et d'élimination » :

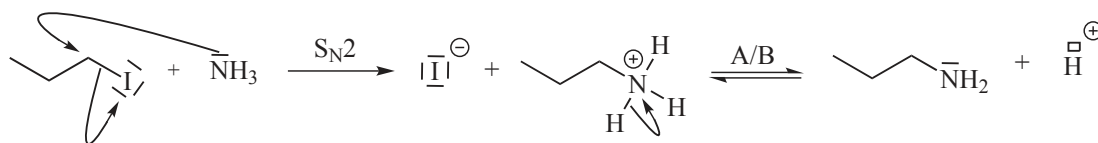
1. Commençons par des mécanismes S_N2 :

(a) La réaction met en jeu un halogénoalcane *primaire* avec un *bon nucléophile* :

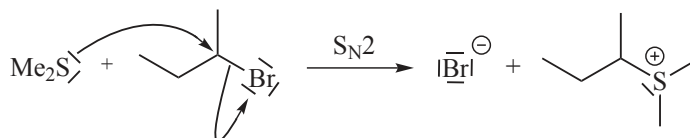


Avec un dérivé halogéné primaire, la formation du carbocation est très difficile : nous avons ainsi écarté un mécanisme S_N1 .

(b) Le dérivé halogéné est à nouveau *primaire*, l'anion iodure est de plus un excellent nucléofuge :

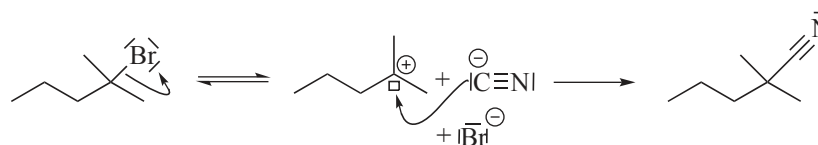


(c) Le diméthylsulfure Me_2S est un nucléophile polarisable (le soufre appartient à la troisième période de la classification périodique). La classe de l'halogénoalcane ne permet pas de trancher, mais l'acétone est un solvant aprotique polaire : la substitution est bimoléculaire.

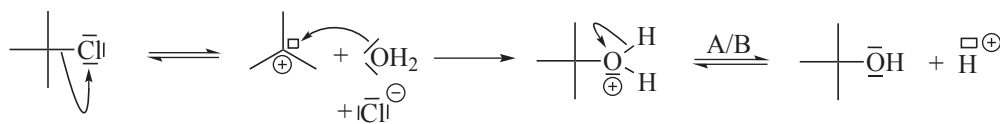


2. La classe de l'halogénoalcane est un facteur important. Plus l'halogénoalcane est substitué, plus les effets inductifs des groupes alkyles stabilisent le carbocation.

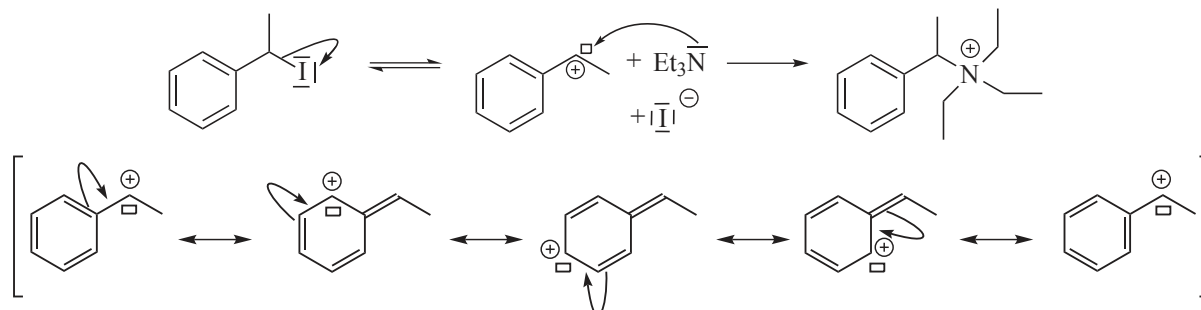
(a) Le bromoalcane est tertiaire : il peut donner un carbocation stabilisé par trois effets inductifs donneurs de groupes alkyles.



- (b) Le carbocation *tertiobutyle* est tertiaire et l'eau est un solvant polaire, protique et dissociant. Les conclusions de la question précédente sont valables ici également :

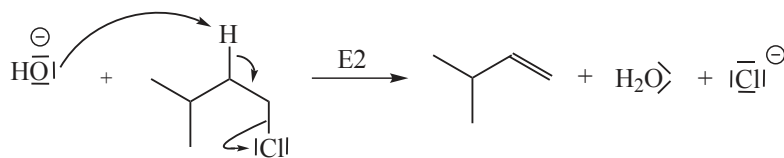


- (c) Le carbocation est certes secondaire, mais il est stabilisé par effet mésomère donneur du groupe phényle : il se forme donc relativement vite.

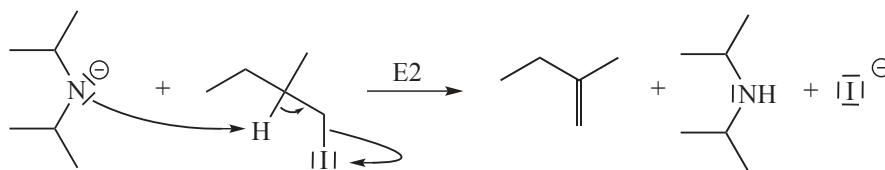


3. Dans les réactions étudiées, ni les questions de régiosélectivité, ni celles de stéréosélectivité ne se posent. Contentons-nous d'écrire le mécanisme (mouvement de déplacement électronique) et de justifier qu'il s'agit bien d'un mécanisme E2 (sous-entendu : pas S_N2).

- (a) La potasse dans l'éthanol est une base forte. Le chauffage à reflux renforce l'idée d'une élimination :



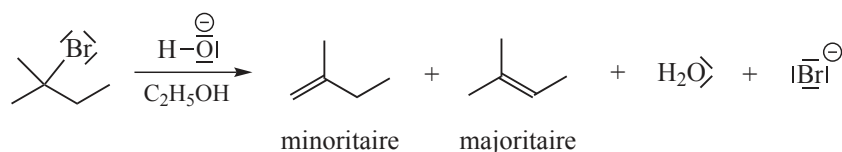
- (b) On chauffe à nouveau à reflux avec LDA qui est une base très forte ($pK_a \approx 35$) :



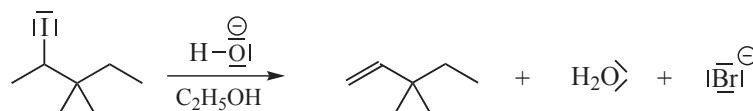
Correction de l'exercice « Dérivé halogéné en présence de potasse » :

L'exercice permet de tester votre maîtrise de la règle de Saytsev : l'alcène obtenu majoritairement sera l'alcène le plus stable. Attention ! Dans les cas présentés, la question de la stéréosélectivité ne se posera pas. Ce n'est pas toujours le cas ! (cf. Exercice « Éliminations »)

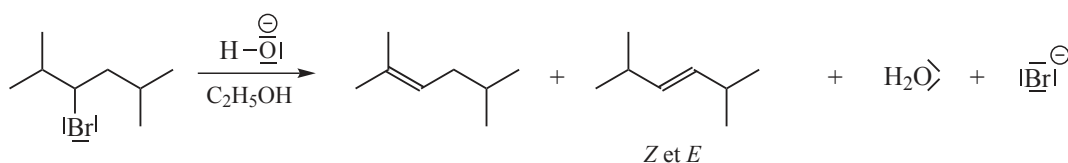
1. On obtient du 2-méthylbut-1-ène et du 2-méthylbut-2-ène, majoritaire car plus substitué que le précédent.



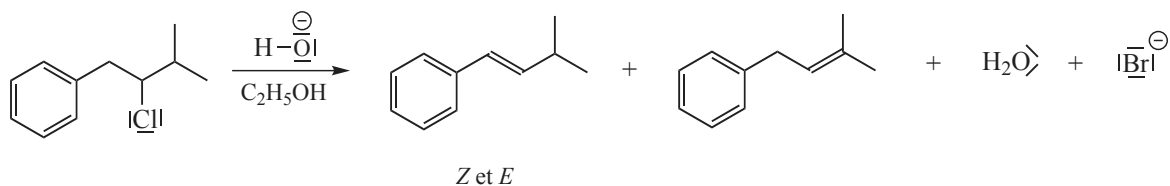
2. Il n'y a pas d'hydrogène sur le carbone C₃ donc seul le 3,3-diméthylpent-1-ène est obtenu.



3. Le mélange final contient les deux isomères *Z* et *E* du 2,5-diméthylhex-3-ène et le 2,5-diméthylhex-2-ène majoritaire. L'alcène de configuration *E* est plus stable que son isomère de configuration *Z* : il est donc obtenu en majorité.

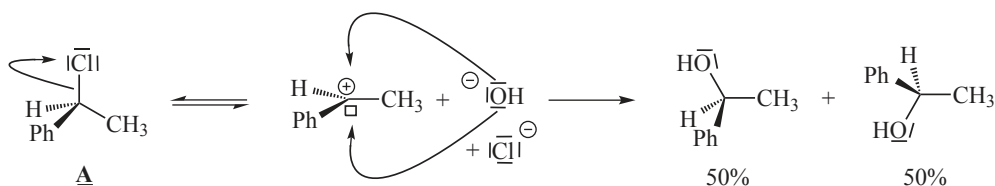


4. Le 3-méthyl-1-phénylbut-2-ène est obtenu en mélange avec le 3-méthyl-1-phénylbut-1-ène (*Z* et *E*). Ce dernier est stabilisé par délocalisation électronique avec le cycle benzénique : le 3-méthyl-1-phénylbut-2-ène est donc minoritaire. Enfin, pour les mêmes raisons qu'à la question précédente, le stéréoisomère de configuration *E* est majoritaire.

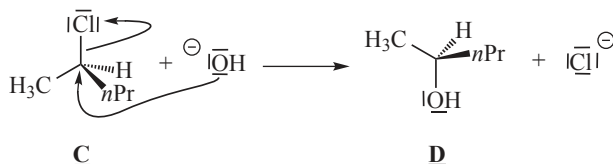


Correction de l'exercice « Compétition S_N1/S_N2 » :

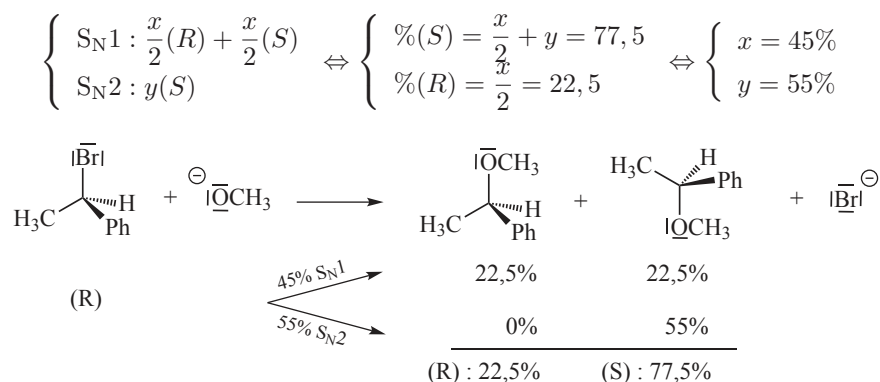
1. En appliquant les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prélog, nous pouvons représenter A. B est le 1-phényléthanol racémique. Il est obtenu par un mécanisme S_N1 , au cours duquel on observe une racémisation du milieu réactionnel : la réaction n'est pas stéréosélective.



2. Le (*R*)-2-chloropentane est un halogénoalcane secondaire, ne donnant pas naissance à un carbocation stabilisé par mésomérie. La réaction permet d'obtenir un alcool, le pentan-2-ol. Le mélange final étant toujours optiquement actif, il s'agit du stéréoisomère de configuration (*S*) obtenu par S_N2 (inversion de Walden) :

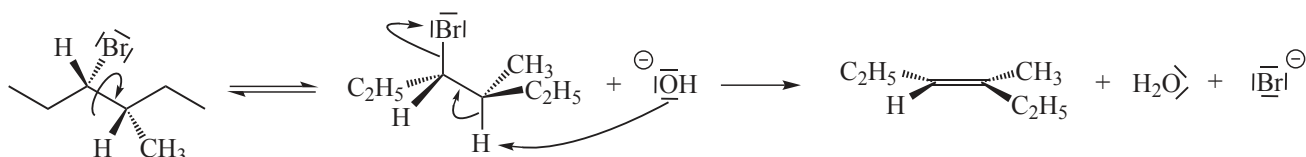


3. Les résultats expérimentaux montrent une stéréosélectivité partielle pour cette réaction : le produit résultant d'une S_N2 (de configuration *S*) n'est pas obtenu exclusivement, mais le mélange n'est pas pour autant racémique (S_N1). Les deux mécanismes se produisent donc simultanément : une partie (x %) des molécules du réactif se dissocient pour donner le carbocation correspondant (S_N1), pendant que le reste (y %) réagit en une seule étape (S_N2) :



Ainsi, 55 % des molécules du réactif suivent un mécanisme S_N1 et 45 % un processus S_N2 .

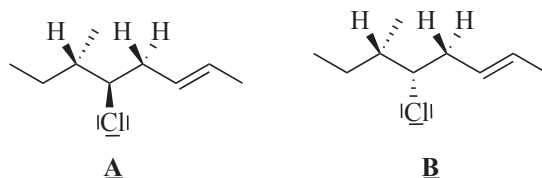
4. La potasse en solution dans l'éthanol est une base forte : le 3-bromo-4-méthylhexane subit une élimination E2. Les liaisons C-H et C-Br devant être en position antipériplanaires, c'est bien le 3-méthylhex-3-ène de configuration *E* qui est obtenu :





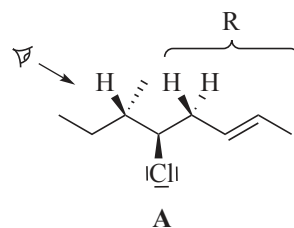
Correction de l'exercice « Éliminations » :

1. Le 5-chloro-6-méthyl-2-octène présente deux atomes de carbone asymétriques (C_5 et C_6) ainsi qu'une double liaison qui présente deux configurations différentes. Il y a donc $2^2 \times 2 = 8$ stéréoisomères de configuration différents.
2. Ils ne sont pas superposables ni images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des diastéréoisomères.
3. L'élimination bimoléculaire est une réaction stéréosélective et stéréospécifique anti. Repérons les atomes d'hydrogène en position β susceptibles d'être arrachés :

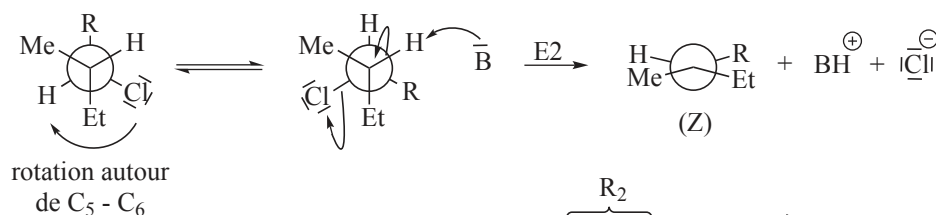


Les liaisons C–H et C–Cl concernées doivent être en position antipériplanare. Mettons à profit la projection de Newman pour déterminer la conformation réactive et résoudre cet exercice.

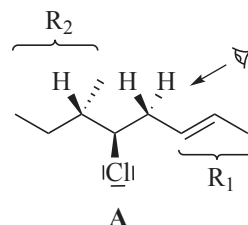
Étudions la réactivité de **A**. Il sera ensuite aisé de déterminer les produits issus de **B**. Dans un premier temps, projetons **A** le long de la liaison C_5-C_6 selon Newman.



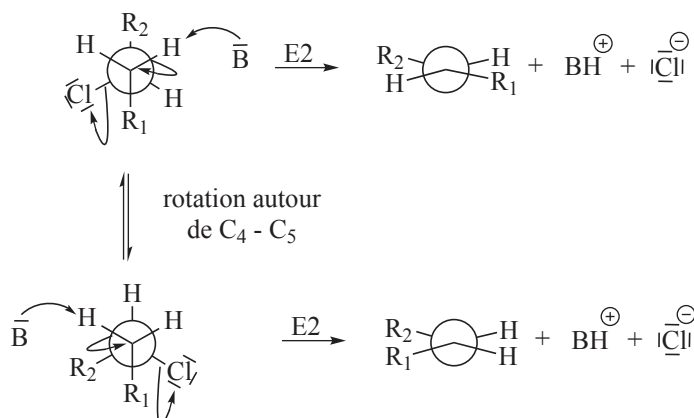
Un seul hydrogène est susceptible d'être en anti du chlore. Pour cela, effectuons une rotation autour de la liaison C_5-C_6 et réalisons l'élimination :



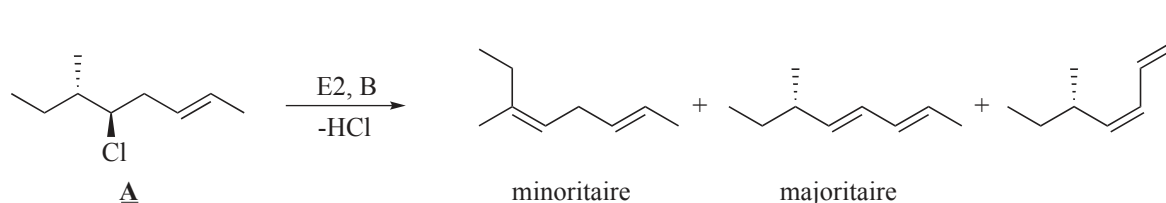
Voyons maintenant ce que donne l'élimination des protons situés sur le carbone n° 4 : projetons **A** le long de la liaison C_4-C_5 selon Newman.



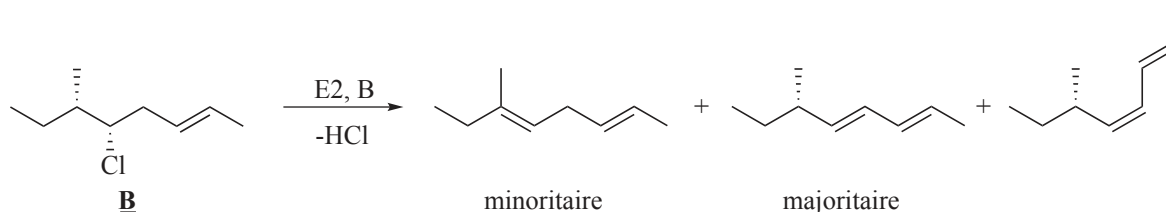
Deux atomes d'hydrogène peuvent être arrachés, deux conformations sont réactives :



Résumons, en partant de **A**, nous obtenons trois alcènes. La règle de Saytsev précise que l'alcène majoritaire est le plus stable : les $(2E, 6S)$ -6-méthyl-2-octène-2,4-diène de configuration $4E$ et $4Z$ sont conjugués : ils sont donc plus stables que l'alcène $(2E, 6Z)$ -6-méthyl-2-octène-2,6-diène. L'alcène de configuration E étant plus stable que l'alcène de configuration Z , on en déduit les proportions relatives suivantes :



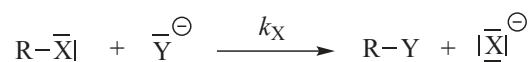
Quant à B, seule la configuration absolue de C₅ change par rapport à A. Ainsi, il y a toujours 2 hydrogènes sur le carbone C₄ donc les deux mêmes alcènes seront obtenus par arrachement de ces protons. Mais l'arrachement de l'hydrogène en C₆ mènera cette fois au (2E, 6E)-6-méthylhept-2,4-diène, toujours minoritaire :



Correction de l'exercice « Effets des paramètres sur le mécanisme S_N2 » :

— Effet du nucléofuge :

si on étudie les vitesses de substitution relatives d'une série de nucléofuges par un nucléophile $\bar{\text{Y}}$:



on constate que ce sont les dérivés *iodés* qui réagissent *le plus vite*, et les fluorés le moins vite. En effet, le nuage électronique de la liaison C–X peut subir l'action d'un champ électrique extérieur (créé par le solvant ou tout réactif en approche) et se déformer en conséquence. La liaison est dite *polarisable*. Les électrons de liaison sont des électrons de valence, donc la taille des atomes impliqués dans la liaison est importante : plus la taille de l'atome est importante, plus les électrons de valence sont éloignés du noyau et donc moins retenus et plus polarisables.

Plus la liaison est polarisable, plus les électrons de la liaison peuvent se déplacer facilement vers l'atome d'halogène : la rupture de la liaison est d'autant facilitée.

Ordre de réactivité des halogénoalcanes : C–I > C–Br > C–Cl > C–F où « > » signifie « *réagit plus vite que* ».

Effectivement, on constate que les fluoroalcanes (le Téflon® par exemple (CF₂)_n) sont quasi-inertes (ils réagissent extrêmement lentement). Nous ne les croiserons jamais en chimie organique.

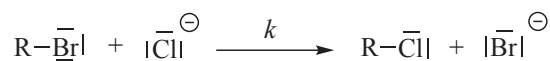
A contrario, les iodoalcanes sont intéressants pour leur grande réactivité. Ceci dit, ils sont assez onéreux et ne seront que peu employés. Il y a toutefois une exception notable à cela : l'iodométhane, très fréquemment utilisé comme agent de méthylation (justement peu coûteux).

Ceci explique que la majorité des exemples à venir mettent en jeu des bromo et des chloroalcanes : ce n'est que le juste reflet de la réalité !

Un groupe partant sera d'autant *meilleur nucléofuge* que ce sera une *base très faible*.

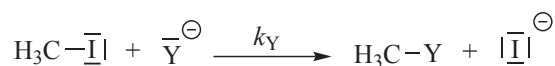
— Effet de la chaîne carbonée :

le nucléophile doit pouvoir atteindre *directement* l'atome de carbone porteur de l'halogène. Si celui-ci est trop encombré (cas des halogénoalcanes tertiaires), le nucléophile aura des difficultés à s'approcher du site réactif. Les données du tableau étaient tirées de la réaction ci-dessous, réalisée dans le DMF (c'est-à-dire le N,N-diméthylformamide (H₃C)₂NCHO, qui est un solvant polaire et aprotique) :



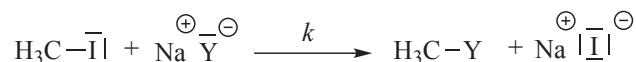
— Effet du nucléophile :

la constante de vitesse k de la réaction mesure la nucléophilie (ou pouvoir nucléophile) du nucléophile. Pour la réaction ci-dessous,

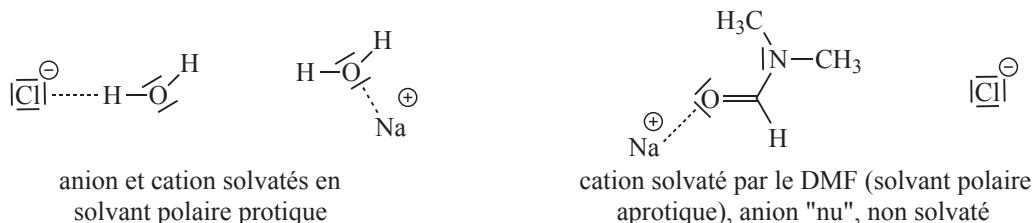


on peut donc dire que tout ce qui améliore la nucléophilie du nucléophile accélère la réaction : la vitesse est *plus rapide* pour le nucléophile *chargé* \bar{Y}^{\ominus} que pour le nucléophile $\bar{Y}-H$ correspondant. De plus, le nuage électronique du nucléophile doit pouvoir se déformer pour atteindre l'atome de carbone porteur de l'halogène : cette aptitude est encore une fois gérée par la *polarisabilité* : plus le nucléophile est *polarisable*, meilleur il est.

— Effet du solvant :



Nous pouvons expliquer ces résultats grâce aux profils énergétiques : le profil « standard » en pointillés dans le méthanol. Le DMF est un solvant également polaire, mais aprotique. Il n'est pas donneur de liaison hydrogène et à ce titre solvate assez peu les anions.



En revanche, les cations y sont bien solvatés. Les anions, libérés de leur cation, se retrouvent « nus » et plus réactifs : le nucléophile provoque une remontée du niveau d'énergie moyen des réactifs. Si l'état de transition se trouve être, lui aussi, un peu déstabilisé (c'est une structure anionique, mais la charge y est plus dispersée), il n'en reste pas moins que $E'_a < E_a$ donc $k_{ap} > k_{pp}$.

