

Chapitre 4 A Chimie organique

Les substitutions nucléophiles aliphatiques et la β -élimination

Plan du chapitre

I. Substrats étudiés : les halogénoalcane R-X

1. Formule générale et classe
2. La liaison carbone-halogène

II. Les réactions de substitutions nucléophiles S_N

1. Substitution nucléophile bimoléculaire S_N2
 - a) Résultats expérimentaux
 - b) Mécanisme
2. Substitution nucléophile monomoléculaire S_N1
 - a) Résultats expérimentaux
 - b) Mécanisme
 - c) Stabilité du carbocation
 - d) Possibilité de réarrangement du carbocation
3. Compétition entre les mécanismes S_N1/S_N2
 - a) Nature du nucléofuge
 - b) Classe de l'halogénoalcane
 - c) Nature du nucléophile
 - d) Influence du solvant

III. La réaction de β -élimination E_2

1. Analyses de résultats expérimentaux
2. Mécanisme
3. Stéréosélectivité et stéréospécificité de la réaction
4. Régiosélectivité de la réaction : règle de Zaitsev
5. Compétition entre régiosélectivité et stéréosélectivité
6. Compétition substitution-Elimination

Objectifs du chapitre

Savoirs

➔ Définir les termes :

Nucléophile, électrophile, nucléofuge, substitution nucléophile monomoléculaire / bimoléculaire, inversion de Walden élimination bimoléculaire.

➔ Etre capable de :

- Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique
- Utiliser le formalisme des flèches courbes pour décrire un mécanisme en chimie organique
- Donner l'équation-bilan et le mécanisme d'une S_N2 et d'une S_N1
- D'expliquer la stéréochimie du mécanisme de S_N2 en invoquant l'inversion de Walden et l'état de transition pentacoordiné.
- D'expliquer la stéréochimie du mécanisme de S_N1 en invoquant la planéité du carbocation intermédiairement formé.
- Donner l'équation-bilan et le mécanisme d'une E_2
- D'expliquer la stéréochimie du mécanisme E_2 en invoquant la position ANTI de l'hydrogène et du nucléofuge.
- Appliquer la règle de Zaitsev.

Savoir-faire :

➤ Etre capable de :

- Prévoir le mécanisme limite suivi en exploitant une loi de vitesse → **exercices 3**
- Prévoir ou analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité éventuelle en utilisant un vocabulaire précis → **exercices 4, 5, 8, 11**
- Prévoir et justifier la réactivité des substrats selon une SN_1 → **exercice 4**
- Justifier le choix d'un mécanisme limite SN_1 ou SN_2 ou E_2 par des facteurs structuraux des substrats ou par des informations stéréochimiques sur le produit → **exercices 9 et 10**

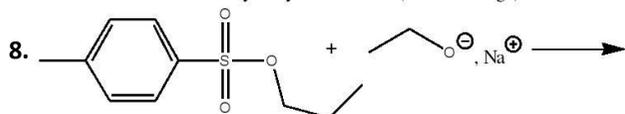
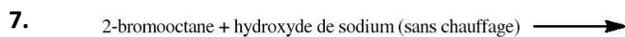
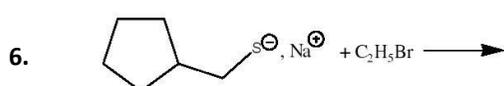
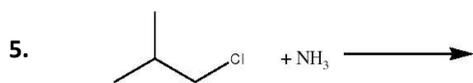
TD 4A Chimie organique - Les substitutions nucléophiles et la β -élimination

Application directe du cours

Exercice 1 : Nucléophiles et substitutions nucléophiles

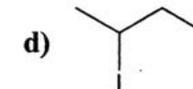
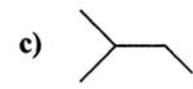
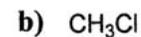
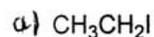
Compléter les bilans des substitutions nucléophiles suivantes :

- $CH_3-Cl + HO^- \rightarrow$
- $CH_3-CH_2-I + CH_3O^- \rightarrow$
- $CH_3-CHBr-CH_3 + I^- \rightarrow$
- $(CH_3)_2CH-CH_2-I + CN^- \rightarrow$



Exercice 2 : Réaction d'élimination E_2

Donner les produits d'élimination E_2 des réactifs ci-dessous, si cette réaction est possible. Indiquer un exemple de base utilisable. S'il peut se former plusieurs produits, préciser lequel est majoritaire.



e) 2-bromo-3-méthyl-1-phenylbutane

Exercices d'entraînement

Exercice 3 : Substitutions nucléophiles et stéréochimie

1. On traite le (S)-2-bromo-1-phénylpropane par du cyanure de potassium (K^+, CN^-) en solution aqueuse. La vitesse de la réaction augmente si la concentration de cyanure de potassium augmente.

a) Quel est le mécanisme suivi par cette réaction ? Ecrire le mécanisme de la réaction et commenter la stéréosélectivité de la réaction → *utiliser une représentation de Cram du réactif et du/des produit(s)*.

b) On remplace le 2-bromo-1-phénylpropane par le 2-iodo-1-phénylpropane. Quelle est la conséquence sur la vitesse de la réaction ?

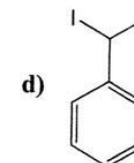
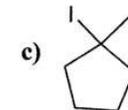
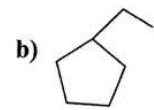
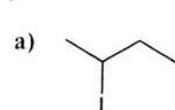
2. Un composé **A**, le (S)-1-chloro-1-phényléthane, est traité par de la soude diluée en solution aqueuse. Le produit **B** est obtenu en **mélange racémique**.

a) Représenter A et B en convention de Cram

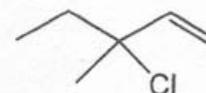
b) Ecrire le mécanisme de la réaction mise en jeu et expliquer l'obtention du mélange racémique.

Exercice 4 : Réactivité vis-à-vis d'une SN_1

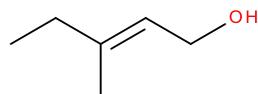
1. Classer les composés suivants par ordre de réactivité décroissante vis-à-vis d'une SN_1 . Justifier.



2. Donner le produit d'hydrolyse (traitement par H_2O) du substrat suivant selon une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 :



En plus de ce produit d'hydrolyse, on obtient un **alcool éthylénique primaire** représenté ci-dessous; Justifier sa formation en précisant le mécanisme mis en jeu.



Exercice 5 : Stéréosélectivité de la substitution monomoléculaire

On fait réagir le (3R, 4S)-3-chloro-3,4-diméthylhexane en présence d'ions hydroxyde selon une réaction de substitution nucléophile supposée d'ordre 1.

1. Représenter les produits obtenus.
2. Le mélange obtenu est-il optiquement actif ?

Exercice 6 : Réarrangement de carbocation

Quel est le produit attendu lors de l'action des ions chlorure sur le 1-bromo-2,2-diméthylpropane ? Le produit principal formé est le 2-chloro-2-méthylbutane. Proposer une interprétation.

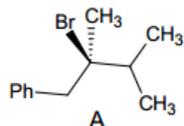
Exercice 7 : Influence du solvant sur la compétition SN₁/SN₂

La réaction du (2R)-2-iodobutane avec une solution acétone-eau (95/5 en volume) donne surtout le (2S)-butan-2-ol ; mais avec une solution acétone-eau (30/70 en volume), le butan-2-ol a un pouvoir rotatoire beaucoup plus faible car il est constitué de 60% d'isomère S et de 40% d'isomère R.

Expliquer et estimer le pourcentage de SN₁ et de SN₂.

Exercice 8 : Régiosélectivité d'une élimination et RMN ¹H

Le composé **A** est traité par de la potasse alcoolique à 70°C.

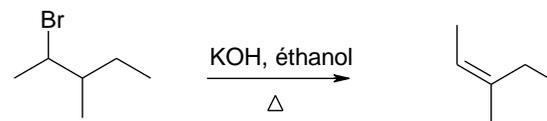
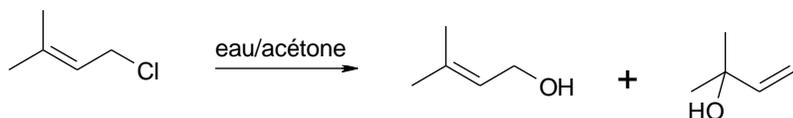


Le spectre RMN du proton du composé **B** obtenu présente les signaux suivants : (massif, 5H, 7,3 ppm) ; (singulet, 1H, 6ppm) ; (heptuplet, 1H, 2,5 ppm) ; (singulet, 3H, 2ppm) ; (doublet, 6H, 1,4 ppm).

1. Déterminer la structure de **B** et expliquer la régiosélectivité observée.
2. Indiquer la stéréochimie de **B** (représentation de CRAM).

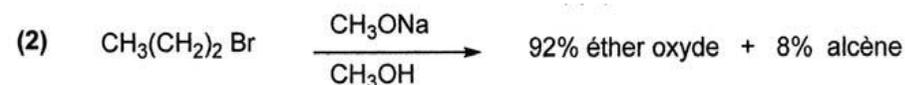
Exercice 9 : Compétition entre SN et E

Interpréter les résultats deux réactions suivantes :

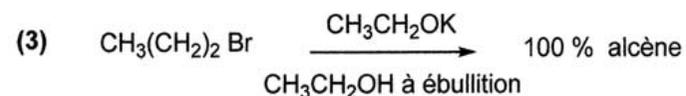


Exercice 10 : Compétition SN/E

1. La réaction (2) conduit à 92 % d'étheroxyde et 8 % d'alcène. Représenter ces produits. Préciser par quels mécanismes ils sont obtenus, et justifier qualitativement les pourcentages observés.



2. Répondre aux mêmes questions pour la réaction (3) (sans écrire les mécanismes).

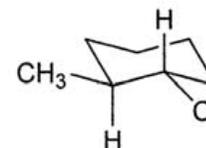


Exercice 11 : Stéréochimie de l'éliminations E₂

1. a. On chauffe en présence de potasse alcoolique le (2R,3S)-2-bromo-3-méthylpentane, composé **A**. On obtient uniquement deux hydrocarbures : **B** majoritairement et **C**. Représenter **A** dans l'espace. Quel est le type de réaction qui a lieu ? Ecrire le mécanisme de formation de **B** et déterminer la stéréochimie de **B**. Donner la formule de **C** et les noms de **B** et **C**.

b. Si l'on fait réagir de la même façon le composé **A'** de configuration (2S,3S), quel stéréoisomère de **B** obtient-on ? Comment qualifier cette réaction ?

2. Le composé ci-dessous évolue selon une E₂ : il ne se forme qu'un seul produit. En précisant bien le mécanisme et le déroulement stéréochimique, justifier cette observation. Représenter et nommer le produit obtenu.



Exercice 12 : β -élimination et cas des cycles substitués

Soit le 1,2-dibromo-3-méthylcyclohexane **B**. On considère deux de ses stéréoisomères: B1 (1R,2R,3R) et B2 (1S,2S,3R).

1. Dessiner B1 et B2 en perspective, envisager pour chacun les deux conformations possibles et indiquer la plus stable.

2. L'action de la potasse alcoolique sur B1, à température élevée, conduit, entre autres produits, à un stéréoisomère **C1** du 3-bromo-1-méthylcyclohex-1-ène C, tandis que la même réaction sur B2 conduit, entre autres produits, à un stéréoisomère **D2** du 3-bromo-4-méthylcyclohex-1-ène D.

a. Donner le mécanisme de la réaction B1 \rightarrow C1.

b. Quel autre produit G1 isomère de C peut-on également obtenir lors de la réaction de la potasse alcoolique sur B1 ? Quelle relation y a-t-il entre G1 et D2 ?

c. Pourquoi B2 ne peut-il pas conduire à C ?

3. L'action de la soude aqueuse à température ambiante sur C1, conduit à un mélange de deux produits E1 et E2, deux stéréoisomères du composé E de formule $C_7H_{12}O$ et à un mélange de deux alcools tertiaires énantiomères F1 et F2 également de formule $C_7H_{12}O$.

a. Quel est le type de mécanisme de la réaction C1 \rightarrow E ? Justifier et dessiner E1 et E2.

b. Expliquer la formation de F1 et F2.