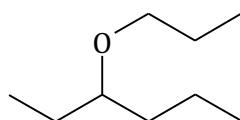


Corrigé exercice 29

COMPÉTITIONS ENTRE MÉCANISMES

Partie 1)

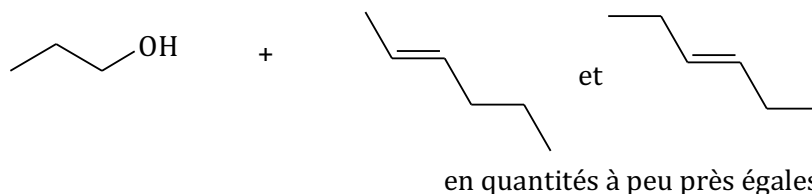
a) Le dérivé halogéné est primaire : on peut exclure la formation d'un carbocation. L'alcoolate secondaire est une base très forte, mais également un bon nucléophile. L'halogénoalcane est primaire et non encombré sur le carbone en β , on sait que dans ce cas, le mécanisme S_N2 est généralement plus rapide 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 beaucoup moins rapide qu'avec un primaire ; 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 si on travaille à température ambiante. L'alcène obtenu peut être l'hex-2-ène ou l'hex-3-ène, selon l'atome d'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. Comme ce sont des diastéreo-isomères, on parle même de **diastérosélectivité**.

On obtient donc *majoritairement* :



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

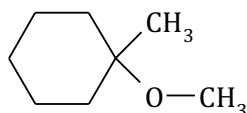
La méthode n'est donc pas bonne pour synthétiser l'éther (ni même pour synthétiser un alcène car on obtient un mélange). On préférera la réaction a).

Remarque : on peut sans doute rendre l'éther majoritaire sur les alcènes à condition de travailler à très basse température.

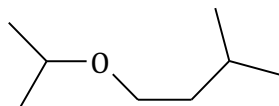
c) Il n'y a ici aucune possibilité d'élimination, car le dérivé halogéné n'a qu'un seul atome de carbone, donc évidemment pas d'hydrogène susceptible d'être arraché (pas de carbone en β). On ne peut évidemment pas non plus envisager la formation d'un carbocation sans classe.

L'iodure de méthyle est un agent méthyloxy exclusif 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 :

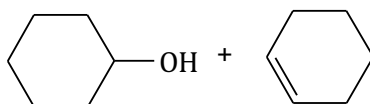


d) Ici, le dérivé halogéné est primaire, et non encombré en bêta. L'alcoolate est peu encombré. On a donc majoritairement le mécanisme S_N2 et la synthèse de Williamson est efficace. Le produit obtenu est l'éther suivant :



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 remarque 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 par réduction, 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 à température ambiante. On obtient donc majoritairement du cyclohexanol et du cyclohexène :

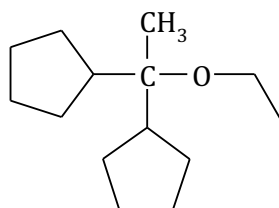


Notons que l'attaque de l'alcoolate selon $E2$ ne peut se faire que sur la conformation chaise où l'atome de chlore est en position axiale, voir exercice « Mécanisme $E2$ dans un cycle ».

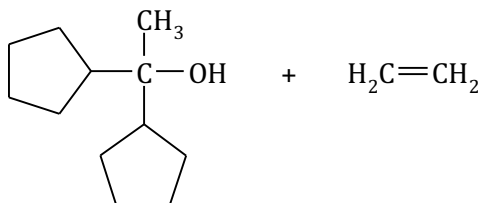
f) Facteurs en faveur du mécanisme S_N2 : halogénoalcane primaire, absolument non encombré ; solvant exaltant la nucléophilie.

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 :



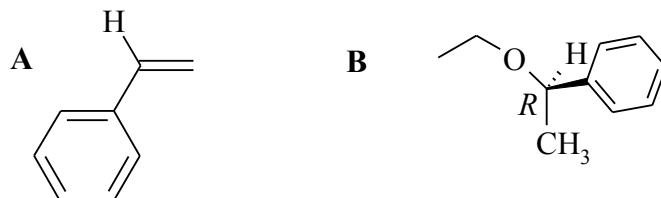
Mais si la température est trop élevée, on peut s'attendre également à un fort taux d'élimination, conduisant à l'éthylène :



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

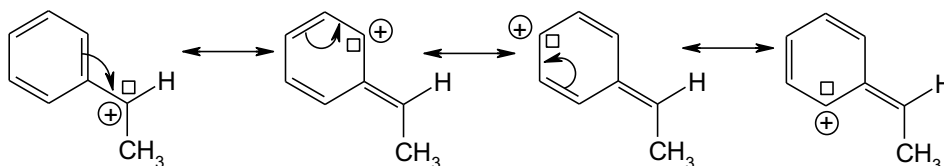
Partie 2)

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 à température ambiante, 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 :

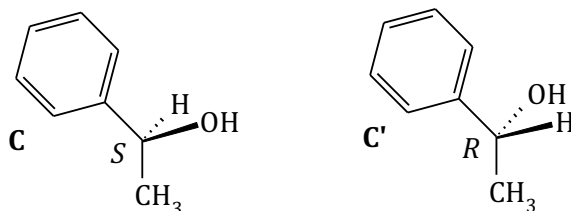


Pour b), il n'y a ni nucléophile fort ni base forte. Le carbocation **a donc le temps de se former**. Il se forme assez vite dans ce milieu, constitué de deux solvants très polaires et dissociants, dont l'eau qui est également protique. L'acétone est présente pour solubiliser le réactif, qui est peu polaire et donc insoluble dans l'eau pure.

De plus, le carbocation est stabilisé par mésomérie car il est au pied d'un groupe phényle :



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

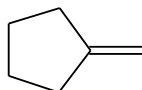


Partie 3)

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

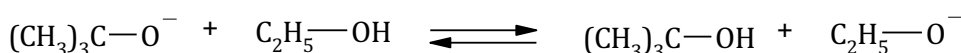
Le réactif est un alcoolate tertiaire, base très forte mais **mauvais nucléophile** à cause de l'encombrement. De plus, le cycle est un facteur d'encombrement sur le carbone en bêta. On peut donc en déduire que le mécanisme le plus rapide est E2.

Le produit est donc :



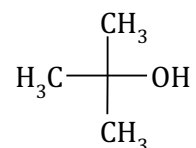
*Rappels : Le solvant employé est le tertiobutanol, acide conjugué de l'ion tertiobutanolate. On rappelle qu'on n'aurait pas pu employer d'eau, car **il est impossible d'utiliser un alcoolate dans l'eau** (protonation immédiate !).*

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 :

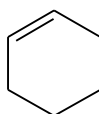


b) L'ion fluorure ne peut être un nucléofuge dans ces conditions : pas de réaction.

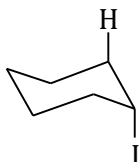
c) Le dérivé halogéné est tertiaire ; il n'y a pas de base forte ; le solvant est protique et dissociant ; aucun chauffage n'est mentionné : le mécanisme est donc S_N1. La réaction est une hydrolyse. On obtient le tertiobutanol :



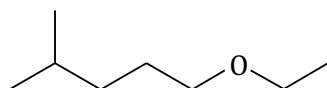
d) L'ion amidure NH₂⁻ est une base extrêmement forte. C'est aussi un bon nucléophile, mais comme le dérivé halogéné est secondaire, le mécanisme E2 est très probablement le plus rapide. On obtient le cyclohexène :



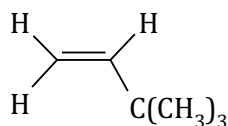
Remarquons qu'il y a bien un hydrogène pouvant se mettre en conformation anticoplanaire. L'attaque de la base doit nécessairement se faire sur le conformère **axial** de l'iodocyclohexane :



e) On a une base très forte qui est aussi un très bon nucléophile. Le dérivé halogéné est primaire, non encombré en bêta : dans ce cas, le mécanisme le plus rapide est le mécanisme S_N2. 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 tertiobutyle. Le mécanisme S_N2 est donc considérablement ralenti. Le mécanisme E2, en revanche, se produit rapidement puisqu'il y a un hydrogène sur l'atome de carbone du méthyle de gauche. On obtient donc l'alcène :



g) L'halogénoalcane est tertiaire : il ne peut pas subir le mécanisme S_N2. Il y a une base très forte, c'est donc le mécanisme E2 qui se produit rapidement. On obtient le méthylpropène :



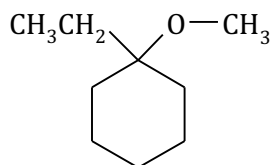
Attention ! En raison de la présence de la base forte en concentration stœchiométrique, le mécanisme E2 est très rapide. Le carbocation éventuel n'a pas le temps de se former ; on n'observe donc quasiment pas les mécanismes S_N1 ou E1 au contraire du cas c) où il n'y avait pas de base forte.

h) L'halogénoalcane est tertiaire : il ne peut donner lieu au mécanisme S_N2. Il n'y a pas de base

forte, le carbocation, tertiaire, a donc le temps de se former et le mécanisme est S_N1 ou $E1$. Comme on ne chauffe pas, le mécanisme qui se produit majoritairement est le mécanisme S_N1 .

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

On obtient l'éther-oxyde :



i) I^- est un bon nucléophile, mais c'est une base extrêmement faible. Le mécanisme $E2$ est donc exclu. S_N2 est exclu également, car le dérivé halogéné est tertiaire.

Il ne reste à envisager que S_N1 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^- (l'acétone est aprotique), on s'attend à ce que le mécanisme prédominant soit S_N1 .

On part d'un produit optiquement actif, de configuration absolue R , mais le mécanisme S_N1 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 :

