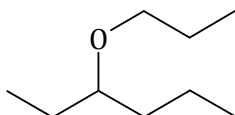


# Corrigé exercice 14

## COMPÉTITIONS ENTRE MÉCANISMES

### Partie 1)

a) Le dérivé halogéné est primaire : on peut exclure la formation d'un carbocation. L'alcoolate secondaire est une base très forte, mais également un bon nucléophile. L'halogénoalcane est primaire et non encombré sur le carbone en  $\beta$ , on sait que dans ce cas, le mécanisme  $S_N2$  est généralement plus rapide que E2, d'autant plus qu'on ne chauffe pas et que le solvant étant **aprotique**, la nucléophilie de l'alcoolate est exaltée. Les conditions optimales de la réaction de **Williamson** sont réunies. On obtient l'éther-oxyde :

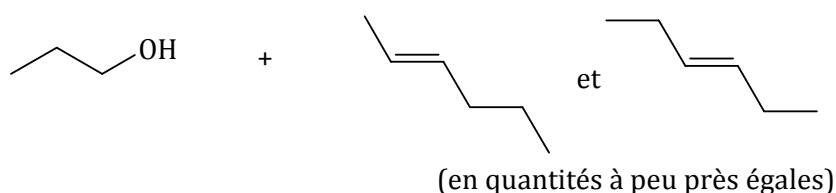


b) L'idée est de synthétiser le même éther qu'à la question précédente, mais en procédant différemment : alcoolate primaire et dérivé halogéné secondaire. Or dans le cas d'un dérivé halogéné secondaire, le mécanisme  $S_N2$  est moins rapide ; le mécanisme E2 est alors fortement concurrentiel lors de l'attaque d'une base forte comme un alcoolate. On obtiendra donc une forte proportion d'alcènes.

L'alcène obtenu peut être l'hex-2-ène ou l'hex-3-ène, selon l'hydrogène qui est attaqué. La stabilité relative de ces deux alcènes est similaire, car ils sont tous les deux disubstitués. La règle de Saytsev ne permet pas de conclure pour l'un ou pour l'autre, on les obtiendra dans des proportions à peu près identiques.

En revanche, on sait que les alcènes avec les deux substituants en *trans* sont plus stables que ceux avec les deux substituants en *cis* par rapport à la double liaison. Ceci signifie, selon la **règle de Saytsev**, qu'on obtiendra majoritairement le (*E*)-hex-2-ène et le (*E*)-hex-3-ène. Ceci illustre la propriété de **stéréosélectivité** des réactions d'élimination (à partir d'un même produit, on obtient ici d'avantage de stéréo-isomère *E* que de stéréo-isomère *Z*). Comme ce sont des diastéréo-isomères, on parle même de **diastéréosélectivité**.

On obtient donc *majoritairement* :



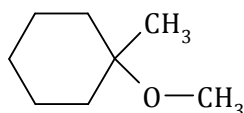
Les alcènes *Z* et l'éther de la question a) sont des produits minoritaires.

La méthode n'est donc pas bonne pour synthétiser l'éther (ni même pour synthétiser un alcène car on obtient un mélange). On préférera la réaction a).

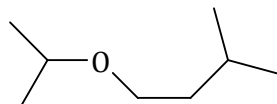
c) Il n'y a ici aucune possibilité d'élimination, car le dérivé halogéné n'a qu'un carbone, donc évidemment pas d'hydrogène susceptible d'être arraché (pas de carbone en bêta). On ne peut évidemment pas non plus envisager la formation d'un carbocation sans classe.

**L'iodure de méthyle est un agent méthylant par mécanisme  $S_N2$ .**

L'alcoolate envisagé ici est *a priori* un nucléophile plutôt faible, à cause de l'encombrement, mais ce n'est pas un problème avec  $CH_3I$ . De plus, le solvant, aprotique, exalte la nucléophilie, ce qui favorise la vitesse du mécanisme  $S_N2$ . La synthèse de Williamson est donc rapide et on obtient :

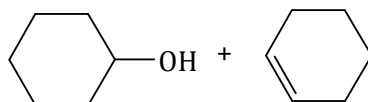


d) Ici, le dérivé halogéné est primaire, et non encombré en bêta. L'alcoolate est peu encombré. On a donc majoritairement le mécanisme  $S_N2$  et la synthèse de Williamson est efficace. Le produit obtenu est l'éther suivant :



Notons que le rendement est probablement un peu moins bon que dans les cas a) ou c), en raison du léger encombrement du dérivé halogéné et de l'alcoolate. La réaction est aussi moins rapide, car le solvant est protique. On rappelle que le solvant choisi est ici l'alcool qui est l'acide conjugué de l'alcoolate utilisé, ceci afin d'éviter toute conséquence de transfert de proton entre l'alcoolate et le solvant (l'alcoolate a probablement été synthétisé en ajoutant un morceau de sodium dans l'isopropanol).

e) L'alcoolate est une base forte et un bon nucléophile. Le dérivé halogéné étant secondaire, le mécanisme  $E2$  est donc probablement plus rapide que  $S_N2$ . On obtient donc majoritairement du cyclohexanol et du cyclohexène :

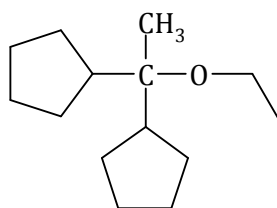


Notons que l'attaque de l'alcoolate selon  $E2$  ne peut se faire que sur la conformation chaise où le chlore est en position axiale, voir exercice « Mécanisme  $E2$  dans un cycle ».

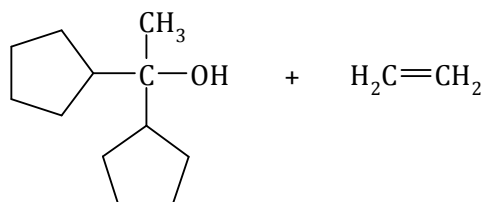
f) Facteurs en faveur du mécanisme  $S_N2$  : halogénoalcane primaire, absolument non encombré ; solvant exaltant la nucléophilie.

Facteur en défaveur de  $S_N2$  et en faveur de  $E2$  : alcoolate tertiaire très encombré, donc mauvais nucléophile ; base très forte.

Il est donc difficile de conclure... La température joue probablement un rôle déterminant. À froid, on peut espérer obtenir l'éther :



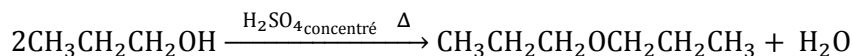
Mais si la température est trop élevée, on peut s'attendre également à un fort taux d'élimination, conduisant à l'éthylène :



Cette dernière réaction (synthèse d'éthylène...) serait évidemment sans intérêt pratique !

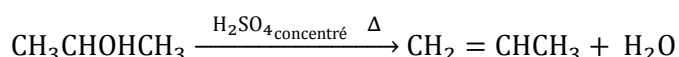
## Partie 2)

a) La **déshydratation intermoléculaire** d'un alcool primaire est menée en chauffant celui-ci avec de l'acide sulfurique concentré. La réaction conduit à un éther-oxyde, ici l'éther de dipropyle. Le mécanisme est  $S_N2$  après **protonation de l'alcool** (mécanisme écrit en cours).



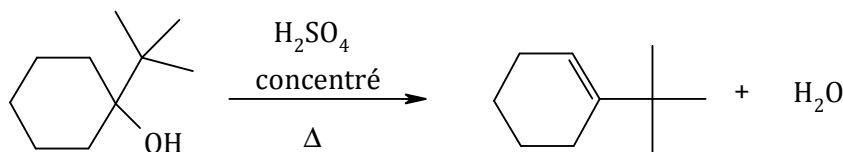
L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, et il piège également les molécules d'eau formées sous forme  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou en les solvatant fortement par liaison hydrogène (pouvoir déshydratant). On déplace également l'équilibre en distillant l'éther et l'eau au fur et à mesure de leur formation.

b) En chauffant un alcool secondaire avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient facilement une **déshydratation intramoléculaire** conduisant à un alcène. Un chauffage modéré suffit, l'idéal étant de distiller l'alcène et l'eau en cours de réaction. Le mécanisme est intermédiaire entre E1 et E2. Pour simplifier, on peut admettre un mécanisme plutôt E1.



On peut également obtenir l'éther de diisopropyle, mais il faut alors beaucoup moins chauffer pour éviter l'élimination.

c) L'obtention d'un éther par déshydratation d'un alcool tertiaire est très difficile car celui-ci serait trop encombré : la réaction s'oriente toujours très majoritairement vers l'élimination et on forme l'alcène par mécanisme E1 (voir cours). C'est une **déshydratation intramoléculaire**. On chauffe pour accélérer la réaction et on distille l'alcène et l'eau au fur et à mesure de leur formation (voir mode opératoire en TP) :

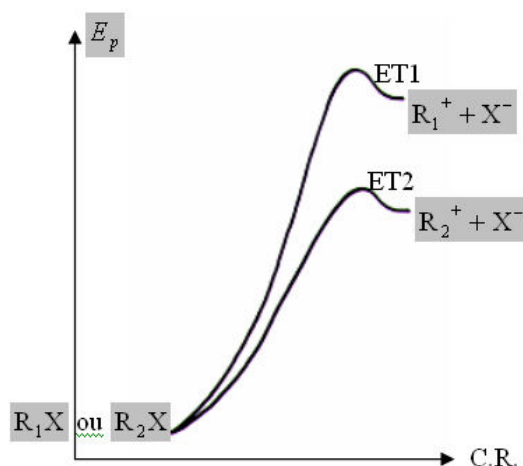


## Partie 3)

Dans la soude diluée, la concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  est très faible, de sorte que les mécanismes  $S_N2$  et E2 éventuels sont très lents (leur vitesse est proportionnelle à la concentration en  $\text{HO}^-$ ).

L'exercice demande donc de repérer pour quels composés de chaque couple le mécanisme  $S_N1$  ou E1 est le plus rapide. L'étape cinétiquement déterminante étant la formation du carbocation, il s'agit de comparer la **vitesse de formation des carbocations**. On suppose que le solvant est propice à la formation de carbocations (polaire et dissociant et de préférence protique).

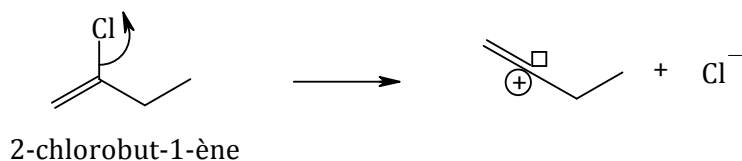
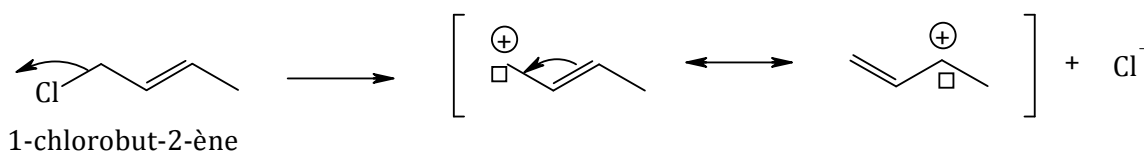
On rappelle que l'état de transition conduisant à un carbocation est tardif, proche en énergie du carbocation lui-même. D'après le **postulat de Hammond**, le complexe activé à l'état de transition a donc une structure très proche de celle du carbocation. Un carbocation plus stable entraîne donc un complexe activé plus stable, donc une cinétique plus rapide :



**Figure : Les états de transition sont tardifs, c'est à dire proches du carbocation en structure et en énergie. Un carbocation plus stable ( $R_2^+$ ) se forme donc plus vite.**

Pour résoudre l'exercice, on écrit les deux carbocations et on regarde lequel est le plus stable.

a)

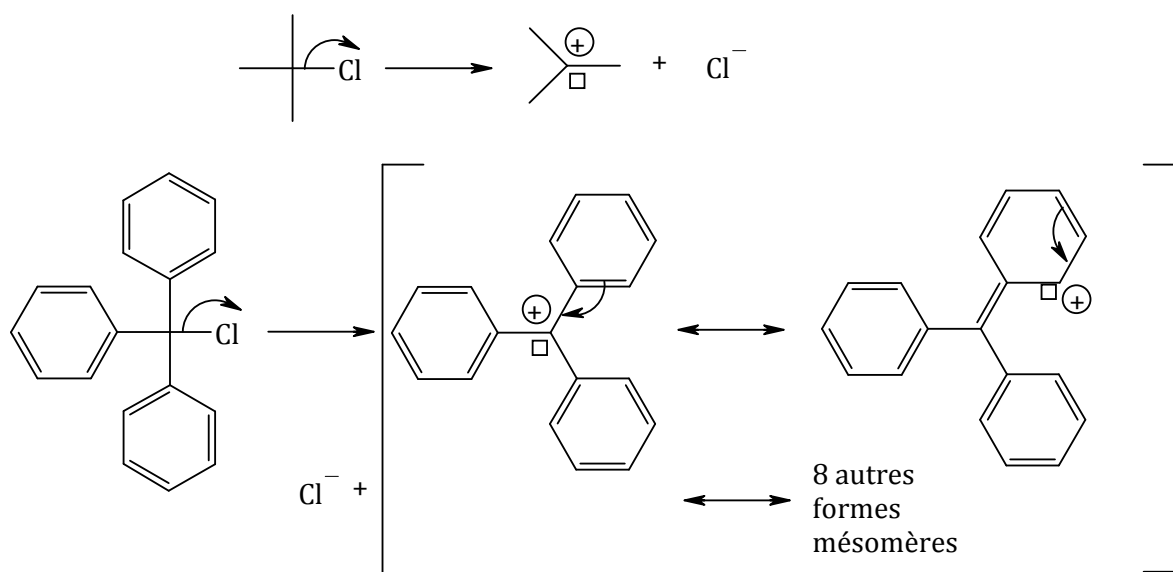


Le carbocation issu du 1-chlorobut-2-ène est stabilisé par mésomérie (situation lacune/sigma/pi), ce qui montre que la charge positive est délocalisée sur deux atomes, donc moins réactive.

On ne peut pas écrire de forme mésomère raisonnable sur le carbocation issu du 2-chlorobut-1-ène qui est donc bien moins stable que le premier.

C'est donc le 1-chlorobut-2-ène qui réagit le plus vite selon un mécanisme  $S_N1$  ou  $E1$ .

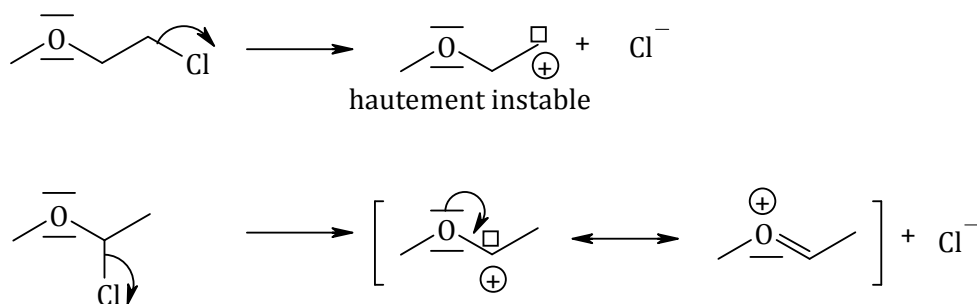
b)



Les deux carbocations sont tertiaires, mais le second est fortement stabilisé par mésomérie, car il existe dix formes mésomères ! *On n'en a écrit que deux ici, entraînez-vous à écrire les autres.* La charge + est délocalisée sur 10 atomes de carbone, ce qui confère une stabilité exceptionnelle à ce carbocation.

*Rappel : Repérez immédiatement les possibilités de carbocations au pied des groupes phényle. Ils sont fortement stabilisés par mésomérie car la charge + est délocalisée sur trois atomes du cycle.*

c) Un atome possédant des doublets libres et situé à **une** liaison d'un carbocation peut également stabiliser celui-ci par mésomérie, comme on le voit dans le deuxième cas ci-après (situation nI/sigma/lacune). La deuxième forme mésomère que l'on peut écrire fait certes apparaître la charge + sur l'atome le plus électronégatif, mais elle permet de respecter la règle de l'octet sur tous les atomes. Elle est donc également très représentative de l'ion.



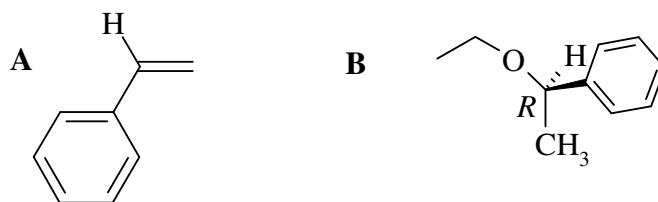
Notez que le premier carbocation est particulièrement instable : il est inconcevable de le voir se former à une vitesse raisonnable. En effet, non seulement il est primaire, mais de plus il est déstabilisé par **l'effet inductif attracteur** de l'oxygène à proximité. En effet, l'oxygène électronégatif tend à attirer à lui de la densité électronique, ce qui renforce encore la charge + au niveau du carbone.

*(s'il se formait, il se réarrangerait sans doute par migration d'un hydrogène...)*

#### Partie 4)

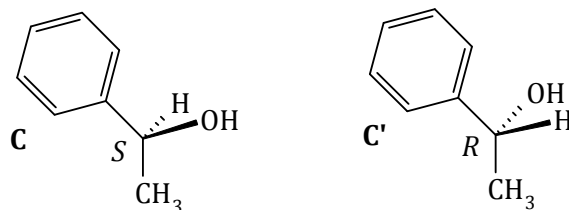
Dans le cas a), on a présence d'une base forte qui est aussi un très bon nucléophile. Par conséquent, **le carbocation n'a pas le temps de se former** même s'il est stabilisé par mésomérie. Les mécanismes  $S_N2$  et E2 sont beaucoup plus rapides que  $S_N1$  ou E1 en présence d'un réactif « agressif ». Étant donné le caractère secondaire, donc légèrement encombré, du carbone électrophile et le caractère basique très fort de l'alcoolate, on peut prévoir que E2 est plus rapide que  $S_N2$ , d'autant plus que le solvant est protique (éthanol, choisi car c'est la base conjuguée de l'éthanolate) donc diminue la nucléophilie de l'alcoolate.

**A** est donc l'alcène et **B**, minoritaire, le produit de substitution ayant subi l'inversion de Walden :



Pour b), il n'y a ni nucléophile fort ni base forte. Le carbocation **a donc le temps de se former**. Il se forme assez vite car il y a 60% d'eau dans le solvant, d'où un milieu ionisant et protique. L'acétone est présente pour solubiliser le réactif, qui est peu polaire et donc insoluble dans l'eau pure. De plus, le carbocation est stabilisé par mésomérie car il est au pied d'un phényle (voir partie précédente).

On obtient donc par  $S_N1$  un mélange **racémique** des deux alcools :

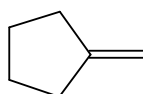


### Partie 5)

a) Le dérivé halogéné est primaire, et il y a un hydrogène en bêta. On peut donc a priori envisager les mécanismes  $S_N2$  ou  $E2$ .

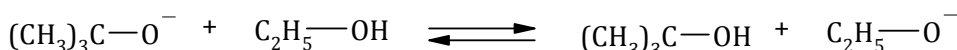
Le réactif est un alcoolate tertiaire, base très forte mais **mauvais nucléophile** à cause de l'encombrement. De plus, le cycle est un facteur d'encombrement sur le carbone en bêta. On peut donc en déduire que le mécanisme le plus rapide est  $E2$ .

Le produit est donc :



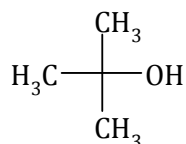
*Rappels : Le solvant employé est le tertiobutanol, acide conjugué de l'ion tertiobutanolate. On rappelle qu'on n'aurait pas pu employer d'eau, car **il est impossible d'utiliser un alcoolate dans l'eau** (protonation immédiate !).*

*On n'a pas non plus intérêt à utiliser un autre alcool, car on formerait un autre alcoolate aux propriétés différentes, selon une réaction équilibrée. Par exemple, avec l'éthanol comme solvant :*



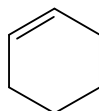
b) L'ion fluorure ne peut être un groupe partant dans ces conditions : pas de réaction.

c) Le dérivé halogéné est tertiaire ; il n'y a pas de base forte ; le solvant est protique et dissociant : le mécanisme est donc  $S_N1$ . La réaction est une hydrolyse. On obtient le tertiobutanol :

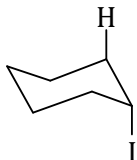


*Remarque : on aurait pu également obtenir le méthylpropène par mécanisme  $E1$ , mais il aurait alors fallu chauffer ou ajouter de petites quantités de soude.*

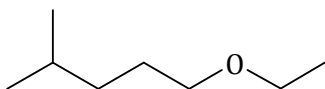
d) L'ion amidure  $\text{NH}_2^-$  est une base extrêmement forte. C'est aussi un bon nucléophile, mais comme le dérivé halogéné est secondaire, le mécanisme  $E2$  est très probablement le plus rapide. On obtient le cyclohexène :



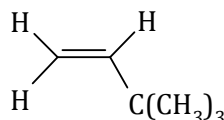
*Remarquons qu'il y a bien un hydrogène pouvant se mettre en conformation anticoplanaire. L'attaque de la base doit nécessairement se faire sur le conformère **axial** de l'iodocyclohexane :*



e) On a une base très forte qui est aussi un très bon nucléophile. Le dérivé halogéné est primaire, non encombré en alpha : dans ce cas, le mécanisme le plus rapide est le mécanisme S<sub>N</sub>2. On obtient donc un éther-oxyde. Il s'agit d'une réaction de **Williamson**.



f) On a à nouveau une base très forte qui est aussi un très bon nucléophile. Cependant, dans ce cas, le dérivé halogéné est très encombré en bêta, puisqu'il y a un groupe tertibutyle. Le mécanisme S<sub>N</sub>2 est donc considérablement ralenti. Le mécanisme E2, en revanche, se produit rapidement puisqu'il y a un hydrogène sur le carbone du méthyle de gauche. On obtient donc l'alcène :



g) Le dérivé halogéné est tertiaire : il ne peut subir le mécanisme S<sub>N</sub>2. Il y a une base très forte, c'est donc le mécanisme E2 qui se produit rapidement. On obtient le méthylpropène :

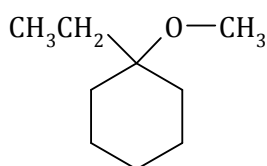


*Attention ! En raison de la présence de la base forte en concentration stœchiométrique, le mécanisme E2 est très rapide. Le carbocation éventuel n'a pas le temps de se former ; on n'observe donc pas les mécanismes S<sub>N</sub>1 ou E1 au contraire du cas c) où il n'y avait pas de base forte.*

h) Le dérivé halogéné est tertiaire : il ne peut donner lieu au mécanisme S<sub>N</sub>2. Il n'y a pas de base forte, le carbocation, tertiaire, a donc le temps de se former et le mécanisme est S<sub>N</sub>1 ou E1. Comme on ne chauffe pas et qu'on n'ajoute pas de petites quantités de base, le mécanisme qui se produit majoritairement est le mécanisme S<sub>N</sub>1.

Le solvant est également le nucléophile : c'est une réaction de solvolyse, plus précisément une alcoolysse.

On obtient l'éther-oxyde :



i) I<sup>-</sup> est un bon nucléophile, mais c'est une base extrêmement faible. Le mécanisme E2 est donc exclu. S<sub>N</sub>2 est exclu également, car le dérivé halogéné est tertiaire.

Il ne reste à envisager que S<sub>N</sub>1 et E1, qui sont tout à fait possibles avec un dérivé halogéné tertiaire. Comme il n'y a pas de base, qu'on ne chauffe pas et que le solvant exalte la nucléophilie de I<sup>-</sup> (l'acétone est aprotique), on s'attend à ce que le mécanisme prédominant soit S<sub>N</sub>1.

On part d'un produit optiquement actif, de configuration absolue R, mais le mécanisme S<sub>N</sub>1 entraîne la perte de la stéréochimie, en raison du passage par le carbocation plan.

On obtient donc un **mélange racémique** du 3-iodo-3-méthylhexane :

