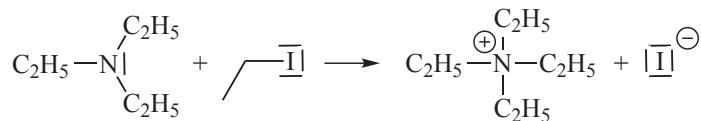


**TD  $\chi$  18 – Substitutions nucléophiles et  $\beta$ -élimination  
sans activation préalable**

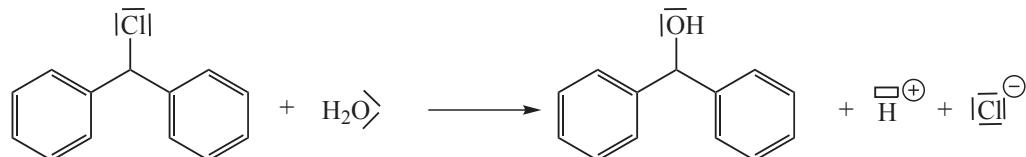
**Exercice n° 1 : S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 – d'après ENS**

1. Rappeler sur l'exemple suivant le mécanisme de la réaction S<sub>N</sub>2.



2. Tracer un graphe décrivant le profil énergétique pour cette réaction S<sub>N</sub>2 à l'échelle microscopique.

3. Mêmes questions (1 et 2) pour la réaction S<sub>N</sub>1 suivante :



4. Quelle est dans chaque cas l'étape cinétique déterminante ?
5. Préciser sur ces profils les notions d'intermédiaire réactionnel et d'état de transition. Quelle différence existe-t-il entre ces deux notions ?
6. Proposer une méthode expérimentale permettant de suivre la deuxième réaction.

**Exercice n° 2 : Entraînement sur les réactions de substitution et d'élimination**

1. Pour chacune des réactions proposées, donner l'argument principal qui fait que la réaction de substitution nucléophile a lieu suivant un mécanisme bimoléculaire. Écrire ce mécanisme en soignant les flèches de mouvement électronique.
- 1-chlorobutane et ion méthanolate CH<sub>3</sub>O<sup>⊖</sup>.
  - 1-iodopropane et ammoniac.
  - 2-bromo-3-méthylbutane et diméthylsulfure Me<sub>2</sub>S dans la propanone (acétone).
2. Faire de même pour les réactions de substitution nucléophile ci-dessous, qui suivent un mécanisme monomoléculaire.
- 2-bromo-2-méthylpentane et ion cyanure CN<sup>⊖</sup>.
  - chlorure de tertiobutyle et eau.
  - 1-iodo-1-phényléthane et triéthylamine Et<sub>3</sub>N..
3. Faire de même pour les réactions de β-élimination ci-dessous qui se déroulent suivant un mécanisme bimoléculaire. Dans l'éventualité où il y aurait un problème de régiosélectivité, on donnera la formation de tous les régioisomères possibles.
- 1-chloro-3-méthylbutane et potasse alcoolique, à reflux.
  - 1-iodo-2-méthylbutane et le diisopropylamidure de lithium (LDA), à reflux.

**Exercice n° 3 : Dérivé halogéné en présence de potasse**

Les produits suivants sont chauffés en présence d'hydroxyde de potassium en solution dans l'éthanol. Quels sont les produits attendus ? Préciser leur importance relative.

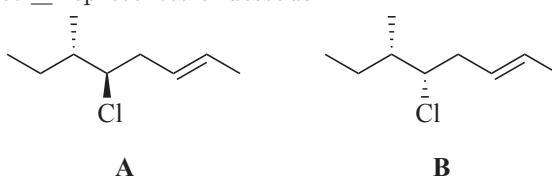
- 2-bromo-2-méthylbutane
- 2-iodo-3,3-diméthylpentane
- 3-bromo-2,5-diméthylhexane
- 2-chloro-3-méthyl-1-phénylbutane

**Exercice n° 4 : Compétition S<sub>N</sub>1/S<sub>N</sub>2**

- Un composé **A**, le (*S*)-1-chloro-1-phényléthane, est traité par la soude diluée en solution aqueuse. Le produit obtenu **B** est sans activité optique.
  - Représenter **A** dans l'espace.
  - Donner le mécanisme et préciser la stéréochimie de la réaction.
  - En déduire la nature du produit **B** et nommer **B**.
- Le composé **C**, le (*R*)-2-chloropentane, traité par la soude en solution aqueuse donne un composé **D** doué d'activité optique.
  - Représenter **C** et **D** dans l'espace. Nommer **D**.
  - Donner le mécanisme et la stéréochimie de la réaction.
- Dans certaines conditions, le (*R*)-1-bromo-1-phényléthane, traité par du méthanolate de sodium en solution diluée dans le méthanol, donne un mélange de 77,5% d'un isomère *S* et 22,5% d'un isomère *R*. Que peut-on en déduire quant au mécanisme de la réaction ? Chiffrer l'importance relative des processus réactionnels impliqués dans cette réaction.
- Le 3-bromo-4-méthylhexane de configuration (3*S*, 4*S*) est traité par la potasse alcoolique. On obtient un alcène **E** de configuration *E*. Que peut-on en déduire quant au mécanisme de la réaction ?

**Exercice n° 5 : Éliminations**

- Quel est le nombre de stéréoisomères différents du 5-chloro-6-méthyoct-2-ène ?
- Quelle relation existe-t-il entre **A** et **B** représentés ci-dessous ?



- On effectue une réaction d'élimination bimoléculaire sur **A** et **B**. Dans chaque cas, donner la (ou les) formule(s) du (ou des) produit(s) obtenu(s) (on précisera le cas échéant leur stéréochimie). Préciser dans chaque cas le produit majoritaire.

**Exercice n° 6 : Différents effets sur le mécanisme S<sub>N</sub>2**

Commenter l'influence des différents paramètres (respectivement nucléofuge, nature de la chaîne carbonée, nucléophile et solvant) sur le mécanisme S<sub>N</sub>2.

Nucléofuge -X	-I	-Br	-Cl	-F
$\frac{k_X}{k_{\text{Br}}}$	3	1.0	$2 \times 10^{-2}$	$10^{-4}$
pK <sub>A</sub> de HX/X <sup>-</sup>	-10.7	-7.7	-5.7	3.2

TABLE 1 – S<sub>N</sub>2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du nucléofuge.

Chaîne alkyle R-	CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH-	(H <sub>3</sub> C) <sub>3</sub> C-
$\times 10^5 k_2$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	50 000	1300	930	25	$\simeq 0$

TABLE 2 – S<sub>N</sub>2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature de la chaîne carbonée.

$\bar{Y}^-$	CH <sub>3</sub> OH	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>	Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	Et <sub>3</sub> N	CN <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
$\log \frac{k}{k_0}$	0	2.7	4.4	5.5	5.8	6.3	6.5	6.7	6.7	7.4

TABLE 3 – S<sub>N</sub>2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du nucléophile.

$\bar{Y}^-$	CH <sub>3</sub> OH ( $k_{\text{pp}}$ )	DMF ( $k_{\text{ap}}$ )	$k_{\text{ap}}/k_p$
Cl <sup>-</sup>	$3.2 \times 10^{-6}$	2.5	$7.8 \times 10^5$
CN <sup>-</sup>	$6.3 \times 10^{-4}$	320	$5 \times 10^5$

TABLE 4 – S<sub>N</sub>2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du solvant.