

# MÉCANISMES RÉACTIONNELS EN CHIMIE ORGANIQUE

---

**Mots-clés :** nucléophile, électrophile, nucléofuge, substitution nucléophile,  $\beta$ -élimination.

**Pré-requis :**

- Notions de base en chimie organique (groupements fonctionnels, sites donneurs et accepteurs d'électrons, réactions élémentaires, tracé des flèches courbes dans les mécanismes) [TS]
- Acido-basicité [TS + prépa IChO]
- Formules de Lewis (règles du duet et de l'octet) [PCSI/BCPST 1]
- Classes de solvant (polarité, proticité) [PCSI/BCPST 1]
- Effets inductifs et mésomères, hyperconjugaison [PCSI/BCPST 1]
- Cinétique chimique (ordre global d'une réaction, acte élémentaire, profil réactionnel, mécanismes réactionnels, ECD) [PCSI/prépa IChO]
- Représentations de Newman, chaise et de Cram [PCSI/BCPST 1]
- Stéréochimie (centre stéréogène, règles CIP, stéréoisomère) [PCSI/ BCPST 1]

**Objectifs :**

- Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une entité chimique. Ecrire un mécanisme en chimie organique avec le formalisme des flèches courbes ;
- Justifier le choix d'un mécanisme limite  $S_N1$  ou  $S_N2$ ,  $E_1$  ou  $E_2$  ;
- Justifier le mécanisme majoritaire lorsqu'il y a compétition entre substitution nucléophile et élimination.

**Bibliographie :**

- Programme officiel de la classe de PCSI
- Table de  $pK_a$  d'Evans
- IUPAC, *Gold book*
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. Dunod
- Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI*, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc
- Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI*, coll. Performance concours, éd. Tec & Doc
- Cours de préparation aux IChO 2019 de Clément Roizard
- Cours de G. Dupuis - Lycée Faudherbe (Lille)

<b>Cours</b>	<b>1</b>
<b>I - Des outils pour écrire les mécanismes en chimie organique</b>	<b>2</b>
A/ Sites réactifs sur une molécule organique . . . . .	2
B/ Déplacement d'électrons . . . . .	4
<b>II - Substitutions nucléophiles</b>	<b>5</b>
A/ Substitution nucléophile d'ordre 2 ( $S_N2$ ) . . . . .	5
B/ Substitution nucléophile d'ordre 1 ( $S_N1$ ) . . . . .	6
C/ Critère de choix entre mécanismes de type $S_N1$ et de type $S_N2$ ? . . . . .	7
D/ Paramètres accélérant la réaction de substitution nucléophile . . . . .	9
<b>III -<math>\beta</math>-éliminations</b>	<b>10</b>
A/ $\beta$ -élimination d'ordre 2 ( $E2$ ) . . . . .	10
B/ $\beta$ -élimination d'ordre 1 ( $E1$ ) . . . . .	11
C/ Régiosélectivité de la $\beta$ -élimination . . . . .	11
D/ Critères de choix entre mécanismes $E1$ et $E2$ . . . . .	12
E/ Critères de choix entre $\beta$ -élimination et substitution nucléophile . . . . .	12
<b>Exercices</b>	<b>13</b>

---

# Cours

---

## Introduction

La **chimie organique** est la chimie du carbone et de l'hydrogène. Elle recense l'ensemble des réactions chimiques permettant de construire le squelette carboné d'une molécule ou de modifier ses groupements fonctionnels. On considère que la chimie organique a débuté en 1828 grâce à la synthèse de l'urée par Friedrich Wöhler. Depuis, les chimistes organiciens ont pu synthétiser des molécules de plus en plus complexes via de nouvelles réactions chimiques, ce qui leur a valu un grand nombre de Prix Nobel (17!).

Pour obtenir des molécules très complexes, par exemple des médicaments, les chimistes réalisent des **synthèses totales** constituées de plusieurs étapes. Ces étapes sont décrites par une équation-bilan, mais elles peuvent elles-même être constituées de plusieurs actes élémentaires. Dans ce cours, on va s'attacher à décrire les mécanismes réactionnels associés à des réactions simples de chimie organique.

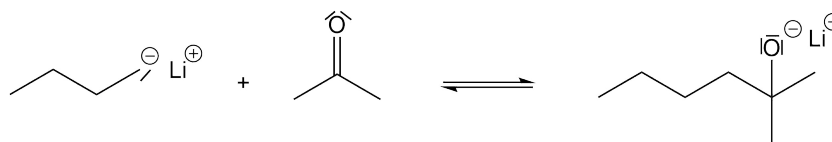
# I - Des outils pour écrire les mécanismes en chimie organique

## [Rappel] Réactions de base en chimie organique

On distingue trois types de réactions de base en chimie organique.

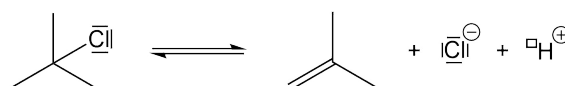
**Définition – Addition** : ajout d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur une molécule :  
 $A + B \longrightarrow C$ .

Exemple :



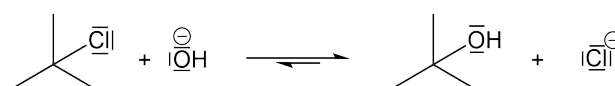
**Définition – Elimination** : retrait d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur une molécule :  
 $A \longrightarrow B + C$ .

Exemple :



**Définition – Substitution** : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atomes sur une molécule :  $A-B + C \longrightarrow A-C + B$ .

Exemple :



Ces réactions peuvent être complexes (composées de plusieurs actes élémentaires), comme on le verra dans les parties suivantes.

## A/ Sites réactifs sur une molécule organique

### 1) Sites acides et basiques

Il existe des sites acides (donneurs de protons) et basiques (accepteurs de protons) sur les molécules organiques. Les réactions acido-basiques associées sont généralement **très rapides**.

On peut mesurer le  $pK_a$  de certaines fonctions chimiques, même s'il se situe en dehors de la fenêtre [0,14]. Pour cela, on compare l'acido-basicité du couple avec un autre couple dont le  $pK_a$  est situé dans la fenêtre [0,14]. On parle de  $pK_a$  rapporté à l'eau.

**Exemple** –  $pK_a$  de couples acido-basiques fréquents en chimie organique.

Acide	Base	$pK_a$
Alcool protoné $\text{ROH}_2^+$	Alcool $\text{ROH}$	-2 à -4
Acide carboxylique $\text{RCOOH}$	Carboxylate $\text{RCOO}^-$	4 à 5
Ammonium $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{H}^+$	Amine $\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3$	9 à 11
Alcool $\text{ROH}$	Alcoolate $\text{RO}^-$	16 à 17
Alcyne vrai $\text{RC}\equiv\text{CH}$	Alcynure $\text{RC}\equiv\text{C}^-$	23 à 24
Amine $\text{NR}^1\text{R}^2\text{H}$	Amidure $\text{NR}^1\text{R}^2^-$	25 à 30
Alcène $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CHR}^3$	Alcène déprotoné $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}^-\text{R}^3$	43 à 50
Alcane $\text{CHR}^1\text{R}^2\text{R}^3$	Alcane déprotoné $\text{C}^-\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3$	45 à 53

## 2) Sites nucléophiles, électrophiles et nucléofuges

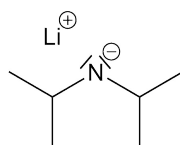
**Définition – Nucléophile** : espèce ou site d'une molécule pouvant former une liaison en donnant deux électrons.

Les sites nucléophiles possèdent au moins un doublet non liant (**bases de Lewis**) et sont assez électronégatifs ou liés à un atome très peu électronégatif (effet inductif).

*Exemples* : Les ions halogénure, l'azote des amines et les carbanions sont généralement d'excellents nucléophiles. L'oxygène des alcools est un piètre nucléophile, mais sa nucléophilie augmente lorsque l'alcool est déprotoné.

On remarquera qu'un bon nucléophile n'est pas forcément une bonne base, et une bonne base n'est pas toujours un bon nucléophile. Cela est dû au fait que la nucléophilie est une notion cinétique (caractérisée par des constantes de vitesse) tandis que la basicité est une notion thermodynamique (caractérisée par la constante d'équilibre acido-basique  $K_a$ ). Ainsi, une base très encombrée sera un très mauvais nucléophile car l'approche vers une molécule acceptrice d'électrons est difficile et donc lente.

*Exemple* : Le diisopropylamidure de lithium (LDA) n'est pas nucléophile mais est une excellente base :  $pK_a((i\text{Pr})_2\text{NH}/(i\text{Pr})_2\text{N}^-) = 36$  dans le THF.

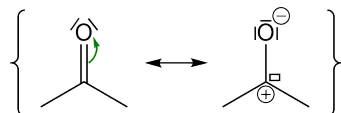


**Définition – Electrophile** : espèce ou site d'une molécule pouvant former une liaison en acceptant deux électrons.

Les sites électrophiles sont déficients en électrons. Ils sont assez peu électronégatifs ou liés à un atome très électronégatif et peuvent engager une liaison avec un autre atome (par exemple grâce à une lacune électronique (**acides de Lewis**) ou à une liaison multiple délocalisable).

Il est possible de visualiser facilement les sites électrophiles ou nucléophiles d'une molécule en dessinant ses formes mésomères.

Exemple : Le carbone d'un groupement carbone est électrophile.



**Définition – Nucléofuge** : groupement pouvant se détacher de la molécule en récupérant un doublet d'électrons.

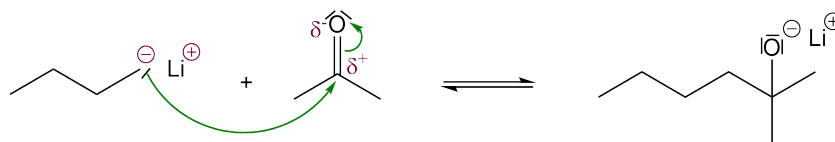
On parle également de **groupement partant**.

Exemple : les ions halogénure, les sulfonates ( $-\text{OSO}_2\text{R}$ ), ...

## B/ Déplacement d'électrons

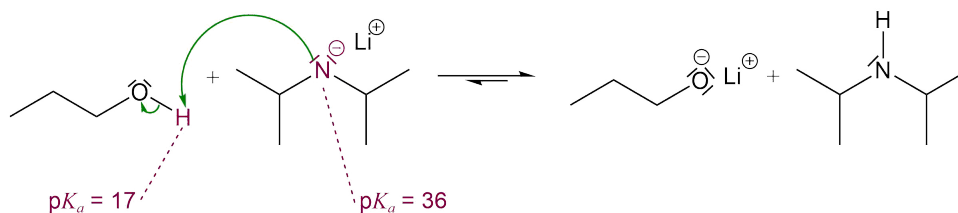
Dans un mécanisme réactionnel ionique, les actes élémentaires se succèdent par **déplacement de doublets d'électrons**. Ils sont représentés par des **flèches courbes**, dirigées :

— des sites nucléophiles vers les sites électrophiles :



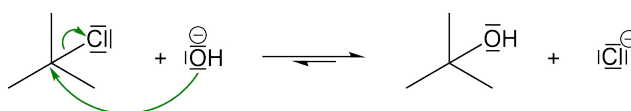
Le carbone de la molécule de gauche est lié à un atome de lithium beaucoup moins électro-négatif ( $\chi(\text{C}) = 2,55$  vs.  $\chi(\text{Li}) = 0,98$ ). Il est donc nucléophile, d'autant plus que la liaison C-Li est quasi ionique. L'atome de carbone sur la molécule de droite est le centre électrophile puisqu'il appartient à un groupement carbonyle. On en déduit une première flèche courbe du premier carbone vers le second. Un atome de carbone ne pouvant être hypervalent, il faut rabattre l'un des doublets de la double liaison sur l'oxygène.

— des sites basiques vers les protons des sites acides :



Le propan-1-ol est un acide dont le  $pK_a$  vaut environ 17. Il peut donc être déprotoné par le diisopropylamidure qui est une base très forte dont le  $pK_a$  vaut 36. On en déduit une flèche courbe de l'azote vers le proton de la groupement hydroxyle. Puis, afin que l'hydrogène respecte la règle du duet, on rabat le doublet liant du groupement hydroxyle sur l'oxygène.

— d'un doublet liant vers un site nucléofuge :



Le carbone lié à l'atome de chlore est électrophile par effet inductif et car l'ion chlorure est un bon nucléofuge. L'ion hydroxyde est nucléophile. On peut donc tracer une première flèche courbe de l'oxygène de l'ion hydroxyde vers l'atome de carbone électrophile. Puis, pour que l'atome de carbone respecte la règle de l'octet, on trace une seconde flèche courbe du doublet liant engagé avec le chlore vers ce dernier.



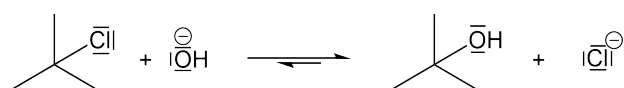
Dans tous ces exemples, on remarque que les atomes de carbone d'une molécule peuvent être électrophiles ou nucléophiles en fonction de leurs voisins. Cependant, ils respectent toujours la règle de l'octet : lorsqu'une liaison se crée une autre est rompue si le carbone possède déjà 4 voisins. **Les atomes de carbone à 5 pattes n'existent pas !**

Dans la suite du cours, on se focalise sur deux types de réactions : les substitutions nucléophiles et les  $\beta$ -éliminations. Il s'agit de rationaliser leurs mécanismes et de prévoir l'obtention des produits majoritaires. Ces deux réactions se font sous **contrôle cinétique**, conduisant majoritairement au produit le plus rapide à former. Cela signifie qu'il faut considérer les vitesses de formation des différents produits pour prévoir lequel sera majoritaire.

**Remarque** – Les réactions chimiques sont d'abord sous contrôle cinétique avant d'atteindre leur état d'équilibre (correspondant au contrôle dynamique). Au cours de ce dernier, le produit majoritaire est le plus stable.

## II - Substitutions nucléophiles

Considérons une réaction de substitution nucléophile, c'est-à-dire une réaction de substitution dont le groupement substitué est nucléophile :



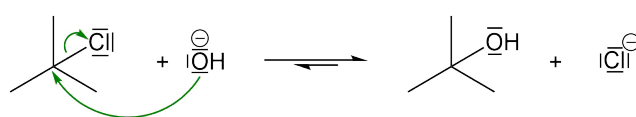
Il existe deux mécanismes limites pour les substitutions nucléophiles.

### A/ Substitution nucléophile d'ordre 2 ( $S_N2$ )

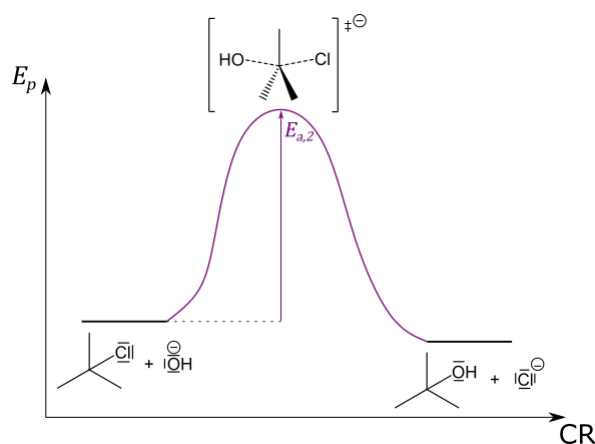
La  $S_N2$  est une substitution nucléophile dont la loi de vitesse est d'ordre global 2 :

$$v = k_2[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}][\text{OH}^-] \quad (1)$$

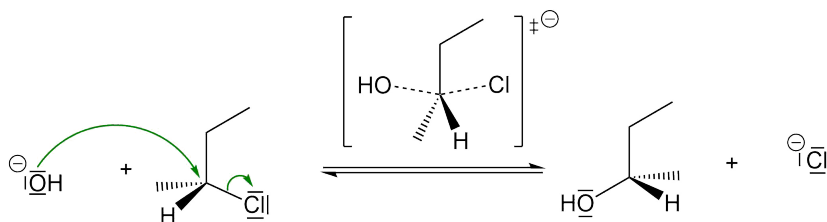
Elle correspond à un mécanisme composé d'un unique acte élémentaire :



On lui associe le profil réactionnel suivant :



La prédiction du complexe activé permet d'illustrer l'approche du nucléophile (ici  $\text{OH}^-$ ) à l'opposé du groupe partant (ici  $\text{Cl}^-$ ). Si l'on considère un centre électrophile stéréogène, cela conduit à un changement de configuration, appelé **inversion de Walden** :



Cette réaction est dite **stéréosélective** et **stéréospécifique**.

**Définition – Réaction stéréospécifique** : réaction dont la stéréochimie du réactif a une influence sur celle des produits.

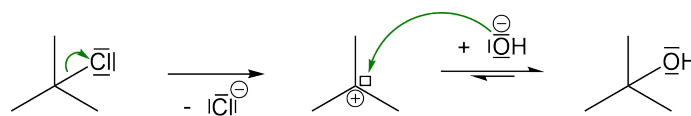
**Définition – Réaction stéréosélective** : réaction pour laquelle il existe plusieurs produits stéréoisomères les uns des autres, dont l'un est majoritaire.

## B/ Substitution nucléophile d'ordre 1 ( $S_N1$ )

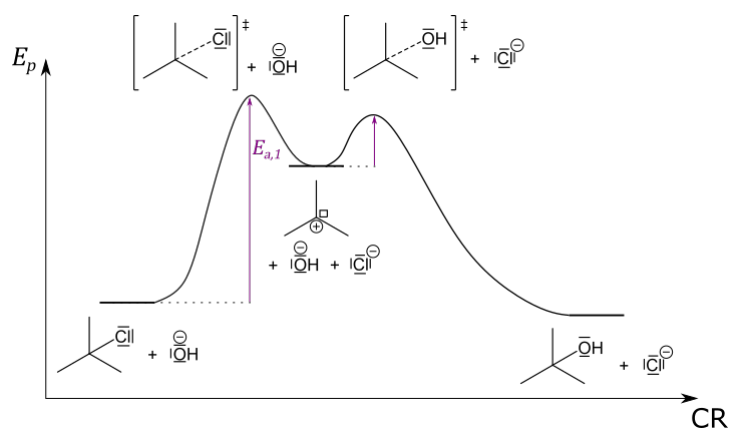
La  $S_N1$  est une substitution nucléophile dont la loi de vitesse est d'ordre global 1 :

$$v = k_1[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] \quad (2)$$

Elle correspond à un mécanisme composé de deux actes élémentaires, dont le premier est cinétiquement déterminant :



On lui associe le profil réactionnel suivant, où l'on voit que le premier acte élémentaire est cinétiquement déterminant :



L'intermédiaire réactionnel formé est un carbocation trigonal plan ( $AX_3$  suivant la nomenclature VSEPR). Si le centre électrophile avait initialement été stéréogène, cette information de stéréochimie aurait été perdue lors de la formation de l'intermédiaire réactionnel. Les approches du nucléophile de part et d'autre du plan formé par le carbocation sont donc possible et on obtiendrait deux stéréoisomères dans des proportions égales. La réaction suivant un mécanisme de type  $S_N1$  n'est donc ni **stéréosélective** ni **stéréospécifique**.

### C/ Critère de choix entre mécanismes de type $S_N1$ et de type $S_N2$ ?

On peut énumérer des critères pour prédire si le mécanisme suivi par la réaction est de type  $S_N1$  ou  $S_N2$ . Pour cela, il faut raisonner sur leurs différences :

Le critère principal est la **stabilité relative du carbocation**, d'après le postulat de Hammond. S'il est trop instable, il ne pourra pas être formé et le mécanisme sera forcément de type  $S_N2$ .

On peut mesurer les énergies relatives de formation de différents carbocations en phase gazeuse, en prenant  $CH_3CH_2^+$  comme référence :

Carbocation $R^+$	$CH_3CH_2^+$	$(CH_3)_2CH^+$	$(CH_3)_3C^+$
Energie de formation <sup>i</sup> [kJ/mol]	0	-92	-167

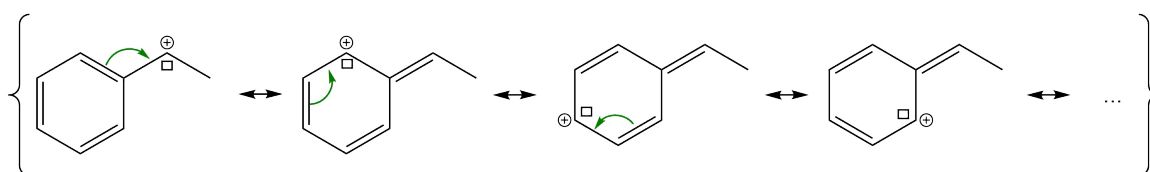
On en déduit un **ordre de stabilité des carbocations** :



On remarquera qu'un autre critère va dans le même sens. En plus d'augmenter la stabilité du carbocation, les substituants sur le carbone électrophile augmentent son **encombrement stérique**. Cela va rendre plus difficile l'approche du nucléophile *via* un mécanisme de type  $S_N2$ , mais ne pas influencer la vitesse du processus de type  $S_N1$  où le nucléophile n'intervient pas.

Il est également possible de stabiliser les carbocations en délocalisant la charge positive sur plusieurs atomes.

Exemple :



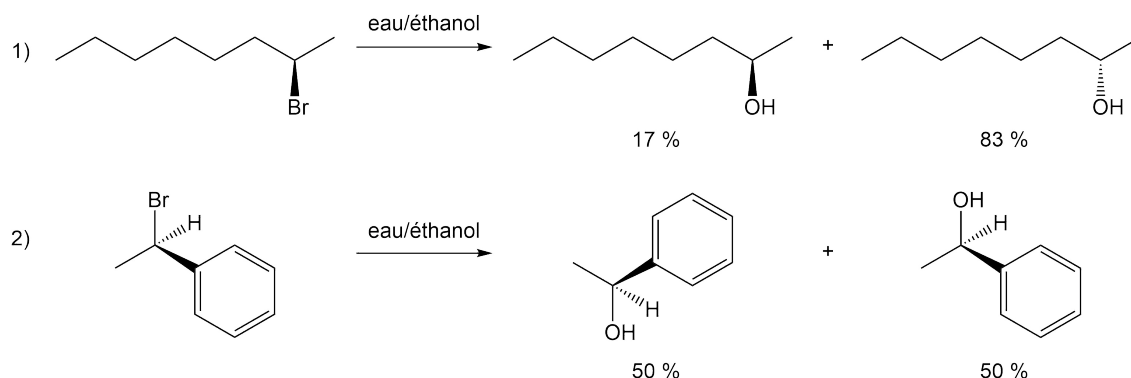
i. Il s'agit en réalité de l'enthalpie libre standard de réaction (au programme de deuxième année) associé à  $RX_{(g)} + CH_3CH_2^+_{(g)} = R^+_{(g)} + CH_3CH_2X_{(g)}$

Source : Cours "Les outils du raisonnement en chimie organique" de G. Dupuis.



**Exemple** – La voie n°1 conduirait à la formation d'un carbocation secondaire non stabilisé *via* un mécanisme de type  $S_N1$ . L'ion hydroxyle étant un bon nucléophile, on observe à la fois les mécanismes de type  $S_N1$  et  $S_N2$ . La réaction est donc stéréosélective, mais l'excès énantiomérique est différent de 100 %.

La voie n°2 conduirait, *via* un mécanisme de type  $S_N1$ , à la formation d'un carbocation secondaire stabilisé par délocalisation sur le groupement phényle. On observe donc uniquement ce mécanisme et le produit de la réaction est un mélange racémique.



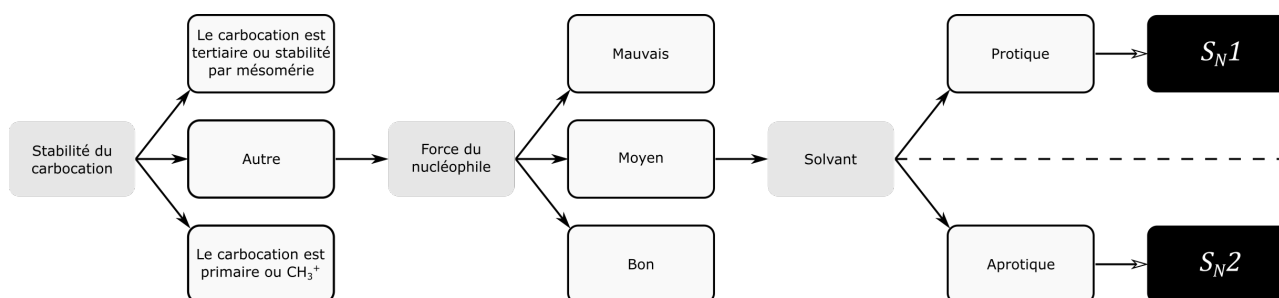
**Source** : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. Dunod, chap. 9, exercice 3.

En outre, la **force du nucléophile** est un autre critère dans le choix du mécanisme car le nucléophile entre en jeu dans la loi de vitesse du mécanisme de type  $S_N2$  (mais pas celui de type  $S_N1$ ). Plus le nucléophile est dit fort, plus le mécanisme de type  $S_N2$  sera majoritaire. Pour le mesurer, on peut calculer le rapport de la constante de vitesse de la réaction sur la constante de vitesse obtenue avec le méthanol comme nucléophile de référence :

Nucléophile	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{RO}^-$	$\text{I}^-$ , $\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{ROH}$
$k/k(\text{MeOH})^{\text{ii}}$	$> 10^5$	$10^4$	$10^3$	1
Qualité du nucléophile	Excellent	Bon	Moyen	Faible

Enfin, la force du nucléophile peut être diminuée si le solvant est **protique**. En effet, les groupements nucléophiles sont généralement des donneurs de liaisons hydrogène et sont stabilisés en solvant protique. Cela les rend moins réactifs et diminue donc la vitesse du processus de type  $S_N2$ .

On peut donc suivre l'arbre de choix suivant pour trancher entre les deux mécanismes :



ii. **Source** : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. Dunod, chap. 9 (p. 577).

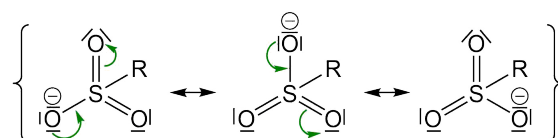
## D/ Paramètres accélérant la réaction de substitution nucléophile

Pour augmenter la vitesse de la réaction de substitution nucléophile, il faut que la **liaison entre le carbone électrophile et le nucléofuge soit facile à cliver**. La réaction est d'autant plus rapide si la liaison en question est polarisable. Si on calcule l'énergie de rupture hétérolytique de la liaison R–X en phase gazeuse :  $R-X_{(g)} = R_{(g)}^+ + X_{(g)}^-$ .

Groupement X <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
Energie de la liaison R–X <sup>iii</sup> [kJ/mol]	1 318	1 214	1 067

La polarisabilité augmente de haut en bas de la colonne des halogènes, c'est pourquoi l'énergie de la liaison R–X diminue et la vitesse de la substitution nucléophile augmente.

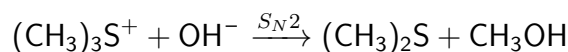
Une autre classe d'excellents nucléofuges sont les esters sulfoniques. La charge négative est alors délocalisée sur plusieurs atomes ce qui stabilise le nucléofuge :



L'ester sulfonique peut être rendu encore meilleur groupe partant en prenant un groupement R qui puisse délocaliser lui aussi la charge négative.

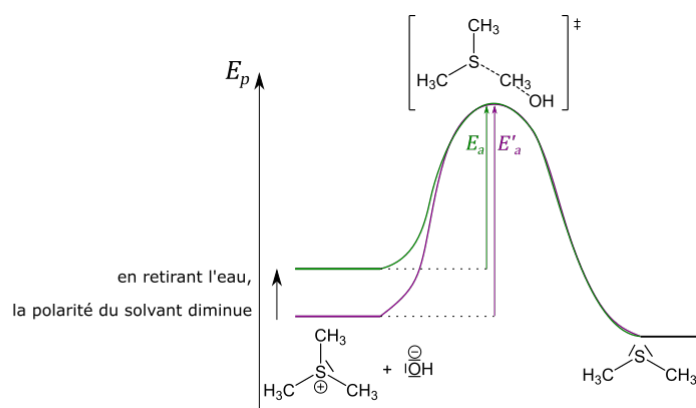
Le **solvant** peut également jouer sur la vitesse de la réaction de substitution nucléophile. En effet, si un solvant est polaire et dissociant, il peut stabiliser les charges. Ainsi, en fonction de la charge du complexe activé ou des réactifs, il va réduire ou augmenter l'énergie d'activation de la réaction.

**Exemple** – On mesure les constantes de vitesse de la réaction suivante dans différents mélanges eau-éthanol, en prenant pour référence la réaction dans l'eau seule :



Pourcentage d'eau	100	60	40	20	0
$k/k_{\text{eau}}$	1	15	40	480	19 600

En retirant de l'eau au mélange, on observe que la vitesse de la réaction chimique augmente. Cela est dû au fait que le complexe activé associé est neutre et les réactifs chargés. Ces derniers sont donc stabilisés et l'énergie d'activation de la réaction augmente.

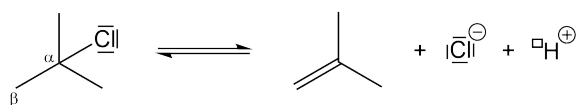


**Source** : Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI*, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc, chap. 15.

iii. **Source** : Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. Dunod, chap. 9 (p. 582).

### III - $\beta$ -éliminations

Considérons une  $\beta$ -élimination, c'est-à-dire l'élimination d'un hydrogène porté par un carbone noté  $\beta$  et d'un groupement partant porté par le carbone adjacent noté  $\alpha$  :

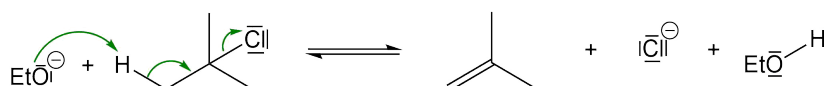


#### A/ $\beta$ -élimination d'ordre 2 ( $E2$ )

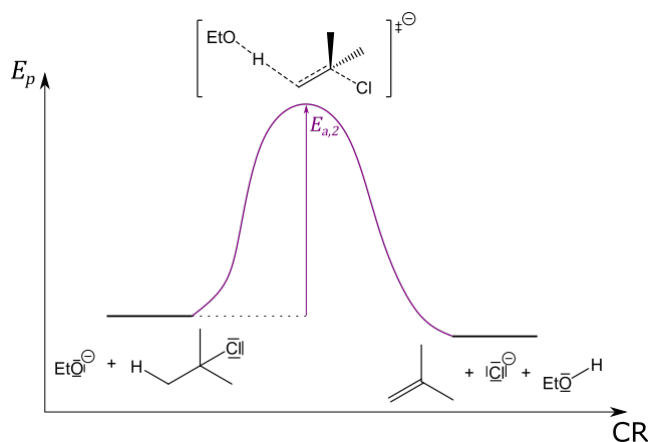
Le mécanisme  $E2$  correspond à une loi de vitesse d'ordre global 2 :

$$v = k_2[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}][\text{base}] \quad (3)$$

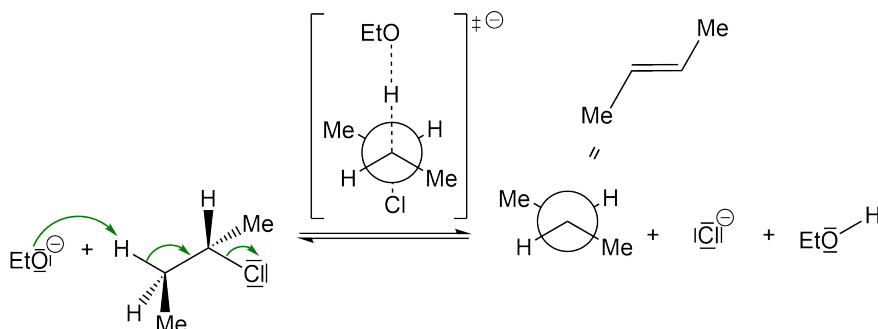
Elle correspond à un mécanisme composé d'un unique acte élémentaire faisant intervenir une base (ici  $\text{EtO}^{-}$ ) pour déprotoner le carbone  $\beta$  :



On lui associe le profil réactionnel suivant :



La prédiction du complexe activé permet d'illustrer l'approche de la base à l'opposé du groupe partant. On dit que l'approche est **antipériplanaire** ou **anti**. Si l'on considère un centre électrophile stéréogène, on obtient une réaction **stéréospécifique** et **stéréosélective** :

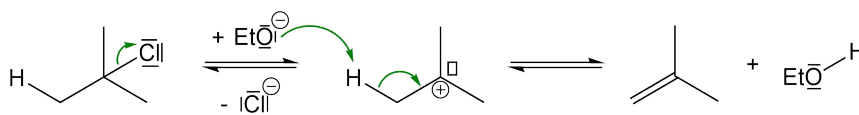


B/  $\beta$ -élimination d'ordre 1 ( $E1$ )

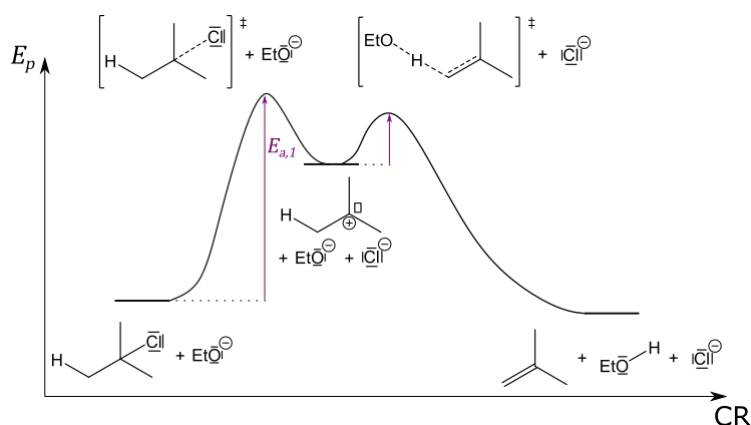
Le mécanisme  $E1$  suit une loi de vitesse d'ordre global 1 :

$$v = k_1[\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}] \quad (4)$$

Elle correspond à un mécanisme composé de deux actes élémentaires, dont le premier est cinétiquement déterminant :



On lui associe le profil réactionnel suivant :



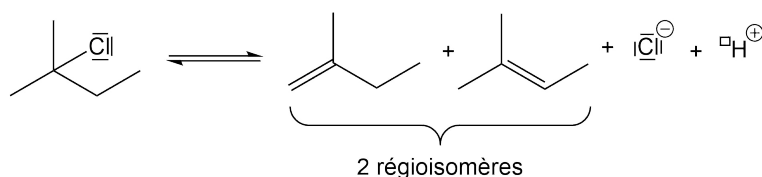
Le premier acte élémentaire est cinétiquement déterminant.

L'intermédiaire réactionnel formé est un carbocation trigonal plan ( $AX_3$  suivant la nomenclature VSEPR). Si le carbone  $\alpha$  avait initialement été stéréogène, cette information de stéréochimie aurait été perdue lors de la formation de l'intermédiaire réactionnel. Les approches de la base de part et d'autre du plan formé par le carbocation sont donc possibles et on obtiendrait deux stéréoisomères dans des proportions égales. La réaction suivant un mécanisme de type  $E1$  n'est donc ni **stéréosélective** ni **stéréospécifique**.

C/ Régiosélectivité de la  $\beta$ -élimination

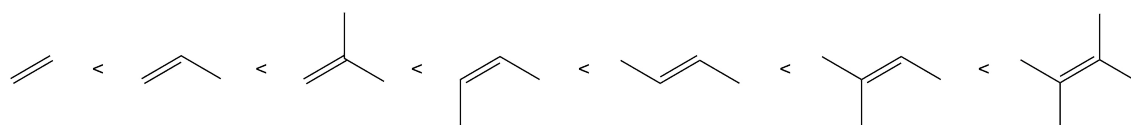
**Définition – Réaction régiosélective** : réaction conduisant à la formation de plusieurs régioisomères dont l'un est majoritaire.

Lorsque les deux carbones adjacents au carbone  $\alpha$  portent un atome d'hydrogène, il est possible d'éliminer l'un ou l'autre, et donc de former deux régioisomères :



**Définition – Règle de Zaitsev** : si plusieurs alcènes peuvent être produits par une réaction d'élimination, c'est l'alcène le plus stable qui sera formé majoritairement.

Les alcènes les plus stables sont les alcènes dont la double liaison est conjuguée, les plus substitués et les alcènes (E) (plutôt que (Z)) :



On en déduit ici que l'alcène de droite qui est le plus substitué est plus stable que celui de gauche. Il s'agit donc du produit majoritaire d'après la règle de Zaitsev.

Néanmoins, si le groupe partant ou si la base est très encombré (presque uniquement s'il s'agit d'un ammonium quaternaire), on peut observer la régiosélectivité opposée.

**Définition – Règle de Hofmann** : si le groupe partant ou la base est très encombré et si plusieurs alcènes peuvent être produits par une  $\beta$ -élimination, c'est l'alcène le moins substitué qui sera formé majoritairement.

## D/ Critères de choix entre mécanismes $E1$ et $E2$

Comme pour les substitutions nucléophiles, il existe des paramètres qui permettent d'influencer le mécanisme de la réaction de  $\beta$ -élimination. Tout d'abord, **plus la base est forte**, plus le mécanisme  $E2$  sera majoritaire. Ensuite, plus le carbone  $\alpha$  est **encombré**, plus le mécanisme de type  $E1$  est favorisé. Enfin, un solvant **protique** réduit la force de la base, et favorise donc le mécanisme de type  $E1$ .

En pratique, la plupart des éliminations sur les halogénoalcane suivent un mécanisme  $E2$ . La déshydratation des alcools suit quant à elle plutôt un mécanisme  $E1$ .

## E/ Critères de choix entre $\beta$ -élimination et substitution nucléophile

Les substitutions nucléophiles font intervenir des nucléophiles comme réactifs, tandis que les  $\beta$ -éliminations font appel à des bases. Pour favoriser l'une ou l'autre de ces réactions, on peut faire en sorte d'utiliser des **réactifs ne possédant que l'une des deux propriétés**. Par exemple, pour favoriser une substitution nucléophile, on choisira un réactif très nucléophile, peu encombré mais faiblement basique, comme les ions halogénures. Cette voie est d'autant plus privilégiée si le carbone  $\alpha$  est peu encombré et si le carbone  $\beta$  est très encombré. A l'inverse, pour favoriser une  $\beta$ -élimination, on choisit une base forte et très encombrée, donc très peu nucléophile, comme le LDA ou le tertibutanol. C'est d'autant plus vrai si le carbone  $\alpha$  est lui-même encombré.

Enfin, il est possible de jouer sur la **température** pour favoriser l'une ou l'autre des réactions. En effet, les produits des substitutions nucléophiles sont les plus rapides à former tandis que les produits de  $\beta$ -élimination sont les plus stables. En augmentant la température, on augmente la cinétique de la réaction et on atteint donc plus vite le contrôle thermodynamique. Cela conduit donc majoritairement à des éliminations. A l'inverse, procéder à basse température entraîne majoritairement des substitutions nucléophiles.

---

## Exercices

---

### Exercice 1 *Vrai ou faux*

(D'après Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc*).

1. Un composé basique est nécessairement nucléophile.
2. Le carbone du groupement carbonyle est plus électrophile dans la propanone que dans l'éthanal.
3. Une  $S_N2$  sur un réactif chiral peut conduire à un produit achiral.
4. Une  $S_N1$  peut entraîner une racémisation du milieu.
5. Le 1-chloro-2,2-diméthylpropane ne peut subir d'élimination  $E2$ .
6. Le contrôle cinétique est favorisé par une haute température.
7. L'élimination du 2-bromobutane en présence de potasse (KOH) dans l'éthanol à ébullition est régiosélective mais non stéréosélective.
8. Pour deux mécanismes  $S_N1/S_N2$  en compétition, la nature du nucléofuge est sans influence.
9. Une compétition  $S_N2/E2$  est affectée par l'encombrement stérique du réactif.

### Exercice 2 *Evolution de la vitesse d'une substitution nucléophile*

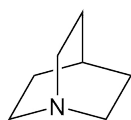
(D'après Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc*).

#### 1. Influence du groupement R

Quel composé bromé parmi le bromodiphénylméthane et le bromocyclohexylphénylméthane s'hydrolyse le plus vite ?

#### 2. Influence de l'encombrement stérique du nucléophile

Pourquoi la réaction de substitution nucléophile entre la quinuclidine et l'iodométhane est-elle 100 fois plus rapide que celle entre la triéthylamine et l'iodométhane ?



Structure de la quinuclidine

### Exercice 3 *Compétition $S_N1/S_N2$*

(D'après Grécias, *Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Performance concours, éd. Tec & Doc*).

1. La vitesse d'hydrolyse du (R)-1-iodo-1-phénylpropane conduisant au composé **B** est indépendante de la concentration en soude (NaOH) ajoutée. Donner le mécanisme de la réaction et représenter **B**. Tracer le profil réactionnel. Que peut-on dire de la stéréochimie de la réaction ?

- Quel profil réactionnel aurait la réaction inverse ?
- Le (S)-1-chloro-1-phényléthane traité par la soude (NaOH) en milieu aqueux donne un produit **D** doué d'une activité optique. Représenter **D**. Donner le mécanisme de la réaction. Tracer le profil réactionnel. Que peut-on dire de la stéréochimie de la réaction ?

### Exercice 4 *Compétition* $S_N1/S_N2$ *bis*

(D'après Grécias, Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc).

Prévoir les mécanismes des réactions suivantes en justifiant :

- $N(Et)_3 + Et-I \xrightarrow{\text{eau}} N(Et)_4^+ + I^-$
- $(Ph)_2CH-Cl + H_2O \xrightarrow{\text{propanone}} (Ph)_2CH-OH + HCl$
- $PhCH_2CH_2-Br + NH_3 \xrightarrow{\text{propanone}} PhCH_2CH_2-NH_2 + HBr$
- $CH_3CHCl-CH_2CH_3 + NaI \xrightarrow{\text{propanone}} CH_3CHCl-CH_2CH_3 + NaCl$
- $H_2C=CHCH_2-Cl + OH^- \xrightarrow{\text{eau}} H_2C=CHCH_2-OH + Cl^-$
- $(CH_3)_3C-Br + OH^- \xrightarrow{\text{eau}} (CH_3)_3C-OH + Br^-$

### Exercice 5 *Influence du solvant sur le mécanisme de* $S_N$

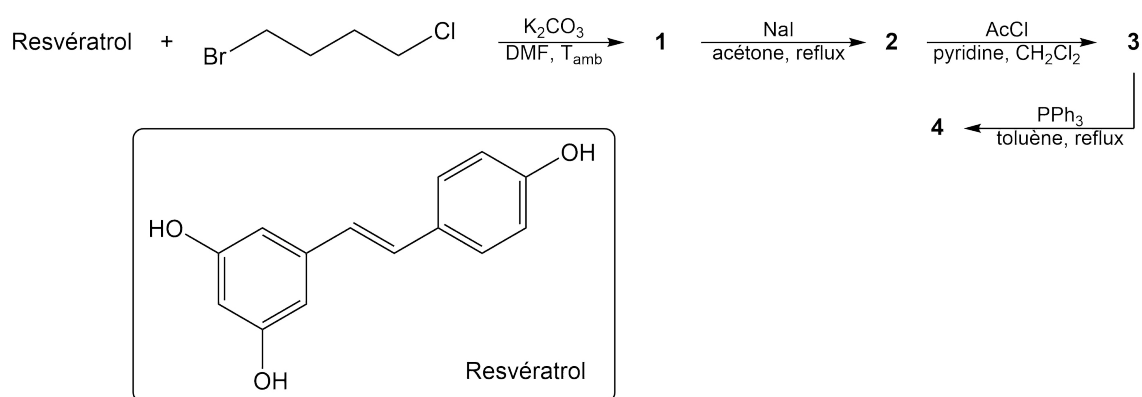
(D'après Grécias, Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Performance concours, éd. Tec & Doc).

- On fait réagir les ions hydroxyle à froid sur le (R)-2-iodopentane. Dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le produit de la réaction a une activité optique. Dans l'eau, le pouvoir rotatoire du produit est presque nul. Expliquer.
- On traite le 1-chloro-1-méthylcyclohexane dans un solvant eau/alcool d'une part par les ions iodure, d'autre part par les ions bromure, dans les mêmes concentrations. Quelle réaction est la plus rapide ? Qu'aurait-été le résultat si le substrat avait été le 1-chloropropane ? Comment aurait évolué la vitesse de la réaction avec le 1-chloropropane comme substrat et la propanone comme solvant ?

### Exercice 6 *Synthèse d'un dérivé du resvératrol*

(D'après Grécias, Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Performance concours, éd. Tec & Doc).

On réalise le schéma de synthèse suivant :



- Quel est l'atome d'hydrogène le plus acide du resvératrol ? En déduire la formule du composé **1'** formé par réaction acido-basique du resvératrol avec  $K_2CO_3$ .

- Donner le nom de la réaction entre **1'** et le 1-bromo-4-chlorobutane formant **1**, ainsi que le mécanisme associé en justifiant. Le composé **1** comporte encore un halogène. Lequel et pourquoi ?
- Donner la formule du composé **2** et le mécanisme de la transformation **1** → **2**.
- La troisième étape transforme les groupements hydroxyles du composé **2** en groupements –OAc. Donner la formule du composé **3**.
- Le réactif PPh<sub>3</sub> est-il nucléophile ou électrophile ? Donner la formule du composé **4**.

Données –  $Z(\text{P}) = 15$ .

–OAc : groupement acétate ou éthanoate ( $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ ).

### Exercice 7 Sélectivité de la $\beta$ -élimination

(D'après Grécias, Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Compétences prépas, éd. Tec & Doc).

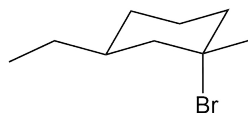
Ecrire le bilan des réactions suivantes en précisant leurs sélectivités.

- Le traitement à chaud de l'éthanolate de sodium sur le 2-chloropentane.
- Le traitement à chaud de l'éthanolate de sodium sur le 4-chloro-5-méthylhex-1-ène.
- Le traitement à chaud de la potasse (KOH) sur le (S,S)-3-bromo-4-méthylhexane.

### Exercice 8 Compétition $S_N/E$

(D'après Fosset, Chimie tout-en-un PCSI, éd. Dunod).

- Nommer le composé **A** suivant en précisant ses stéréodescripteurs :



- La réaction du composé **A** dans l'éthanol conduit à la formation de deux produits **B**<sub>1</sub> et **B**<sub>2</sub> de formule brute C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O. Préciser le mécanisme de la réaction et représenter les deux produits en précisant leurs proportions.
- La réaction du composé **A** avec la soude conduit à la formation de plusieurs produits. Certains ont pour formule brute C<sub>9</sub>H<sub>16</sub> tandis que d'autres ont pour formule brute C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O. Quelles sont les réactions en jeu et laquelle est majoritaire ?

### Exercice 9 Compétition $S_N/E$ bis

(D'après Grécias, Chimie 1<sup>re</sup> année PCSI, coll. Performance concours, éd. Tec & Doc).

- Influence de la température**

On fait agir une solution de soude dans un solvant eau-alcool à froid sur le (R)-1-bromo-2,2-diméthylcyclohexane. Quel(s) produit(s) obtient-on ? Quel est le produit majoritaire lorsqu'on réalise la réaction au reflux ?

- Influence du réactif**

On traite le (S)-3-chloro-2,3-diméthylpentane par le diisopropylamidure de lithium (LDA). Quel est la réaction majoritaire ?