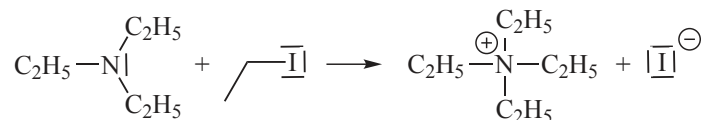


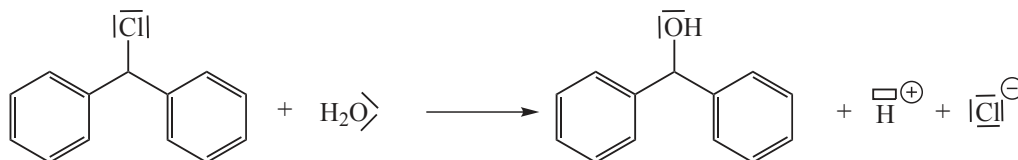
**TD χ 18 – Substitutions nucléophiles et β -élimination
sans activation préalable**

Exercice n° 1 : S_N1 et S_N2 – d'après ENS

1. Rappeler sur l'exemple suivant le mécanisme de la réaction S_N2.



2. Tracer un graphique décrivant le profil énergétique pour cette réaction S_N2 à l'échelle microscopique.
3. Mêmes questions (1 et 2) pour la réaction S_N1 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.
 - (a) 1-chlorobutane et ion méthanolate CH₃O[−].
 - (b) 1-iodopropane et ammoniac.
 - (c) 2-bromo-3-méthylbutane et diméthylsulfure Me₂S dans la propanone (acétone).
2. Faire de même pour les réactions de substitution nucléophile ci-dessous, qui suivent un mécanisme monomoléculaire.
 - (a) 2-bromo-2-méthylpentane et ion cyanure CN[−].
 - (b) chlorure de tertibutyle et eau.
 - (c) 1-iodo-1-phényléthane et triéthylamine Et₃N.
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.
 - (a) 1-chloro-3-méthylbutane et potasse alcoolique, à reflux.
 - (b) 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.

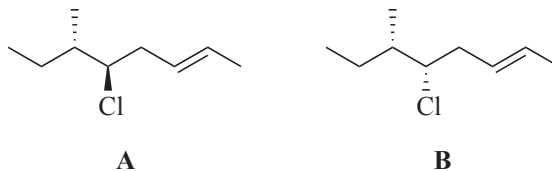
1. 2-bromo-2-méthylbutane
2. 2-iodo-3,3-diméthylpentane
3. 3-bromo-2,5-diméthylhexane
4. 2-chloro-3-méthyl-1-phénylbutane

Exercice n° 4 : Compétition S_N1/S_N2

- 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-méthyl-2-octène ?
- 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_N2

Commenter l'influence des différents paramètres (respectivement nucléofuge, nature de la chaîne carbonée, nucléophile et solvant) sur le mécanisme S_N2.

Nucléofuge -X	-I	-Br	-Cl	-F
$\frac{k_X}{k_{Br}}$	3	1.0	2×10^{-2}	10^{-4}
pK _A de HX/X ⁻	-10.7	-7.7	-5.7	3.2

TABLE 1 – S_N2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du nucléofuge.

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

TABLE 2 – S_N2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature de la chaîne carbonée.

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

TABLE 3 – S_N2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du nucléophile.

\bar{Y}^-	CH ₃ OH (<i>k</i> _{pp})	DMF (<i>k</i> _{ap})	<i>k</i> _{ap} / <i>k</i> _p
Cl ⁻	3.2×10^{-6}	2.5	7.8×10^5
CN ⁻	6.3×10^{-4}	320	5×10^5

TABLE 4 – S_N2 : constantes cinétiques comparées en fonction de la nature du solvant.