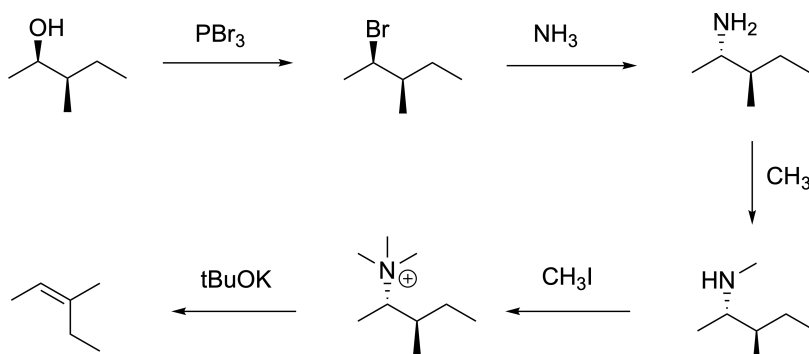


DM2 : S_N et E₂

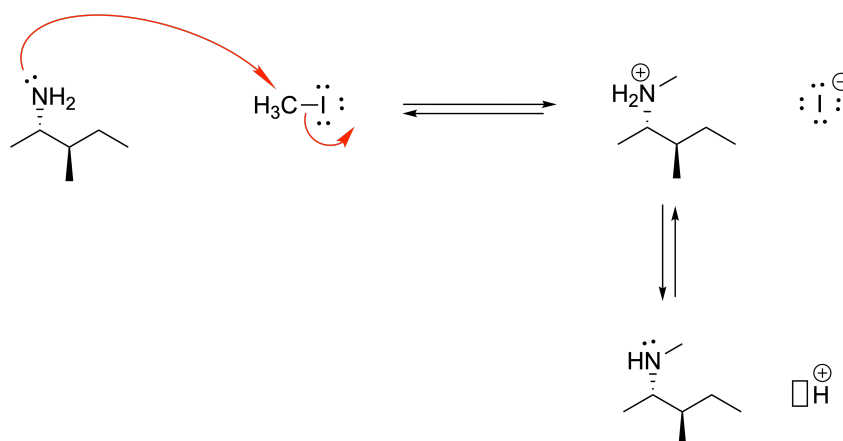
A rendre lundi 29 Novembre

Exercice 1 :

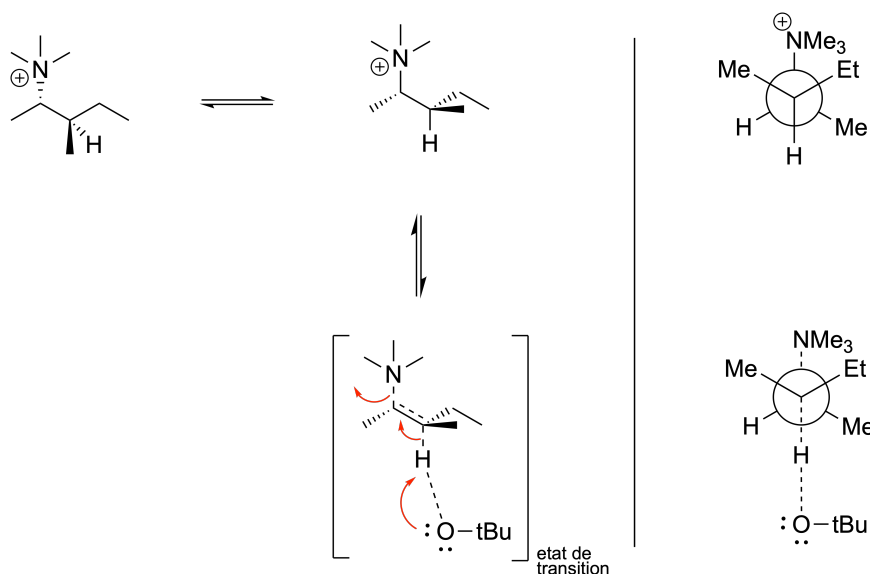
On propose la séquence réactionnelle fictive ci-dessous.



- Donner la structure des composés d'intérêt A, B, C et D en tenant compte des indications suivantes :
 - La réaction menant à A se fait sans inversion de configuration des carbones asymétriques : *PBr₃ permet d'obtenir un composé halogéné à partir d'un alcool.*
 - La réaction menant à B ne produit qu'un seul stéréoisomère : *il s'agit donc d'une S_N2 : inversion de configuration.*
 - Le produit C est issu de la réaction de B avec un seul équivalent d'iodométhane : *le iodométhane est un électrophile nul, il se produit donc une réaction de S_N2 avec l'amine nucléophile.*
 - Le produit D est obtenu par réaction de C avec un large excès (>3 équivalents) d'iodométhane : *le iodométhane est un électrophile nul, il peut de nouveau réagir avec l'amine déprotonée il se produit donc une réaction de S_N2 avec l'amine nucléophile jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de doublet non-liant disponible.*
- Donner le nom du mécanisme mis en jeu pour les réactions suivantes :
 - A→B : *La réaction menant à B est une réaction de substitution et ne produit qu'un seul stéréoisomère : il s'agit donc d'une S_N2 : inversion de configuration.*
 - B→C : *Le iodométhane est un électrophile nul, il se produit donc une réaction de S_N2 avec l'amine nucléophile.*
- Détailler le mécanisme de la réaction B → C.



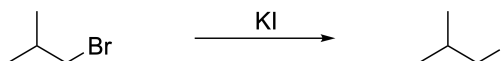
4. Donner le nom de la réaction de D avec le tertbutanolate de potassium. Proposer une représentation en Newmann de l'état de transition qui permette de justifier la stéréochimie obtenue : *Il s'agit d'une réaction d'élimination E₂, en effet on a une base forte qui favorise une E₂ et le composé obtenu n'est pas le plus stable (stéréoisomère Z) obtenu exclusivement dans le cas de la E₂ alors qu'il serait minoritaire dans le cas d'une E₁.*



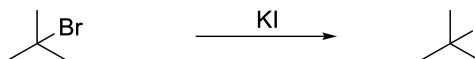
Exercice 2 :

Donner le nom du mécanisme mis en jeu pour les réactions suivantes en justifiant :

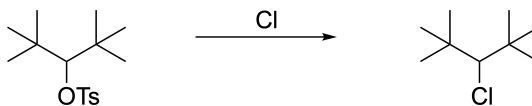
1. *Il s'agit d'une réaction de S_N2 car on a un électrophile primaire.*



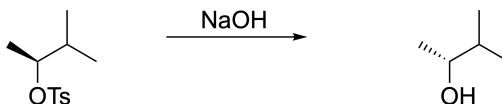
2. *Il s'agit d'une réaction de S_N1 car on a un électrophile tertiaire.*



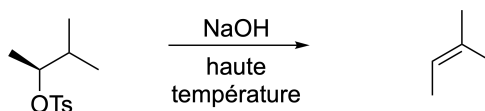
3. *Erratum : il manque la charge sur le chlorure de la flèche de réaction. Le carbone de l'électrophile est secondaire, il y a donc compétition entre S_N1 et S_N2. On penchera vers une S_N1 car l'électrophile est très encombré et le nucléophile moyen.*



4. *Le carbone de l'électrophile est secondaire, il y a donc compétition entre S_N1 et S_N2. On observe une inversion de configuration dans le produit il s'agit donc d'une réaction stéréosélective et donc d'une S_N2.*



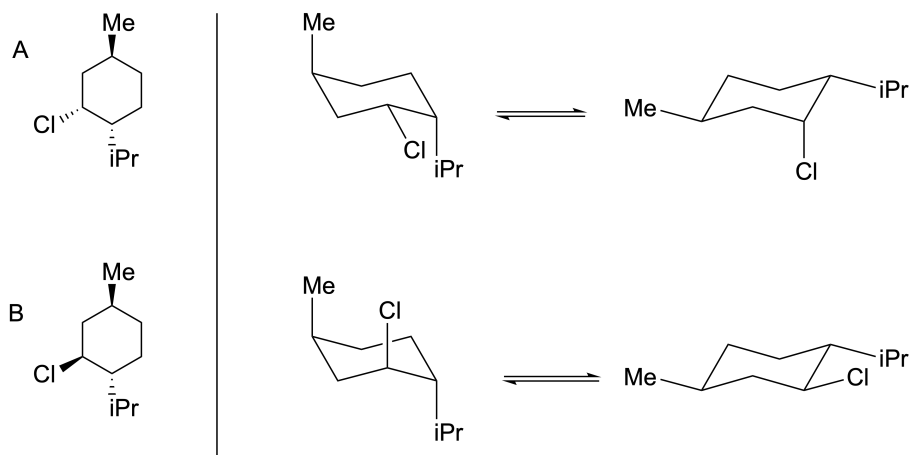
5. *Le carbone de l'électrophile est secondaire, il y a donc compétition entre E₁ et E₂. La base utilisée est assez forte (pK_a=14) on peut donc penser qu'il s'agit d'une E₂.*



Exercice 3 :

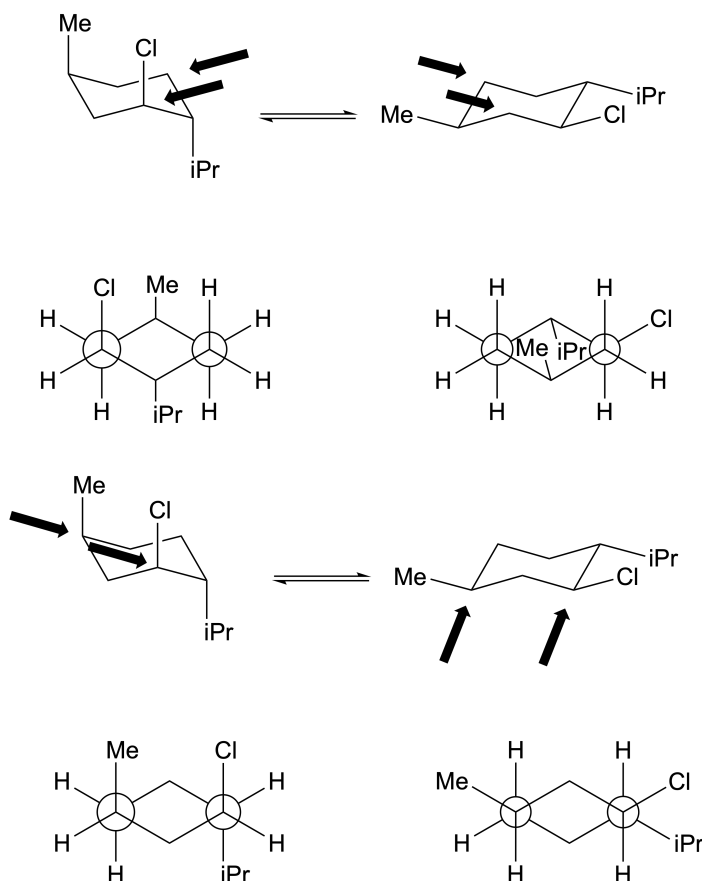
On se propose d'étudier la réactivité des molécules A et B en présence d'éthanolate de sodium.

1. Représenter les conformations chaises des molécules A et B. Précisez lesquelles sont majoritaires à température ambiante.

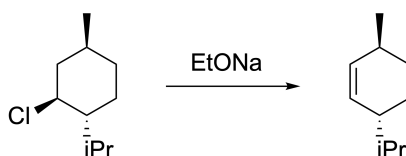


A température ambiante, pour la molécule A la conformation majoritaire est celle qui met positionne les groupes méthyle et isopropyle en équatorial.

2. Pour chaque conformation de B, représenter en Newmann selon les axes des deux liaisons carbone-carbone du carbone halogéné.

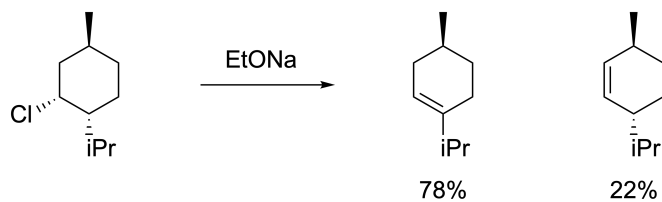


3. Interpréter le résultat expérimental suivant obtenu pour la molécule B :

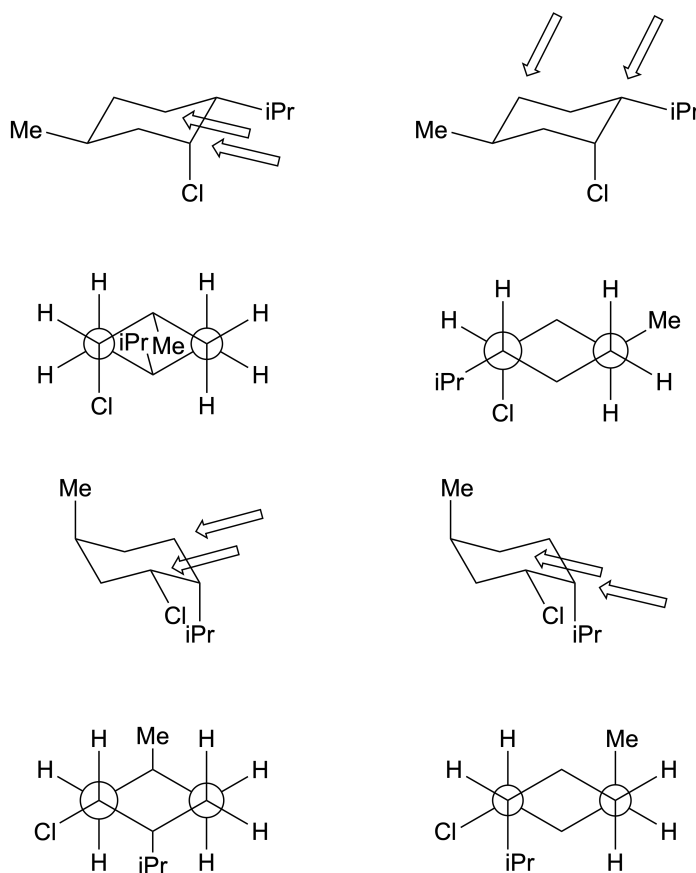


Pour la molécule B il existe un seul conformère pour lequel on trouve un H en anti du chlore. Vu la force de la base (EtONa = base forte) et la classe du carbone, il s'agit raisonnablement d'une E₂. Le résultat expérimental ci dessus le confirme : la géométrie contrainte de l'état de transition de la E₂ conduit à la formation du produit anti-Zaytsev.

4. Lorsque l'on met A à réagir en présence d'éthanoate de sodium on obtient le mélange de produits suivants et la réaction est beaucoup plus lente. Expliquer ces deux observations.



Si l'on s'intéresse à la régiosélectivité de la réaction on voit que pour la conformation la plus stable (lorsque les groupes Me et iPr sont en équatorial) il existe deux hydrogènes en anti du chlore et qui peuvent donc réagir par E₂ pour donner les deux alcènes proposés. En contrôle thermodynamique on obtient majoritairement le produit le plus stable (ici l'alcène le plus substitué).



Si l'on compare les vitesses des réactions entre A et B, la différence de réactivité peut venir des proportions relatives de conformères dans la bonne configuration :

- Dans le cas de A : le conformère réactif est le conformère le plus stable (2 groupes équatoriaux pour un chlore axial)
 - Dans le cas de B : le conformère réactif n'est pas le conformère le plus stable (3 groupes axiaux)
- A devrait donc être plus rapide (erreur d'énoncé - toutes mes excuses).