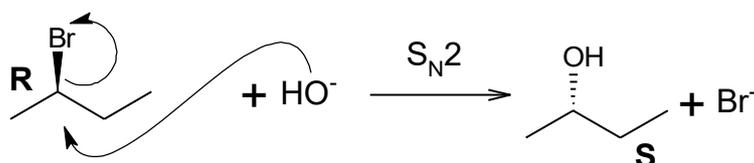


## Correction activité S1.17 : Application en chimie organique

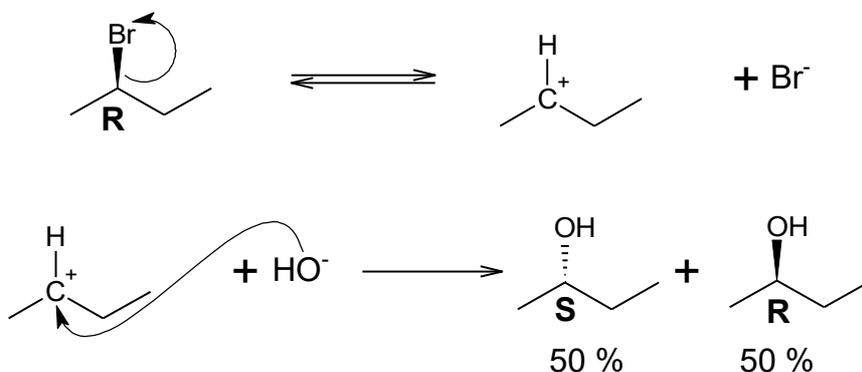
### activité 17.1 Compétition entre les mécanismes de substitution nucléophile

Le bromoalcane donne un alcool en présence du nucléophile  $\text{HO}^-$ , il s'agit donc d'une réaction de substitution nucléophile.

1°) Si le mécanisme est  $\text{S}_{\text{N}}2$  il devrait être stéréospécifique et donner l'inversion de Walden dans ce cas le réactif (R) donnera le produit (S) à 100 % :

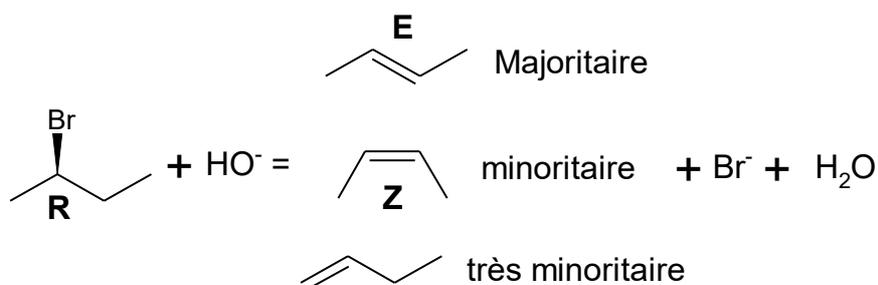


2°) Si le mécanisme est  $\text{S}_{\text{N}}1$  il ne devrait pas être stéréosélectif et donner le mélange racémique dans ce cas le réactif (R) donnera les produits (R) à 50 % et (S) à 50 % :



3°) L'observation expérimentale impose donc une compétition entre les deux mécanismes qui se produisent en parallèle ; en observant le % du produit (R) qui peut être uniquement formé par le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$ , on peut déduire que 40 % des produits (20 % de (R) et 20 % de (S)) sont formés par ce mécanisme et le reste 60 % (80 % - 20 % de (S)) par le mécanisme  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

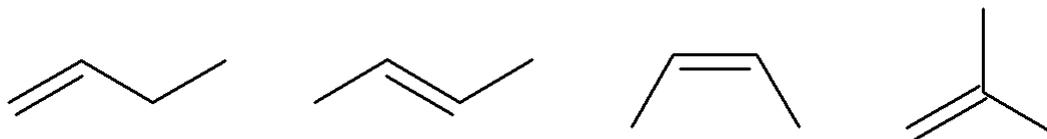
4°) La potasse est aussi une base forte si elle est assez concentrée et on peut avoir des réactions d'éliminations qui vont conduire à la formation d'autres produits qui seront des alcènes ; dans le cas du réactif considéré, on peut appliquer la règle de Zaytzev pour prévoir la régiosélectivité et la stéréosélectivité des produits :



La réaction d'élimination formant des produits plus stables que ceux de la substitution nucléophile, mais par un processus qui possède une énergie d'activation plus grande il est préférable de chauffer le milieu réactionnel (contrôle thermodynamique).

## activité 17.2 Préparation d'alcènes par élimination

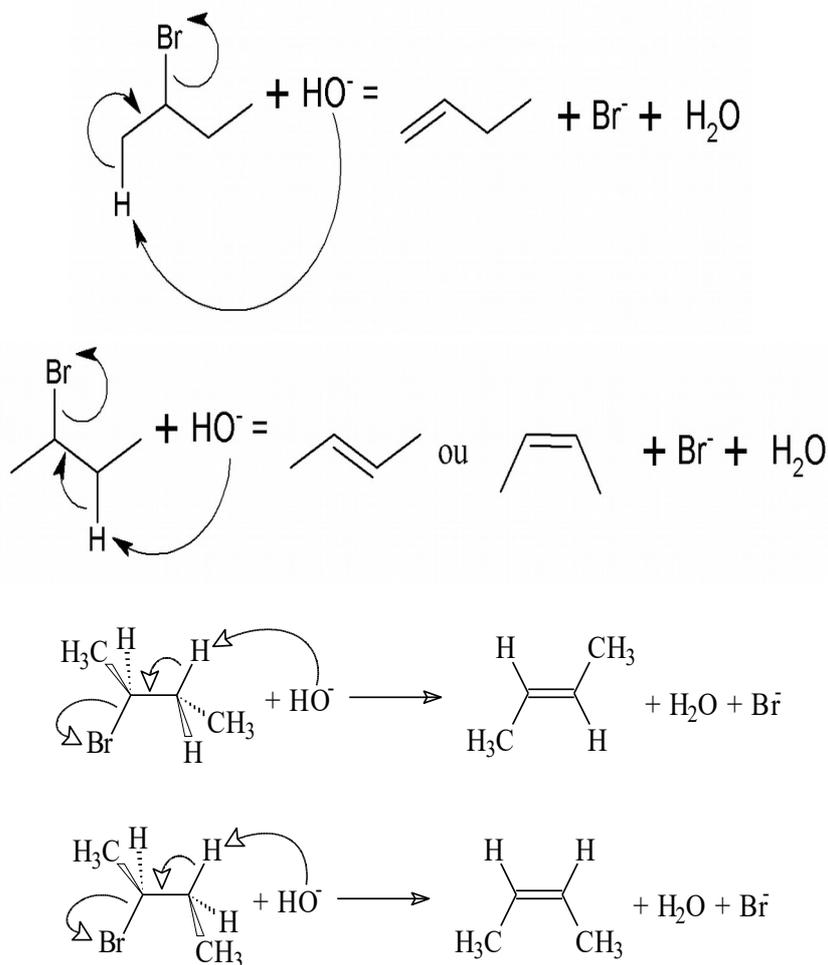
1°) Il y a 4 alcènes possibles :



(1) = but-1-ène      (2) = (E)-but-2-ène      (3) = (Z)-but-2-ène      (4) = 2-méthylpropène  
(2) et (3) sont diastéréoisomères ;  
(1) et (2/3) sont des isomères de chaîne.

2°) À partir du 2-bromobutane qui a une chaîne linéaire ; on peut obtenir (1), (2) et (3), mais pas (4) qui a une chaîne ramifiée. Pour cela, il faut faire une élimination qui a lieu dans des conditions basiques (utilisation d'une base forte en solvant polaire) avec chauffage du milieu réactionnel (reflux du solvant par exemple).

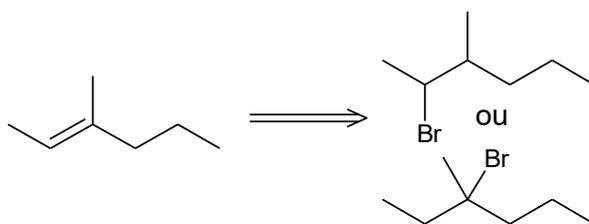
Le mécanisme d'élimination est appelé E2, car il se fait en une seule étape bimoléculaire concerté dans une conformation dite « antipériplanaire » :



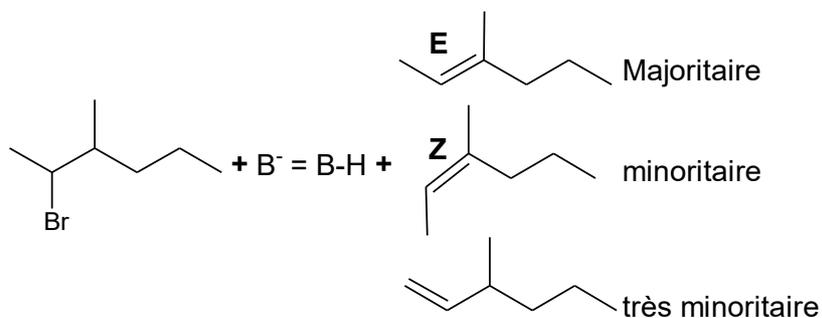
On applique la règle de Zaytev, car on est sous contrôle thermodynamique et l'isomère prépondérant est le plus substitué avec le moins de gêne stérique donc c'est (2).

## activité 17.3 Synthèses d'alcènes

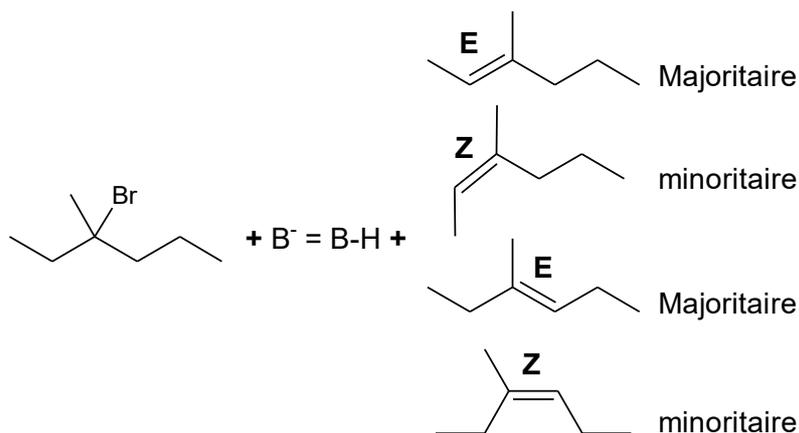
1°) Le 3-méthylhex-2-ène peut être synthétisé à partir du 2-bromo-3-méthylhexane ou du 3-bromo-3-méthylhexane :



L'élimination à partir du 2-bromo-3-méthylhexane donnera trois produits :  
3-méthylhex-1-ène ; (Z) 3-méthylhex-2-ène et (E) 3-méthylhex-2-ène



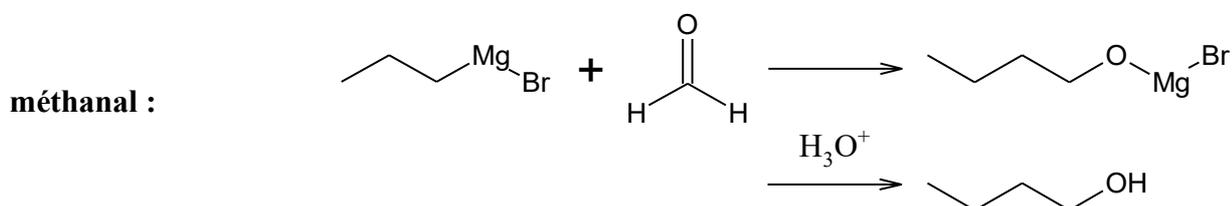
L'élimination à partir du 3-bromo-3-méthylhexane donnera quatre produits :  
(Z) 3-méthylhex-3-ène ; (E) 3-méthylhex-3-ène ; (Z) 3-méthylhex-2-ène et (E) 3-méthylhex-2-ène



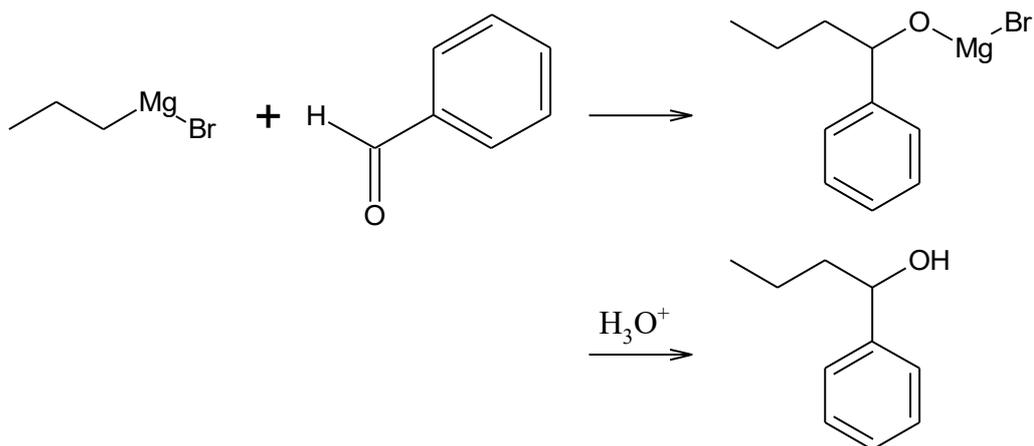
2°) Comme le prévoit la règle de Zaytzev c'est le diastéréoisomère (E) qui est majoritaire devant le (Z).

3°) À partir du 2-bromo-3-méthylhexane on obtient un seul produit majoritaire (le bon) alors qu'à partir du 3-bromo-3-méthylhexane on obtient deux produits majoritaires (le bon + un autre), donc le rendement sera meilleur au final avec le 2-bromo-3-méthylhexane.

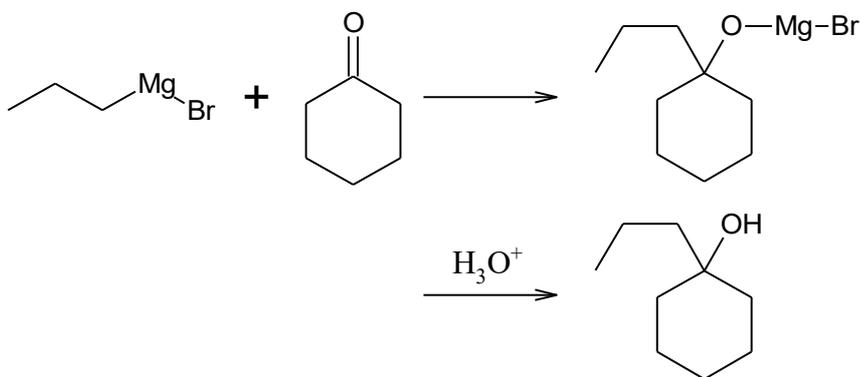
#### activité 17.4 Addition nucléophile sur des carbonyles



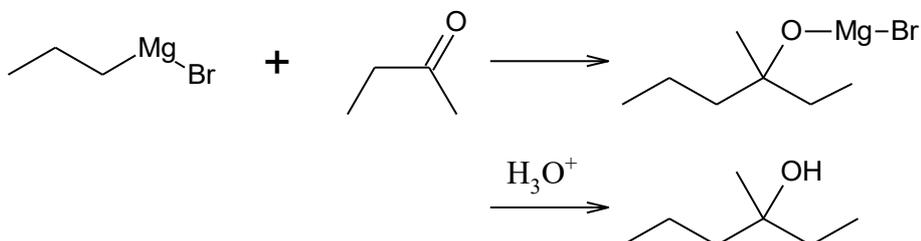
benzaldéhyde :



cyclohexanone :



butanone :

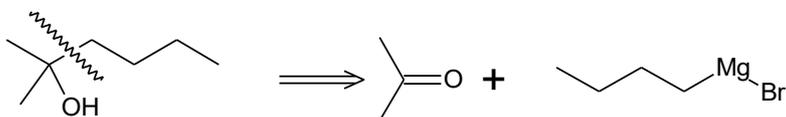


### activité 17.5 Synthèses d'alcools

2-méthylhexan-2-ol  $\Rightarrow$

propanone

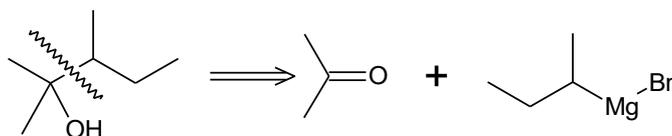
bromure de 1-butylmagnésium



2,3-diméthylpentan-2-ol  $\Rightarrow$

propanone

bromure de 2-butylmagnésium



On fait la réaction entre la propanone et le bromure d'alkylmagnésium en solvant polaire aprotique anhydre (sans eau), puis dans un second temps on fait une hydrolyse acide (solution aqueuse d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).