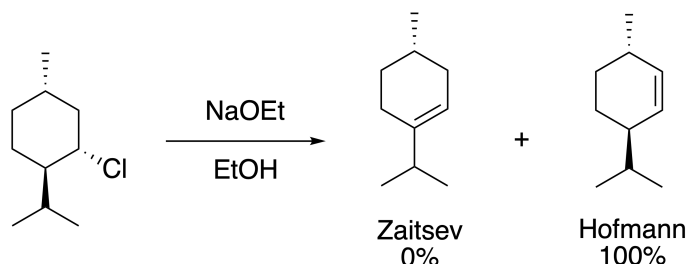


Corrigé : Eliminations

Exercice 1 :

1. La réaction suivante menée dans ces conditions conduit au produit anti-Zaitsev, aussi appelé produit Hofmann, proposez une explication et un mécanisme pour cette réaction.



La question telle qu'elle est posée vous laisse vous débrouiller un peu tous seuls, il faut donc prendre pas à pas un raisonnement pour nous permettre de comprendre ce qu'il se passe.

L'objectif étant de comprendre pourquoi le produit thermodynamique n'est pas obtenu.

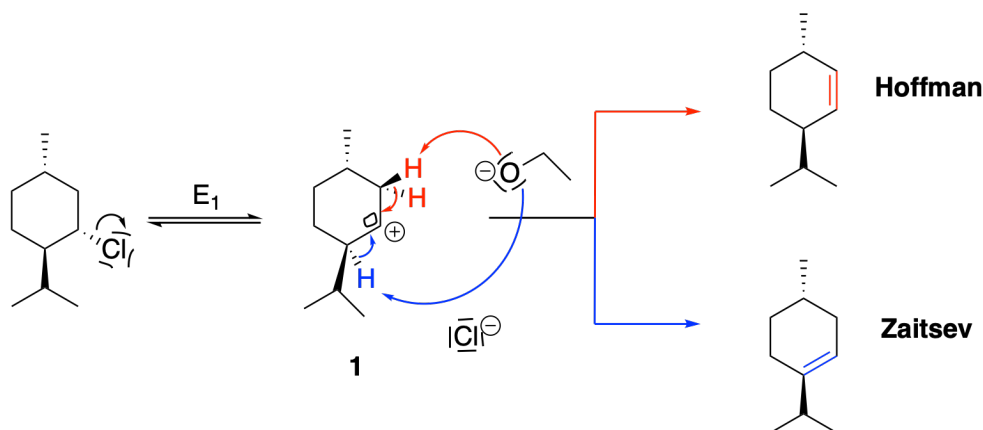
— Premièrement on constate que le bilan de cette réaction est une **élimination**.

Cela veut dire que l'on peut envisager deux mécanismes : une E_1 ou une E_2 . En effet le carbone portant le groupe partant (Cl) est un carbone secondaire il n'est donc pas évident de trancher directement entre E_1 et E_2 même si une E_2 semble plus probable du fait que la base utilisée est une base forte.

Pour discuter du type de mécanisme nous allons successivement considérer l'hypothèse d'un mécanisme limite type E_1 puis E_2 .

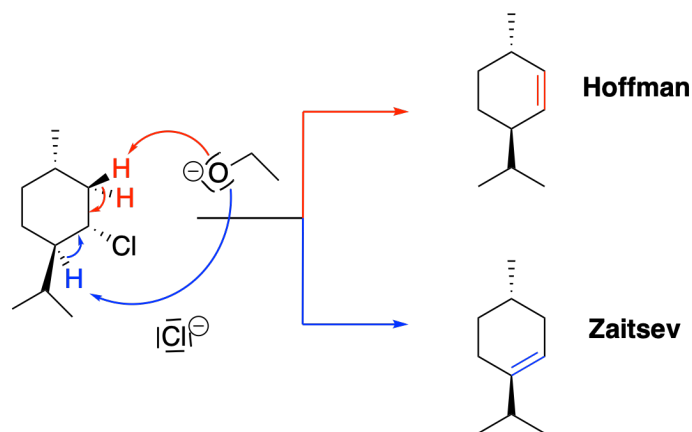
— Prenons le cas de la E_1 :

Si une E_1 a lieu, le mécanisme est le suivant :



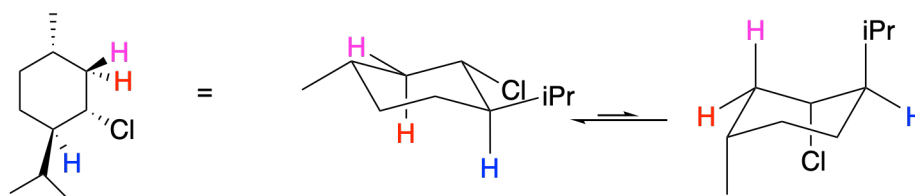
A partir du carbocation **1** obtenu, vu qu'il s'agit d'une E_1 il n'y a pas de contrainte conformationnelle pour la réaction de la base sur le proton en α de ce carbocation. Les deux produits peuvent donc être obtenus (réaction rouge ou bleue). La réaction d'élimination étant une réaction sous contrôle thermodynamique, on doit obtenir plus de produit Zaitsev que de produit Hoffmann puisque l'alcène Zaitsev est plus substitué et donc plus stable que le produit Hoffmann.

— Prenons maintenant le cas de la E_2 : voici deux mécanismes *a priori* envisageables (sous réserve de validation par l'étude des conformations de la molécule)

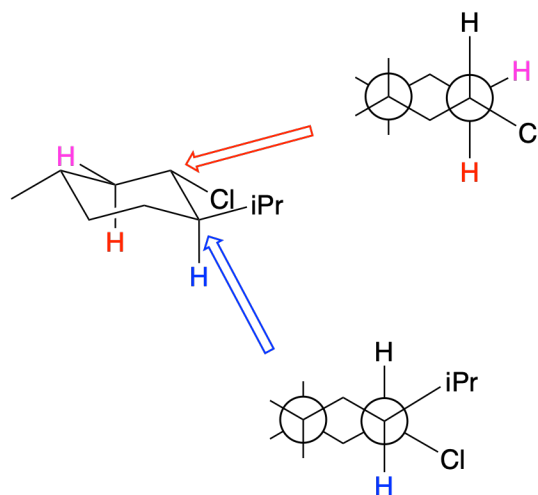


Pour que l'élimination ait lieu il faut que les protons (bleu ou rouges) en α du chlore puissent se retrouver dans une conformation telle que le chlore et ces protons soient en *anti*. Nous allons donc étudier les conformations possibles de cette molécule.

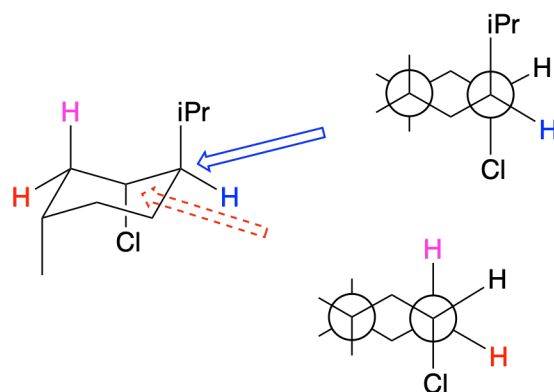
La molécule étant un cyclohexane substitué elle présente deux conformations privilégiées, les conformations chaises représentées ci dessous. Celle qui présente le plus de groupes en équatorial est la plus stable.



Regardons si la conformation la plus stable présente des H en anti du chlore :



Puisque la conformation la plus stable ne présente pas de H en anti du chlore elle ne peut donner lieu a une réaction de type E_2 . Regardons donc si la conformation la moins stable présente des H en anti du chlore :

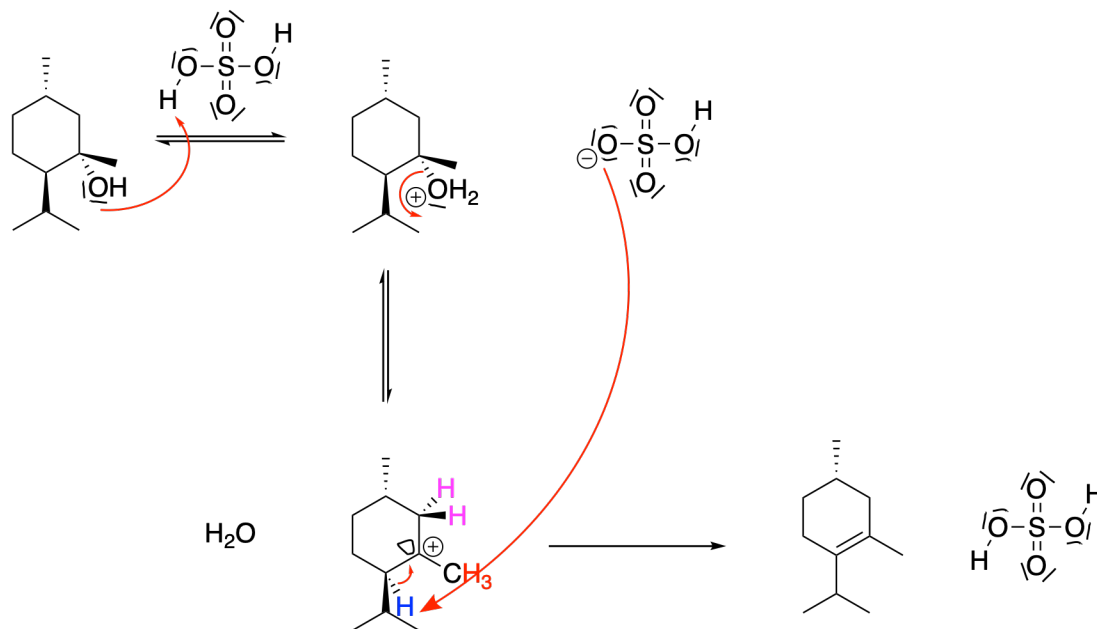


On trouve que le H « rose » se trouve en anti du chlore et donc peut subir une élimination E_2 . Des deux voies présentées ci dessus pour la E_2 (en rouge et en bleu) seule celle en rouge est réalisable avec un seul des deux protons. puisque cette élimination conduit au produit Hoffman, un mécanisme mettant en jeu une E_2 et permet d'expliquer les résultats expérimentaux.

Remarque : Le fait que la molécule soit cyclique bloque la libre rotation autour des liaisons carbone-carbone ce qui fait que toutes les conformations ne sont pas accessibles. Notamment les conformations où les H en α et le chlore sont en *anti*. Il y a donc un blocage cinétique qui empêche la formation du composé le plus stable.

2. La même réaction est conduite sur le substrat **2** suivant en présence d'acide sulfurique, à reflux dans l'éthanol. Proposez un mécanisme et déterminez le produit majoritairement obtenu.

Dans les conditions proposées, le composé **2** est un alcool tertiaire. Le groupe HO^- est un très mauvais groupe partant et il faut donc l'activer pour pouvoir avoir une réaction. L'acide sulfurique permet d'activer son caractère de groupe partant. Puisque l'alcool activé est un alcool on passe préférentiellement par un mécanisme E_1 . La base réactive est HSO_4^- qui est une mauvaise base et un très mauvais nucléophile ce qui va aussi dans le sens d'une élimination de type E_1 selon le mécanisme suivant :

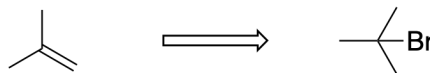


A nouveau on peut déprotoner plusieurs positions en α du carbocation formé (rose, bleu ou rouge), comme la réaction est sous contrôle thermodynamique (il est précisé que la réaction a lieu à reflux) on obtient majoritairement l'alcène le plus stable c'est à dire le plus substitué donc la réaction d'élimination a lieu via la réaction de la base sur le proton bleu.

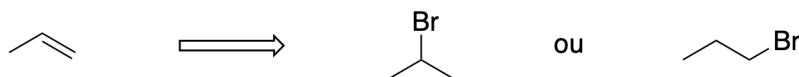
Exercice 2 :

1. Déterminer la structure des dérivés bromés qui donne le dérivé éthylénique proposé comme produit unique d'une réaction d'élimination.

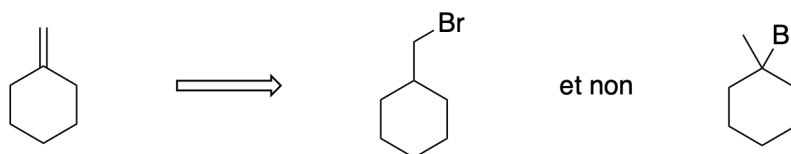
(a) 2-méthylpropène :



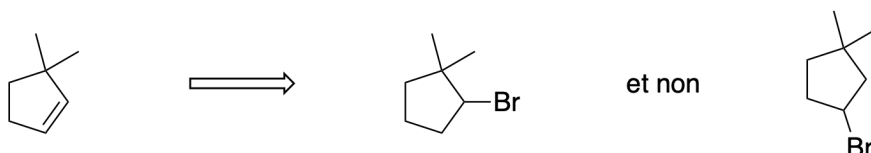
(b) propène :



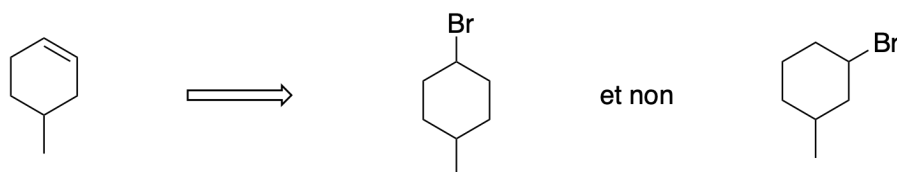
(c) 4-méthylcyclohexène



(d) 3,3-diméthylcyclopentène

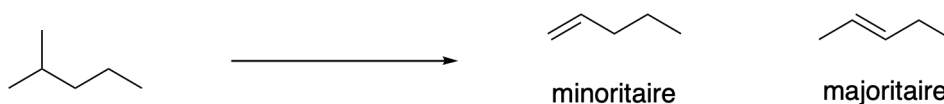


(e) méthylènegylohexane (méthylène : = CH₂)

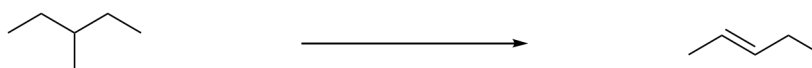


2. Déterminer la structure de tous les alcènes qui peuvent être obtenus par une E₂ à partir des dérivés halogénés suivants :

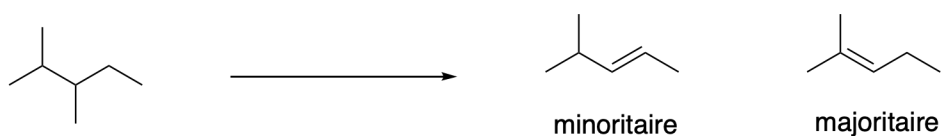
(a) 2-bromopentane



(b) 3-bromopentane



(c) 3-bromo-2-méthylpentane

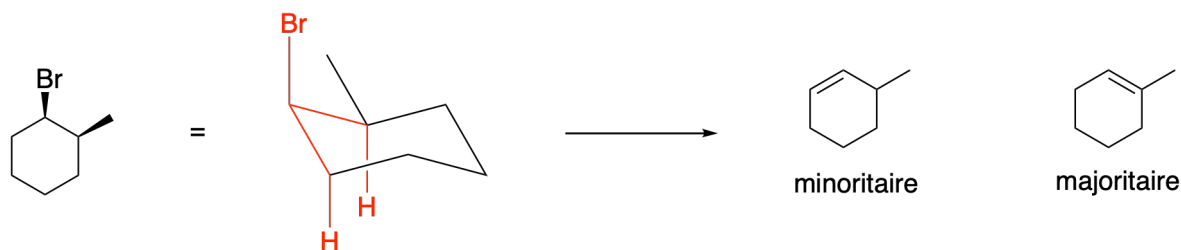


3. Expliquer que le *cis*-1-bromo-2-méthylcyclohexane avec de la potasse (KOH) donne majoritairement du méthylcyclohexène alors que le *trans* donne du 3-méthylcyclohexène.

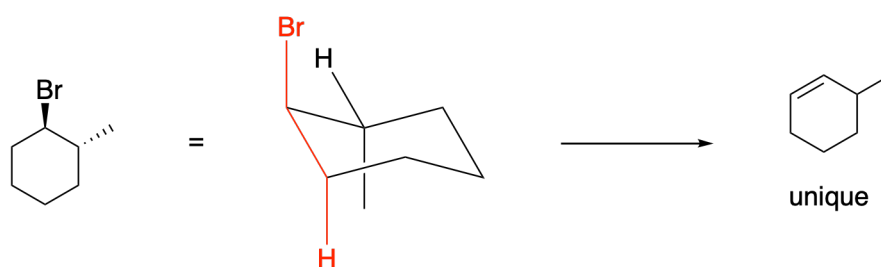
Cette question est résolue en appliquant exactement le même raisonnement que pour l'exercice 1 question 1.

La base est forte et le bromo alcane secondaire il s'agit donc probablement d'un mécanisme de type E₂. Il faut donc un proton en α en *anti* du brome pour que l'élimination puisse se faire.

- Dans le cas du composé *cis* la représentation chaise fait apparaître deux protons en *œen anti* représentés en rouge. On peut donc obtenir deux alcènes, cependant l'alcène le plus stable est majoritairement obtenu. On obtient donc majoritairement le méthylcyclohexène qui est *tri*-substitué alors que son régioisomère 3-méthylcyclohexène est seulement *di*-substitué.

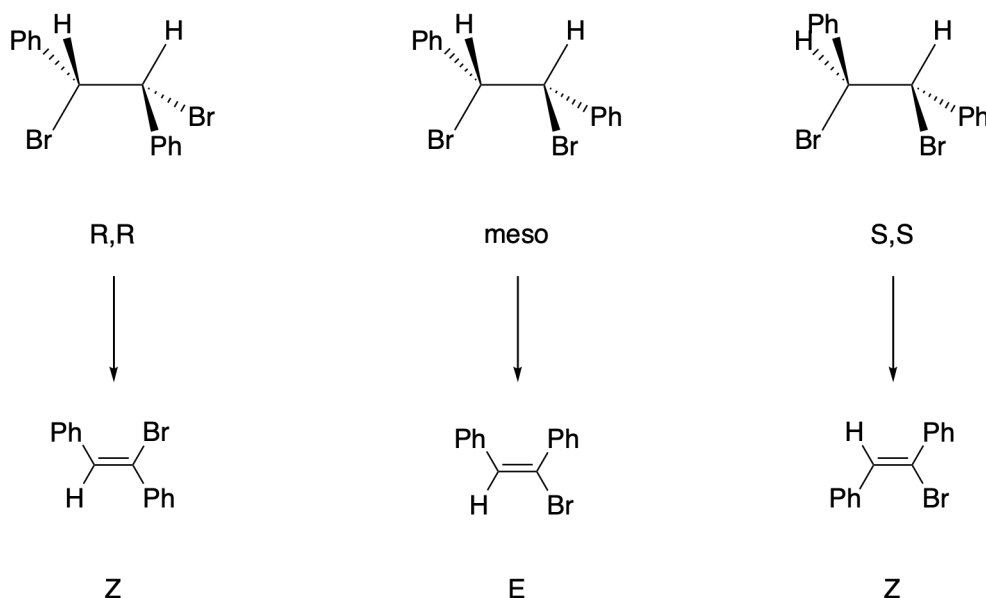


- Dans le cas du composé *trans* la représentation chaise fait apparaître un seul proton en *œen anti* représentés en rouge. On ne peut donc obtenir qu'un seul composé : le 3-méthylcyclohexène, bien que ce ne soit pas le produit Zaytsev.



4. Quel(s) stéréoisomère(s) du 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane condui(sen)t à un composé Z en majorité par action d'une base forte ?

Le 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane a trois stéréoisomères : le composé méso (R,S) et les composés de configurations R,R et S,S :



Exercice 3 :

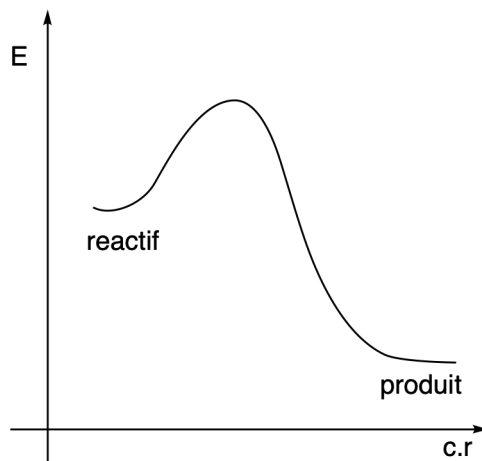
1. La déshydrohalogénéation du (*R*)-3-iodo-2,2,5-triméthylhexane en présence d'éthanoate de sodium en solution dans l'éthanol à 55°C conduit à un mélange d'alcènes.

- (a) Quel est le nom de ce type de réaction ? Donner sa loi de vitesse et représenter schématiquement son profil énergétique.

La réaction est conduite avec une base forte sur un iodo-alcane secondaire il s'agit donc probablement d'une E_2

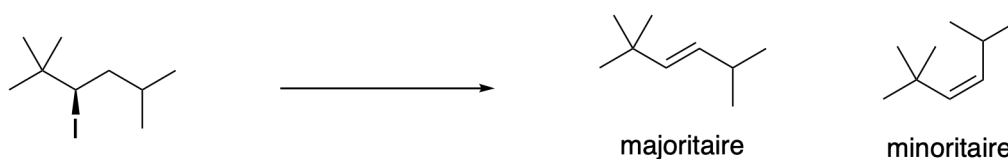
La loi de vitesse est donnée par l'équation

$$v = k[(R) - 3 - \text{iodo} - 2, 2, 5 - \text{triméthylhexane}][EtO^-]$$



Ce profil représente une réaction exothermique en un acte élémentaire.

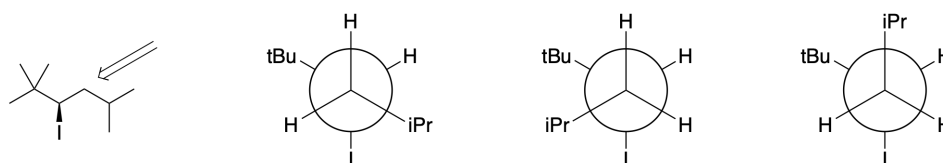
- (b) Représenter et nommer les alcènes qu'il est possible d'obtenir par cette réaction. Quel est le produit majoritaire attendu ?



Le produit majoritaire attendu est l'alcène *E* puisqu'il est plus stable que l'alcène *Z*.

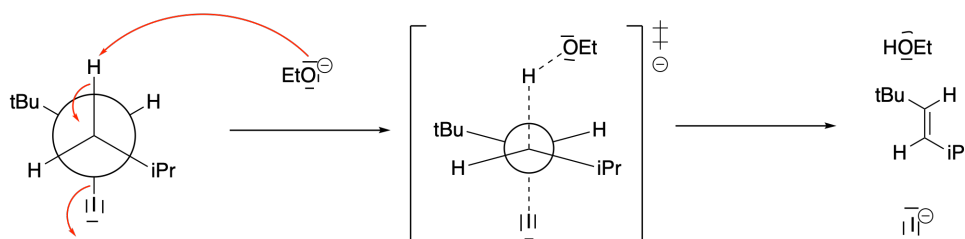
- (c) Représenter les différents conformères du (*R*)-3-iodo-2,2,5-triméthylhexane en projection de Newman selon l'axe $C_3 - C_4$.

On représente les trois conformères correspondant aux conformations décalées majoritaires en solution devant les conformations éclipsées :



- (d) Écrire le mécanisme réactionnel en représentant le réactif, les états de transition et les produits en projection de Newman.

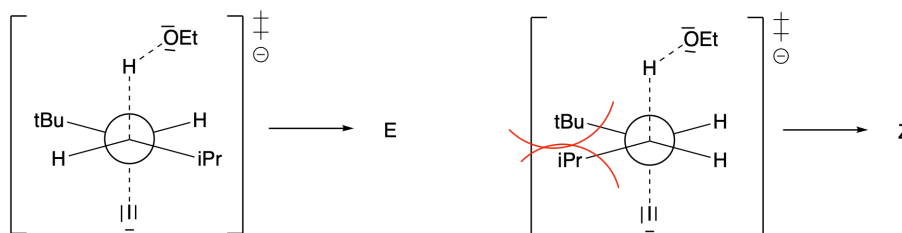
On écrit le mécanisme à partir de la conformation la plus stable c'est à dire celle où les groupes les plus volumineux sont en *anti*. Les deux groupes les plus volumineux sont les groupes *tert*-butyle et isopropyle.



On peut faire de même avec l'autre représentation de Newman pour laquelle le proton est en anti de l'iode. On obtient alors le produit *E*.

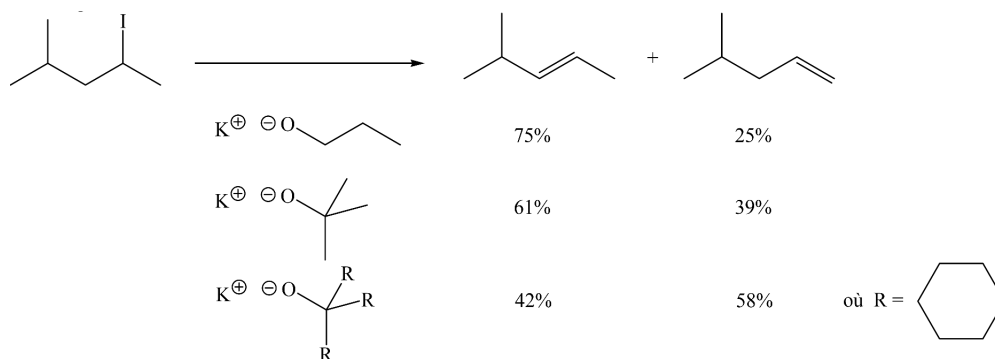
- (e) Comparer les énergies des différents états de transition accessibles au cours de cette réaction. En déduire le produit majoritaire obtenu.

Les deux états de transitions possibles sont représentés ci dessous :



Il est clair que l'état de transition conduisant au composé *E* est plus stable que l'état de transition menant au composé *Z* puisque la représentation de Newman montre clairement une répulsion entre les groupes *tert*-butyle et isopropyle qui sont *syn* dans l'état de transition menant à *Z* alors qu'ils sont en *anti* dans l'état de transition menant à *E*. On en déduit que la formation du composé *E* est favorisée tant du point de vue thermodynamique que du point de vue cinétique. C'est donc le composé majoritairement obtenu.

2. La déshydrohalogénéation du 2-iodo-4-méthylpentane en présence de base forte conduit aux mélanges d'alcènes suivants :



Ces résultats sont-ils compatibles avec la règle de Zaitsev ? Proposer une explication pour justifier les proportions d'alcènes obtenues.

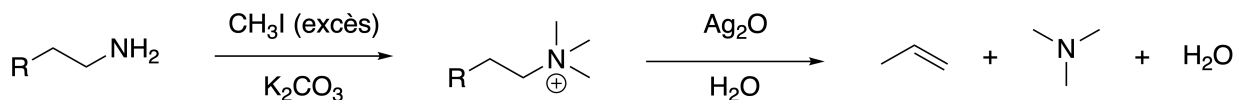
Les résultats obtenus pour le butanolate et le *tert*-butanolate de potassium sont compatibles avec la règle de Zaitsev puisque l'on obtient majoritairement le produit le plus substitué en revanche dans le cas de l'alcoolate substitué par trois cyclohexyles on obtient majoritairement le produit anti-Zaitsev.

On remarque que la proportion du produit anti-Zaitsev augmente avec l'encombrement de la base. Qu'il s'agisse d'un mécanisme de type E_1 ou E_2 cela est dû au fait que les protons sur le carbone terminal (position 1 sur la chaîne) sont bien plus accessibles que les protons sur le troisième carbone puisque celui-ci est substitué par un groupe isopropyle très volumineux.

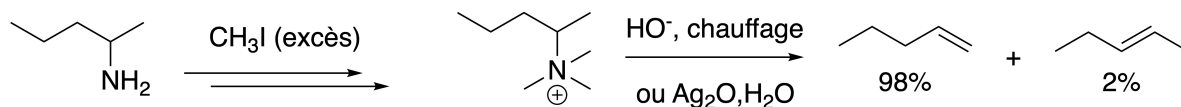
La régiosélectivité de la réaction est donc régie par une compétition stabilité de l'alcène formé (contrôle thermo) et répulsion stérique entre la base et le réactif (contrôle cinétique).

Exercice 4 : Corrigé en cours.

1. Sachant que Ag_2O permet de générer des ions hydroxydes dans l'eau proposer un mécanisme pour les deux étapes de ce processus réactionnel.

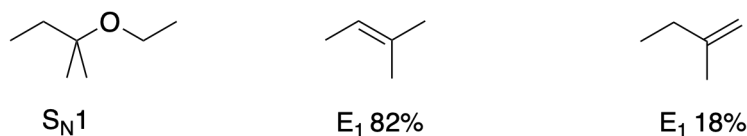


2. Dans le cas de la formation d'ammonium à partir d'amines secondaires on observe la formation d'un produit anti-Zaitsev. Proposer une explication.



Exercice 5 :

1. Compléter le schéma ci dessous et expliquer les résultats obtenus.



Le produit de $\text{S}_{\text{N}}1$ est obtenu après réaction avec l'éthanol puis déprotonation de l'éther formé pour conduire à la molécule présentée ci dessus

Les seuls produits d'élimination que l'on peut obtenir sont les deux régioisomères présentes, du fait que tous les substituant soient des méthyles dans le cas de composé majoritaire, il n'y a pas de stéréoisomères Z/E , le régioisomère minoritaire est un alcène terminal il n'y a donc pas non plus de stéréoisomères Z/E . Le produit d'élimination majoritaire obtenu est le produit le plus stable : le produit Zaitsev ici.

2. Proposer des conditions permettant de privilégier les produits d'élimination ou le produit de substitution. Pour privilégier la réaction de substitution il faut se placer à froid pour être en contrôle cinétique. Pour privilégier la réaction d'élimination on peut utiliser une base non nucléophile type $t\text{BuOK}$ et travailler à reflux de l'éthanol de manière à privilégier le produit thermodynamique

Exercice 6 :

Le (2R, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane, traité par de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol conduit à un mélange de deux produits. Ce mélange dévie le plan de polarisation de la lumière et on y décèle les vibrations de valence IR (spectroscopie Infra-Rouge) de C=C et C-O.

1. Quelle est la loi de vitesse ?

L'éthanolate est à la fois :

- une base forte pour l'obtention du produit d'élimination (mis en évidence par la présence de liaison C=C) il s'agit donc d'une élimination de type E_2
- un bon nucléophile pour l'obtention du produit de substitution (mis en évidence par la présence d'une liaison C-O) il s'agit donc d'une substitution de type S_N2 .

Ces deux réactions ont une loi de vitesse du type :

$$v_E = k_E[R-Br][EtO^-]$$

$$v_{S_N} = k_{S_N}[R-Br][EtO^-]$$

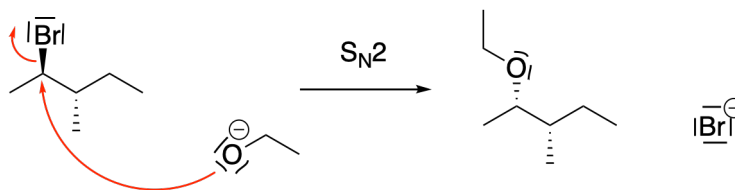
la loi de vitesse observée est donc :

$$v_{tot} = v_E + v_{S_N} = k_{tot}[R-Br][EtO^-]$$

où $k_{tot} = k_E + k_{S_N}$.

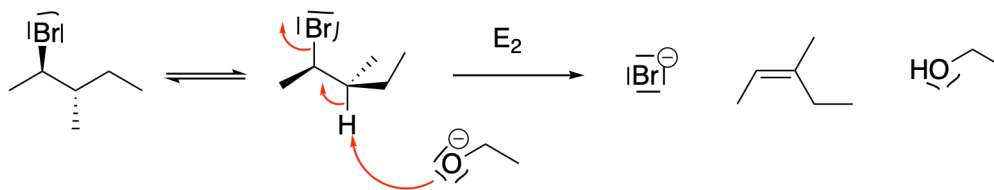
2. Donner la structure du composé comportant une liaison C-O et préciser le mécanisme de formation de ce produit.

Le composé comportant une liaison C-O est issu d'une substitution bimoléculaire :



3. Donner la structure du composé comportant une liaison C=C et préciser le mécanisme de formation de ce produit.

Le composé comportant une liaison C=C est issu d'une élimination bimoléculaire :



4. Quelle est la stéréochimie des produits ?

Le produit de substitution a deux centres asymétriques de configuration *S*. C'est ce produit qui dévie le plan de polarisation de la lumière.

Le produit d'élimination majoritairement obtenu est le produit le plus substitué. Du fait de la géométrie contrainte de l'état de transition de la réaction E_2 on obtient forcément le composé *Z*. Ce produit ne dévie le plan de polarisation de la lumière.

5. Comment former préférentiellement chacun des composés ?

On se place à froid pour privilégier le produit de substitution et à reflux de l'éthanol dans le cas où l'on veut privilégier la réaction d'élimination !