

Problème VIII :

A propos des halogènes

On propose dans cet exercice une étude de quelques aspects de la chimie des halogènes.

I- L'élément

- 1- Citer les éléments appartenant à la famille des halogènes.
- 2- Quelle est la place dans la classification périodique de la famille des halogènes ?
- 3- Donner la configuration électronique à l'état fondamental de quatre halogènes, en précisant le nom et le principe des règles qui vous ont permis de les obtenir.
- 4- Déterminer les rayons ioniques $r(\text{I}^-)$, $r(\text{Br}^-)$, $r(\text{Cl}^-)$, $r(\text{F}^-)$.
- 5- Comparer aux valeurs expérimentales $r_{\text{exp}}(\text{I}^-) = 216 \text{ pm}$ et $r_{\text{exp}}(\text{Br}^-) = 195 \text{ pm}$. Conclusion ?
- 6- Qu'est-ce que la polarisabilité ? De quoi dépend-elle ? Classer les anions des halogènes par polarisabilité croissante.
- 7- Commenter l'évolution de l'énergie d'ionisation au sein des halogènes ?

| | F | Cl | Br | I |
|---------------------------|------|------|------|------|
| Energie d'ionisation (eV) | 17,4 | 13,0 | 11,8 | 10,5 |

II- Comparaison des propriétés des composés halogénés

Les dérivés halogénés sont une classe de composés organiques dont les applications sont nombreuses et diverses dans le domaine industriel, agricole, médicale et domestique.

- 1- Comparer la longueur des liaisons C-X (où X = F, Cl, Br, I) dans les molécules $\text{CH}_3\text{-X}$.

| | $\text{CH}_3\text{-F}$ | $\text{CH}_3\text{-Cl}$ | $\text{CH}_3\text{-Br}$ | $\text{CH}_3\text{-I}$ |
|-----------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Longueur de la liaison (pm) | 138,5 | 178,4 | 192,9 | 213,9 |

- 2- Définir le moment dipolaire. Comparer et interpréter l'évolution des moments dipolaires des liaisons C-X (où X = F, Cl, Br, I).

| | C-F | C-Cl | C-Br | C-I |
|---------------|------|------|------|------|
| μ (Débye) | 1,92 | 2,05 | 2,01 | 1,87 |

- 3- Expliquer les différences de température d'ébullition entre les halogénoalcane et l'alcane associé.

| | CH ₄ | CH ₃ -F | CH ₃ -Cl | CH ₃ -Br | CH ₃ -I |
|---------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| T _{éb} sous P° (en °C) | -161,7 | -78,4 | -24,2 | 3,2 | 42,4 |

III- Réactivité des composés halogénés

On réalise deux séries d'expériences :

Expérience (a) : On place 10 mL d'une solution d'iodure de sodium (NaI) dans l'acétone (solution à 15%) dans deux tubes à essai. On ajoute 10 gouttes de 1-bromobutane dans un tube, et dans l'autre tube 10 gouttes de 2-bromobutane. Dans le premier tube, du bromure de sodium précipité au bout de 3 minutes alors qu'il faut plus de trente minutes pour le second tube.

Expérience (b) : On reprend le même mode opératoire en utilisant une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol à la place de l'iodure de sodium. Les composés halogénés sont maintenant le 2-bromobutane et le 2-méthyl-2-bromopropane. Dans le tube contenant le 2-bromobutane, le bromure d'argent se forme au bout de 15 secondes alors qu'il ne faut que quelques secondes dans le tube contenant le 2-méthyl-2-bromopropane.

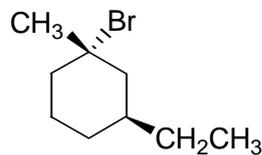
- 1- A propose de l'expérience (a).

- a- Ecrire les équations bilans des deux réactions de l'expérience (a). De quel(s) type(s) de mécanisme(s) peut-il s'agir ?
- b- Quel est le nucléophile dans l'expérience (a) ? Quel est le nucléofuge ?
- c- Que pensez-vous de la force du nucléophile ?
- d- Quelle est la nature du solvant dans l'expérience (a) ?
- e- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.
- f- Proposer un classement de la réactivité des halogénures fondé sur le résultat de la question précédente.

- 2- A propose de l'expérience (b).
- a- Dans l'expérience (b) quel est le nucléophile ? Que pensez-vous de sa force ?
 - b- Donner la nature du solvant ?
 - c- Préciser l'utilité du nitrate d'argent ?
 - d- Les résultats précédents précisent-ils le type de réaction ? La réponse devra être justifiée. Vous donnerez un classement de la réactivité suivant la classe de l'halogénure.
 - e- Donner le mécanisme de la réaction la plus rapide.

IV- Caractéristiques stéréochimiques.

Soit le composé I suivant :



- 1- Nommer ce composé. Préciser la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétrique(s). Combien de stéréoisomères de configuration possède ce composé ?
- 2- Représenter les deux conformations les plus stables en perspectives et en Newman selon les axes C1-C6 et C3-C4.
- 3- On fait réagir I avec le méthanol. On obtient alors le mélange équimolaire de deux composés J₁ et J₂, de formule brute : C₁₁H₂₂O.
 - a- Représenter ces composés.
 - b- Discuter du pouvoir rotatoire du mélange.
- 4- On fait réagir cette fois I avec de la soude. Plusieurs réactions sont en compétition ; elles conduisent aux produits K et L de formule respective : C₉H₁₆ et C₉H₁₈O. Discuter des réactions en jeu et des produits obtenus.
- 5- M est le produit obtenu en substituant à I le groupe éthyle par le groupe tertio-butyle. N est l'isomère de M où le brome et le groupement tertio-butyle sont en position syn.
 - a- Représenter N et M.
 - b- Expliquer pourquoi M réagit environ 500 fois plus vite avec l'ion tertio-butanolate (CH₃)₂CO⁻ que l'isomère N pour une réaction de type E₂.

Données :

- Numéro atomique : $Z(\text{F}) = 9$; $Z(\text{Cl}) = 17$; $Z(\text{Br}) = 35$; $Z(\text{I}) = 53$.
- Modèle de Slater :

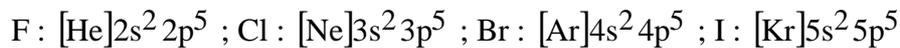
| groupe de l'électron étudié | Contribution des autres électrons | | | | | | niveaux supérieurs |
|-----------------------------|-----------------------------------|-------------|------------------------------|--------|------|------|--------------------|
| | niveaux n-2, n-3 | niveaux n-1 | autres électrons de niveau n | | | | |
| | | | 1s | s et p | d | f | |
| 1s | - | - | 0,30 | | | | 0 |
| s et p | 1,00 | 0,85 | | 0,35 | 0 | 0 | 0 |
| d | 1,00 | 1,00 | | 1,00 | 0,35 | 0 | 0 |
| f | 1,00 | 1,00 | | 1,00 | 1,00 | 0,35 | 0 |

| | | | | | |
|--|---|---|---|-----|-----|
| n : nombre quantique principal | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| n* : nombre quantique principal apparent | 1 | 2 | 3 | 3,7 | 4,0 |

- rayon de Bohr : $a_0 = 53 \text{ pm}$.
- Constante d'Avogadro : $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Correction :
I- L'élément

- 1- Le fluor, F, le chlore, Cl, le brome, Br, l'iode, I, et l'astate, As, appartiennent à la famille des halogènes.
- 2- Les halogènes sont dans la 7^{ième} ou 17^{ième} colonne (avant dernière) de la classification périodique.
- 3- Les halogènes sont, de manière générale, de configuration électronique :



Les règles de construction à respecter pour déterminer ces configurations sont :

- la **règle de Klechkowsky** ou remplissage des O.A. par ordre croissant d'énergie (selon n+l croissant et à même valeur de n+l, selon n croissant) ;
 - la **règle d'exclusion de Pauli** (2 électrons sont décrits par 4 nombres quantiques, n, l, m et m_s, dont au moins 1 diffère par sa valeur, soit au plus 2 électrons par O.A.) ;
 - la **règle de Hund**, la configuration électronique la plus stable étant celle à spin maximale.
- 4- Les rayons ioniques peuvent être calculés à partir du rayon de l'orbitale atomique, $\rho_{O.A.}$, la plus haute occupée, défini au maximum de densité de probabilité radiale et d'expression :

$$r_{ionique} \approx \rho_{O.A.} = \frac{n^2}{Z_{eff}} \cdot a_0 \quad \text{avec } Z_{eff} \text{ charge effectivement perçue par les électrons de valence}$$

On calcule les charges effectives perçues par les électrons ns np de chacun des ions de configuration électronique :



$$Z_{eff}(2s,2p) = 9 - (2 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 4,85 ;$$

$$r_{ionique}(F^-) \approx \rho_{O.A.}(2s2p) = \frac{2^2}{Z_{eff}(2s2p)} \cdot a_0 ;$$

$$r_{ionique}(F^-) \approx \frac{2^2}{4,85} \times 53 = 43 \text{ pm}$$



$$Z_{\text{eff}}(3s,3p) = 17 - (2 \times 1 + 8 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 5,75$$

$$r_{\text{ionique}}(\text{Cl}^-) \approx \rho_{\text{O.A.}}(3s3p) = \frac{3^2}{Z_{\text{eff}}(3s3p)} \cdot a_0 ;$$

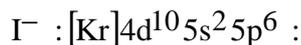
$$r_{\text{ionique}}(\text{Cl}^-) \approx \frac{3^2}{5,75} \times 53 = 83 \text{ pm}$$



$$Z_{\text{eff}}(4s,4p) = 35 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 8 \times 0,85 + 10 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 7,25$$

$$r_{\text{ionique}}(\text{Br}^-) \approx \rho_{\text{O.A.}}(4s4p) = \frac{3,7^2}{Z_{\text{eff}}(4s4p)} \cdot a_0 ;$$

$$r_{\text{ionique}}(\text{Br}^-) \approx \frac{3,7^2}{7,25} \times 53 = 100 \text{ pm}$$



$$Z_{\text{eff}}(5s,5p) = 53 - (2 \times 1 + 8 \times 1 + 18 \times 1 + 10 \times 0,85 + 8 \times 0,85 + 7 \times 0,35) = 7,25$$

$$r_{\text{ionique}}(\text{I}^-) \approx \rho_{\text{O.A.}}(5s5p) = \frac{4^2}{Z_{\text{eff}}(5s5p)} \cdot a_0 ;$$

$$r_{\text{ionique}}(\text{I}^-) \approx \frac{4^2}{7,25} \times 53 = 117 \text{ pm}$$

$$\text{On montre donc : } r_{\text{ionique}}(\text{F}^-) \leq r_{\text{ionique}}(\text{Cl}^-) \leq r_{\text{ionique}}(\text{Br}^-) \leq r_{\text{ionique}}(\text{I}^-)$$

5- Expérimentalement, on a bien : $r_{\text{ionique}}^{\text{exp}}(\text{Br}^-) \leq r_{\text{ionique}}^{\text{exp}}(\text{I}^-)$

Cependant, les valeurs expérimentales sont très éloignées de ces valeurs théoriques, le modèle de Slater ne donnant que des valeurs très approximatives. Il permet néanmoins d'interpréter correctement l'évolution observées dans la classification périodique des principales grandeurs physiques telles que :

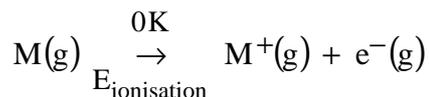
- l'énergie d'ionisation ; l'affinité électronique ; l'électronégativité ;
- le rayon atomique ou ionique ; la polarisabilité...

- 6- La polarisabilité notée α mesure l'aptitude des électrons de valence à se déplacer dans un champ électrique externe, \vec{E}_{ext} . On mesure alors un moment dipolaire induit, \vec{P}_{induit} :

$$\vec{P}_{\text{induit}} = \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{\text{ext}}$$

La polarisabilité α dépend de la taille de l'atome ou de la charge de l'anion. Plus les électrons de valence sont éloignés du noyau, moins ils « subissent » son influence attractive et peuvent donc se déplacer plus facilement dans un champ électrique externe, d'où la polarisabilité d'autant plus grande que l'atome est volumineux. Lorsque la charge de l'anion est grande, le nombre d'électrons est important, d'où une polarisabilité élevée.

- 7- L'énergie d'ionisation est l'énergie minimale à fournir à un atome dans son état fondamental et à l'état gazeux pour lui arracher un électron à 0K :



Cette énergie est donc égale à la différence d'énergie électronique du cation et de l'atome M chacun de leur état fondamental. L'énergie électronique des électrons de valence du cation et de l'atome M étant identique, cet écart énergétique est égal à celui des électrons de valence. Or la charge effectivement perçue par un électron de valence du cation et de l'atome M ne diffère que par la valeur de la constante d'écran d'un électron (en moins dans le cation M^+ soit une constante d'écran de 0,35 ou 0,3 pour 1 électron 1s) :

$$E_{\text{ionisation}} = E_{\text{électronique}}(\text{M}^+) - E_{\text{électronique}}(\text{M})$$

$$E_{\text{ionisation}} \approx -\epsilon(\text{O.A. occupée par l'électron de valence}) = 13,6 \times \left(\frac{Z_{\text{eff}}}{n^*} \right)^2$$

Dans une colonne, la charge effective est à peu près constante, mais le nombre quantique corrigé, n^* , augmente. D'où l'interprétation de la diminution de l'énergie d'ionisation observée pour les éléments d'une colonne (du haut vers le bas) dans la classification périodique.

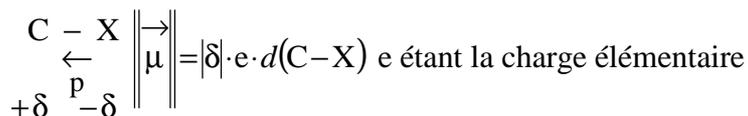
II- Comparaison des propriétés des composés halogénés

1- On constate expérimentalement que la liaison C-X augmente du fluor à l'iode. On interprète cette évolution par l'augmentation de la taille de l'atome de haut en bas de la famille des halogènes. L'évolution de la taille des éléments d'une colonne peut s'interpréter à partir de l'expression du rayon d'une orbitale atomique (cf question 4).

2- Lorsque 2 charges électriques δ égales en valeur absolue et de signe contraire sont distantes de d , on définit le moment dipolaire, $\vec{\mu}$, vecteur orienté de la charge négative vers la charge

positive et de norme : $\left\| \vec{\mu} \right\| = |\delta| \cdot d$

La liaison C-X est polaire en raison de la distance $d(\text{C-X})$ non nulle et de la différence d'électronégativité entre le carbone C et l'halogène X, l'halogène étant plus électronégatif :



La distance C-X augmente du fluor à l'iode (cf question précédente) alors que l'électronégativité diminue du fluor à l'iode, le fluor étant l'élément le plus électronégatif de la classification périodique. D'où un effet antagoniste pour le fluor et un moment dipolaire élevé non pas pour la liaison C-F mais C-Cl, puis une diminution de celui-ci du chlore à l'iode en raison de la forte diminution de l'électronégativité de ces halogènes.

3- On observe une très faible température d'ébullition pour le méthane (composé gazeux à température ambiante) et une augmentation de cette température du fluorométhane (gazeux à température ambiante) à l'iodométhane (liquide à température ambiante).

L'interprétation de l'évolution de la température d'ébullition se fait à partir de l'analyse des interactions électrostatiques intermoléculaires. En effet, cette température d'ébullition caractérise le changement d'état liquide-vapeur (vaporisation) et est une indication de la nature et de l'importance des forces attractives intermoléculaires existant à l'état liquide (état condensé de la matière, d'où existant de forces attractives intermoléculaires). Il existe différentes forces attractives intermoléculaires :

- d'origine purement électrostatiques, les *forces de Van der Waals* :

- forces de Keesom entre moments dipolaires permanents et moments dipolaires permanents (pour les moléculaires polaires), proportionnelles au carré de la norme du moment dipolaire de la molécule mais inversement proportionnelles à la température ;
 - forces de Debye entre moments dipolaires permanents (molécules polaires) et moments dipolaires induits (molécules polarisables) proportionnelles au carré de la norme du moment dipolaire et à la polarisabilité mais inversement proportionnelles à la température ;
 - forces de London entre moments dipolaires induits et moments dipolaires induits (pour des molécules polarisables) proportionnelles au carré de la polarisabilité.
- spécifiques : par liaison hydrogène intermoléculaire.

Dans le cas présent, il n'y a pas de liaison hydrogène intermoléculaire puisque il n'y a pas d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif (les atomes d'hydrogène étant liés dans ces différents composé à un carbone dont l'électronégativité est très voisine de celle de l'hydrogène).

Le méthane est apolaire. Il n'y a que très peu d'interactions intermoléculaires entre les molécules de méthane d'où un composé fortement volatil, donc une température d'ébullition très basse (aucune « difficulté » à passer d'un état liquide où les interactions intermoléculaires attractives sont très faibles à un état gazeux où ces mêmes interactions sont négligeables).

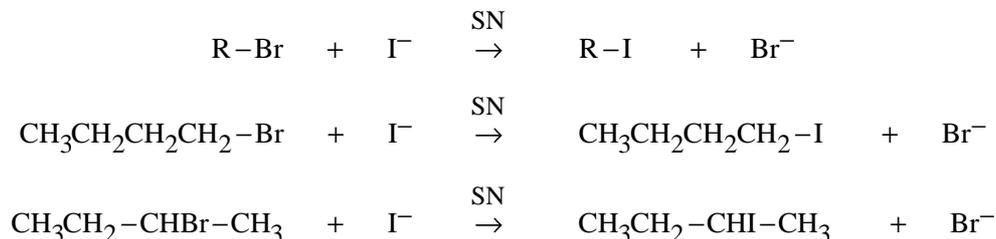
Les dérivés halogénés du méthane sont des molécules polaires (cf question précédente) et polarisables. La polarité de ces composés est du même ordre de grandeur, d'où l'existence de force attractive intermoléculaire de Keesom. Par contre, ces dérivés sont d'autant plus polarisables que l'halogène l'est, d'où l'existence de forces attractives de Debye et Keesom. La liaison C-X est de plus en plus polarisable du fluor à l'iode (la taille de l'halogène augmentant), les forces attractives de Debye et London augmentent donc du fluorométhane à l'iodométhane. Ceci explique donc l'augmentation de la température d'ébullition (difficulté croissante à passer d'un état liquide où les molécules « s'attirent » d'autant plus qu'elles sont polarisables à l'état gazeux).

III- Réactivité des composés halogénés

1- A propos de l'expérience (a)

- a- Il s'agit de réaction de substitution nucléophile, l'électrophile étant le bromure d'alkyle (électrophile par le carbone lié au brome en raison de la différence d'électronégativité), le

nucléophile (ou base de Lewis) étant l'ion iodure I^- et le nucléofuge (groupe partant sous l'effet du nucléophile) étant l'ion bromure Br^- . On en déduit l'équation-bilan générale :



- b-** Voir question précédente.
- c-** Le nucléophile est d'autant plus fort qu'il est chargé (la charge augmentant le caractère basique mais ici, les ions halogénures sont des bases indifférentes car très stables) et polarisable (plus le nucléophile peut se déformer, mieux il « approche » le carbone tétraédrique lié au nucléofuge). L'ion iodure est donc meilleur nucléophile que l'ion bromure, d'où une transformation possible du bromure d'alkyle en iodure d'alkyle.
- d-** L'acétone ou propanone est un solvant aprotique (pas d'hydrogène lié à un atome plus électronégatif, donc pas de liaison hydrogène possible) et polaire en raison de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'oxygène et l'existence de formes mésomères moins probables mais faisant apparaître des charges :



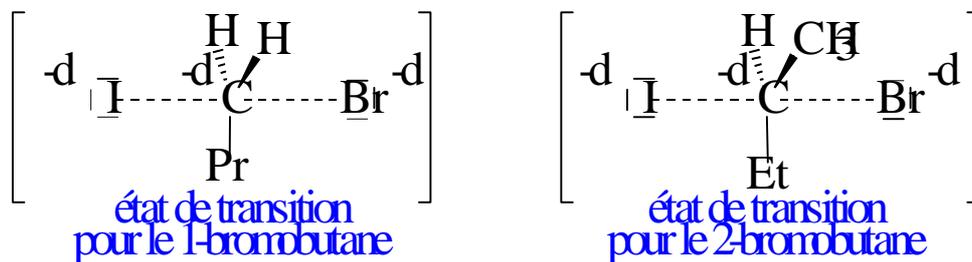
Polarité de la propanone

C'est un solvant qui permet une solvatisation correcte de composés ioniques (iodure de sodium, Na^+, I^-) tout en laissant « libre » l'anion car n'engageant pas de liaison H avec celui-ci. Il n'affecte donc pas la force du nucléophile.

- e-** On peut raisonnablement penser qu'il s'agit d'une substitution nucléophile bimoléculaire, SN_2 , pour les diverses raisons suivantes :
- solvant, polaire et aprotique, ne favorisant pas l'apparition de carbocation et d'ion bromure, ce dernier n'étant que faiblement solvaté (pas de liaison H) ;
 - classe de l'halogénure d'alkyle (primaire et secondaire), les carbocations correspondants (de classe primaire et secondaire) étant très peu stables donc difficilement formés (soit une énergie d'activation élevée, d'où une vitesse de formation très lente) ;

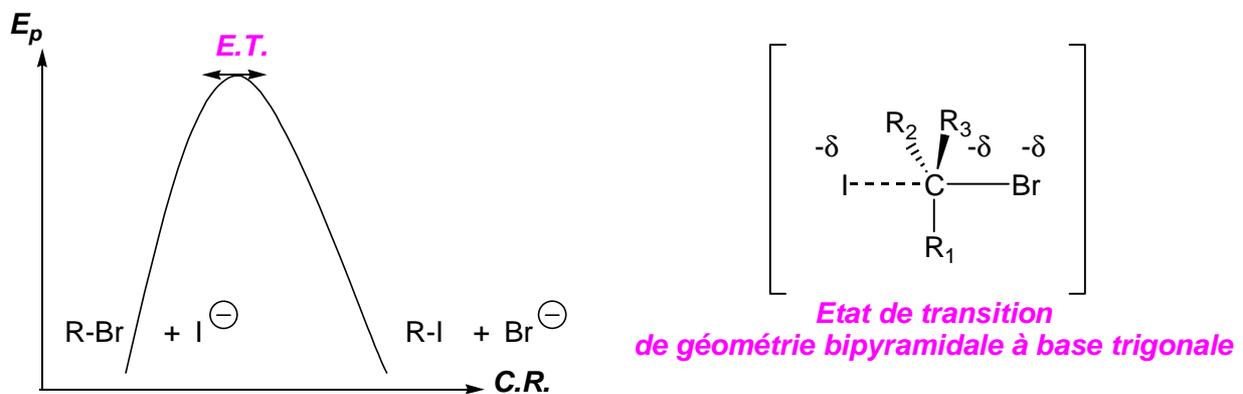
- une vitesse de réaction d'autant plus importante que l'halogénure d'alkyle est de classe primaire, soit très peu encombré

Il s'agit donc d'une réaction de type SN2, mécanisme concerté, notamment pour l'halogénure d'alkyle de classe primaire dont le carbocation correspondant est très peu stable (pas d'intermédiaires de réactions contrairement à la SN1 où il y a formation du carbocation) pas passage par un état de transition (maximum en énergie potentiel, donc état « fictif ») où l'attaque du nucléophile, I^- , se fait en anti (dans le même plan avec un angle de 180°) de la liaison C-Br qui se rompt :



Etat de transition de la SN2

Il s'agit d'un mécanisme concerté, se faisant sans intermédiaire de réaction dont le profil énergétique est le suivant (énergie potentiel – coordonnées de réaction, soit l'ensemble des paramètres qui influent sur l'énergie potentielle) :

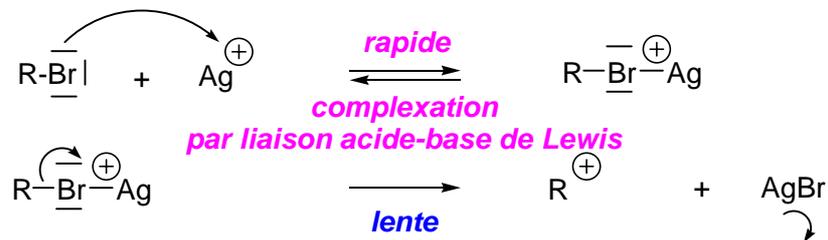


Profil énergétique de la SN2

- f- La réactivité des halogénures d'alkyles pour une réaction de substitution nucléophile est liée à leur classe et donc à l'encombrement stérique. Plus celui-ci est faible (cas des halogénures d'alkyles primaires), plus le nucléophile « approche » facilement le carbone électrophile, d'où une vitesse de réaction élevée. Les halogénures d'alkyle de classe primaire sont donc les plus réactifs lors d'une réaction suivant un mécanisme SN2.

2- A propos de l'expérience (b)

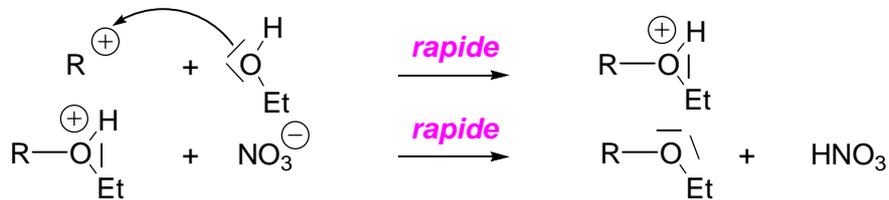
- a-** *A priori*, l'ion nitrate NO_3^- et l'éthanol sont potentiellement 2 nucléophiles. L'ion nitrate est stabilisé par mésomérie, donc très peu réactif. L'éthanol, de charge nulle et donc moyennement nucléophile, est cependant en très large excès car utilisé en tant que solvant. L'éthanol est donc le nucléophile et le solvant de cette réaction.
- b-** Le solvant, l'éthanol, est polaire et protique. Il favorise la rupture hétérolytique de la liaison C-Br et donc l'apparition de carbocation (solvaté par le solvant polaire, interactions ion-dipole, et donc stabilisé par solvation) et l'ion bromure (solvaté le solvant polaire, interactions ion-dipole et protique par liaison hydrogène et donc stabilisé par solvation).
- c-** Le nitrate d'argent et plus particulièrement les sels d'argent, Ag^+ , acide de Lewis, sert à favoriser la formation du carbocation par précipitation de bromure d'argent, très bon nucléofuge neutre. En effet, les sels d'argent, Ag^+ , se complexent au bromure d'alkyle, liaison de type acide-base de Lewis et rupture hétérolytique de la liaison C-Br avec formation du carbocation et du nucléofuge, le bromure d'argent AgBr :


Activation de la rupture de la liaison C-Br par les sels d'argent

- d-** Il s'agit cette fois d'une réaction de substitution nucléophile unimoléculaire, de type $\text{S}_\text{N}1$. En effet :
- le solvant, mélange eau-propanone, est polaire et protique (l'eau étant polaire et protique, possibilité d'engager des liaisons H et la propanone étant polaire) et favorise la formation du carbocation ;
 - les sels d'argent « aide » à la rupture de la liaison C-Br, le nucléofuge, AgBr, est neutre et précipite ;
 - la réaction est rapide avec le 2-méthyl-2-bromopropane, ce composé formant un carbocation tertiaire, relativement stable et donc nécessitant une énergie d'activation faible (d'où d'après la loi d'Arrhénius, une constante de vitesse et une vitesse de réaction élevées). L'halogénure

d'alkyle le plus réactif selon une réaction de type S_N1 est donc de classe la plus élevée, conduisant au carbocation le plus substitué, donc le plus stable.

e- Le mécanisme est le suivant à l'issue de la formation du carbocation :

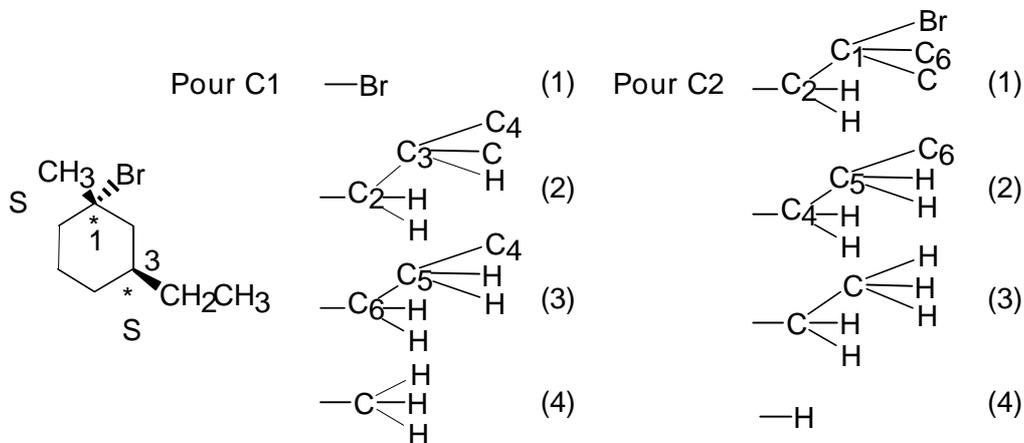


Formation d'un éther-oxyde

IV- Caractéristiques stéréochimiques

1- Il s'agit du 1-bromo-3-éthyl-1-méthylcyclohexane. Ce composé présente 2 centres asymétriques, les atomes C1 et C3, pas de plan de symétrie, d'où 2^2 stéréoisomères de configuration.

On classe par ordre décroissant les substituants de chacun des centres asymétriques selon les règles de Cahn Ingold et Prelog, basées sur les numéros atomiques de l'atome directement relié au centre asymétrique :

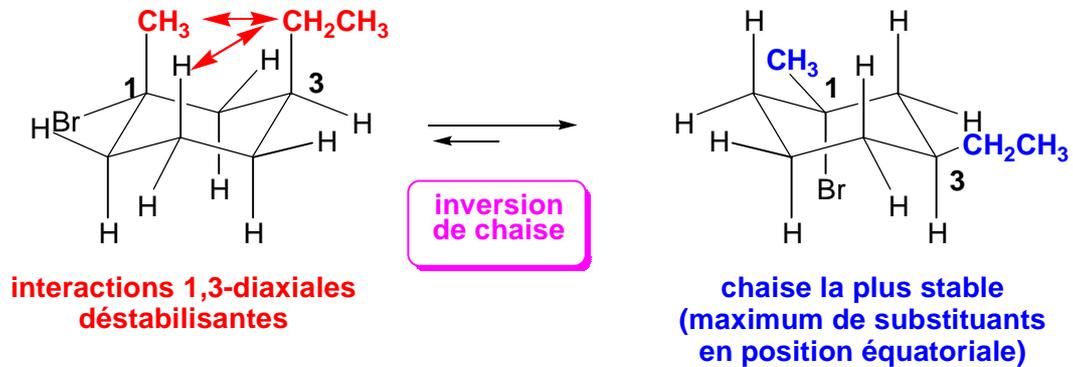


Configuration et classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold et Prelog

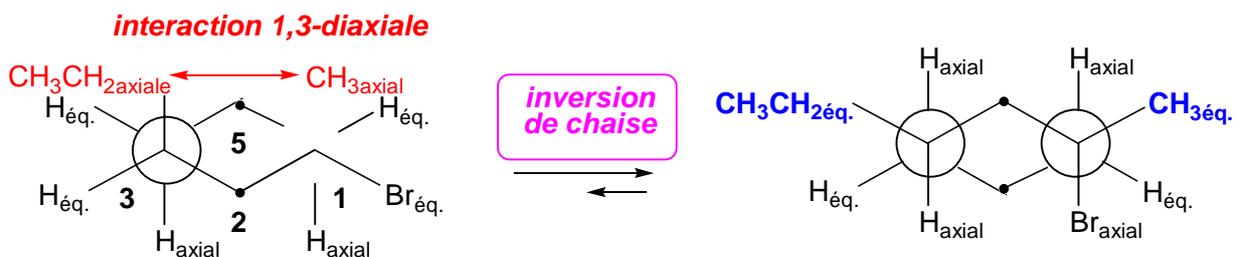
En regardant la liaison dans le sens centre asymétrique -> substituant le plus faible, l'ordre décroissant de priorité des substituants nous permet de déterminer le type de configuration, soit *R* pour rectus ou *S* pour sinister si cet ordre tourne respectivement vers la droite ou la gauche. On en déduit que les atomes de carbone C1 et C3 sont de configuration *S*, soit sinister.

Il s'agit donc du (1*S*, 3*S*)-1-bromo-3-éthyl-1-méthylcyclohexane.

- 2- Les conformations les plus stables d'un dérivé du cyclohexane sont de type chaise, les liaisons C-C étant toutes en conformation décalée gauche. En représentations de Newman et en perspective, on a :



Représentation en perspective

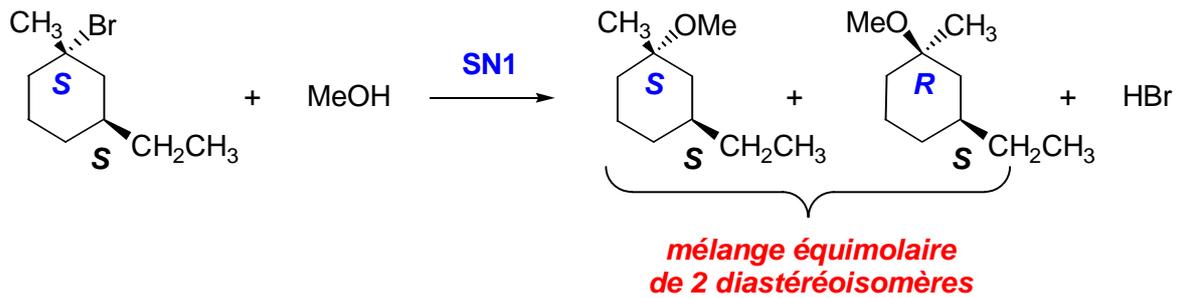


Représentation en Newman

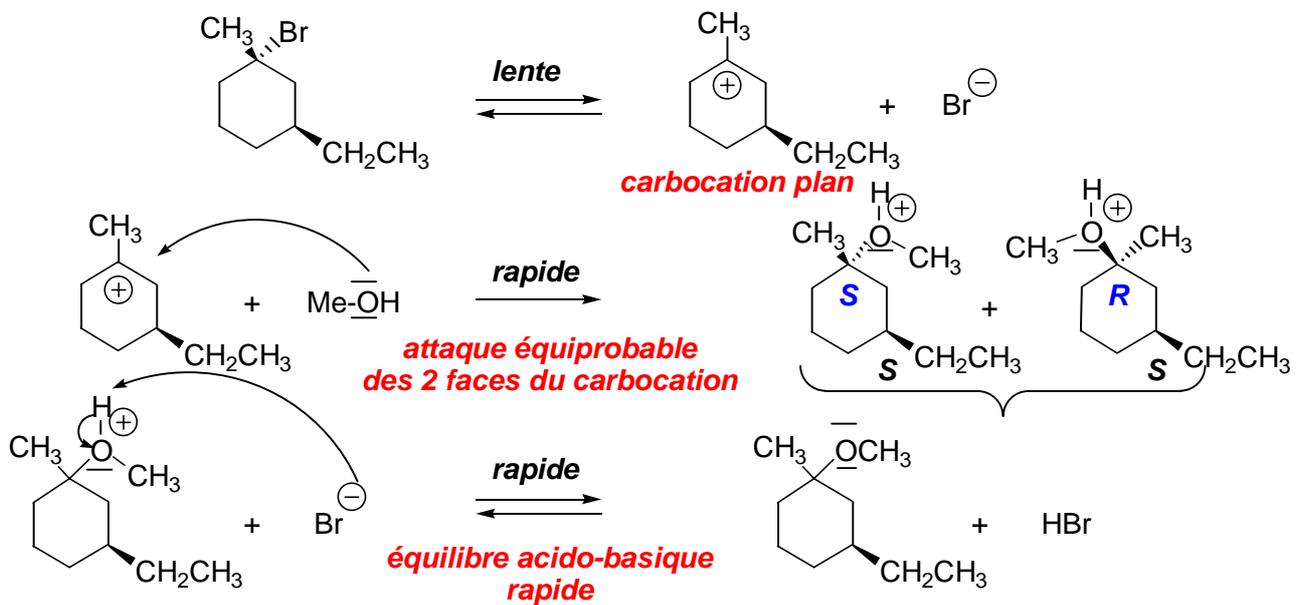
Lors de l'inversion de chaise, les substituants en position axiale passent en position équatoriale et vice-versa. Il s'agit d'un équilibre entre conformères (passage d'un conformère chaise à un autre conformère chaise par rotation autour de liaison simple C-C sous l'effet de l'agitation thermique).

- 3a- On obtient par substitution nucléophile de type S_N1 . En effet, le bromure d'alkyle est de classe tertiaire, le carbocation formé est donc relativement stable. L'attaque des 2 faces du carbocation se fait de manière équiprobable, le centre asymétrique C3 étant éloigné de C1 et ne permettant pas de différencier les 2 faces du carbocation. D'autre part, si la réaction suit un mécanisme de type S_N2 , elle serait énantiosélective et un seul stéréoisomère de configuration serait formé, ce qui n'est pas le cas.

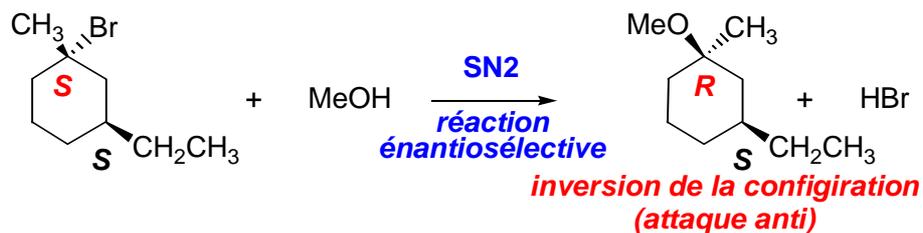
On obtient donc ici un mélange équimolaire de 2 diastéréoisomères (puisque J_1 et J_2 ne diffère que par un des 2 centres asymétriques) :



Formation de 2 diastéréoisomères selon une SN1 : réaction non stéréosélective



Mécanisme de type SN1



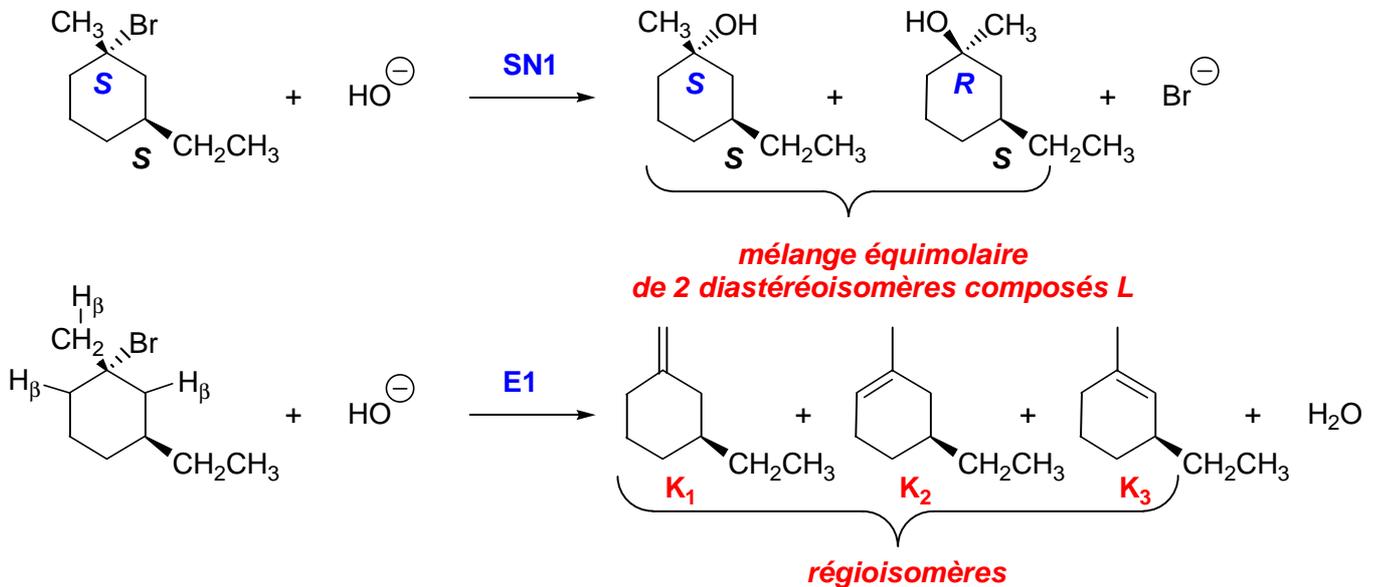
SN2 en présence de méthanol : réaction énantiosélective

3b- Deux diastéréoisomères ayant des propriétés physiques différentes, il est *a priori* impossible de prévoir la valeur du pouvoir rotatoire qui peut être non nul dans le cas présent car 2 diastéréoisomères peuvent avoir des pouvoirs rotatoires spécifiques différents mais en aucun

égaux et de valeur opposée. Seul un mélange équimolaire de 2 énantiomères (mélange racémique) présente un pouvoir rotatoire nul.

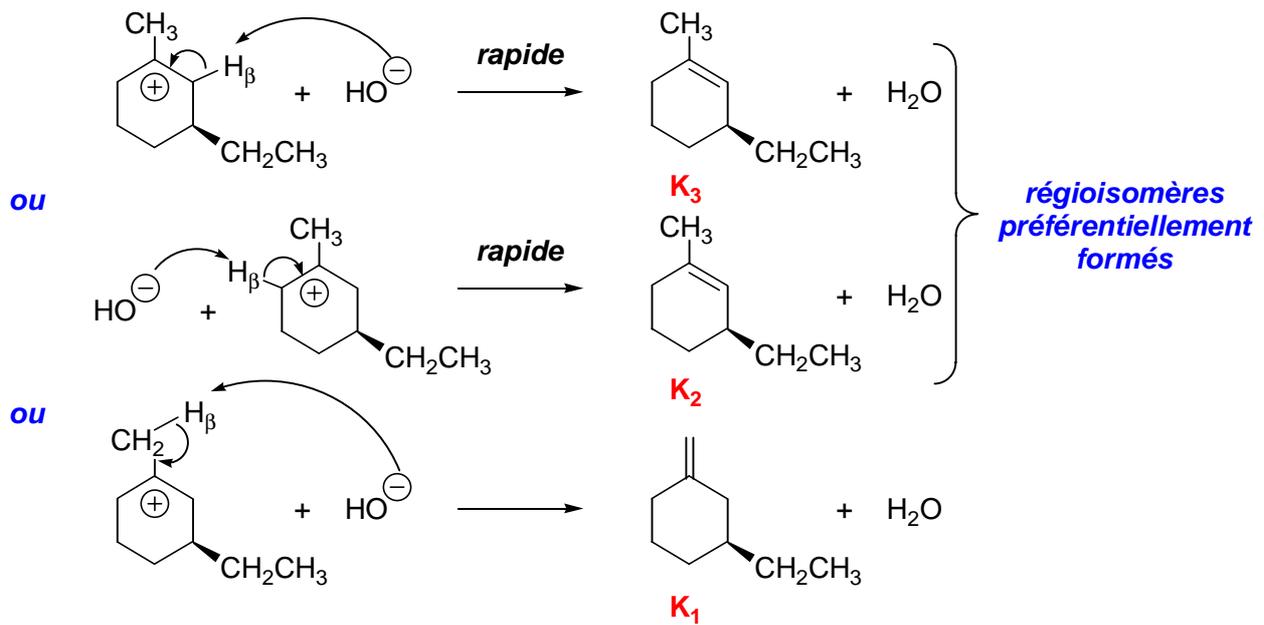
- 4- L'ion hydroxyde est nucléophile (il y a formation selon un mécanisme S_N1 de 2 alcools diastéréoisomères **L1** et **L2**) mais également basique (il y a formation selon un mécanisme $E1$ de 3 régioisomères, **K1**, **K2** et **K3**) contrairement au méthanol seulement nucléophile (base indifférente).

Il y a donc possibilité d'observer une réaction de substitution nucléophile de type S_N1 en compétition avec une réaction d'élimination de type $E1$ (favorisée à chaud et par raison d'encombrement stérique). Les produits obtenus sont donc :



Formation des composés **K** et **L**

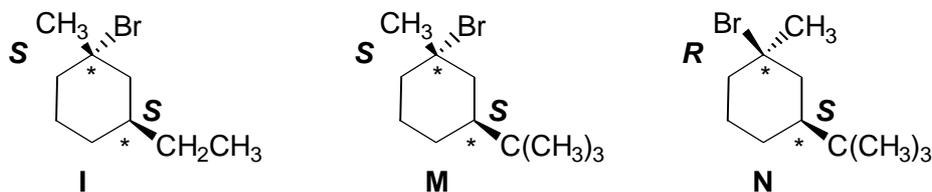
Le mécanisme de l'élimination $E1$ est le suivant à partir du carbocation formé selon une étape inversable lente :



Mécanisme de la réaction d'élimination E1

On rappelle que la réaction d'élimination, de manière générale (quelque soit le type, E1 ou E2) est régiosélective. Il y a formation de l'alcène le plus substitué, et de manière générale l'alcène le plus stable, car les réactions s'effectue sous contrôle thermodynamique (obtention préférentielle des composés thermodynamiquement les plus stables). On obtient donc préférentiellement **K2** et **K3** (alcènes où la double C=C est trisubstituée) par rapport à **K1** (alcène où la double liaison est monosubstituée).

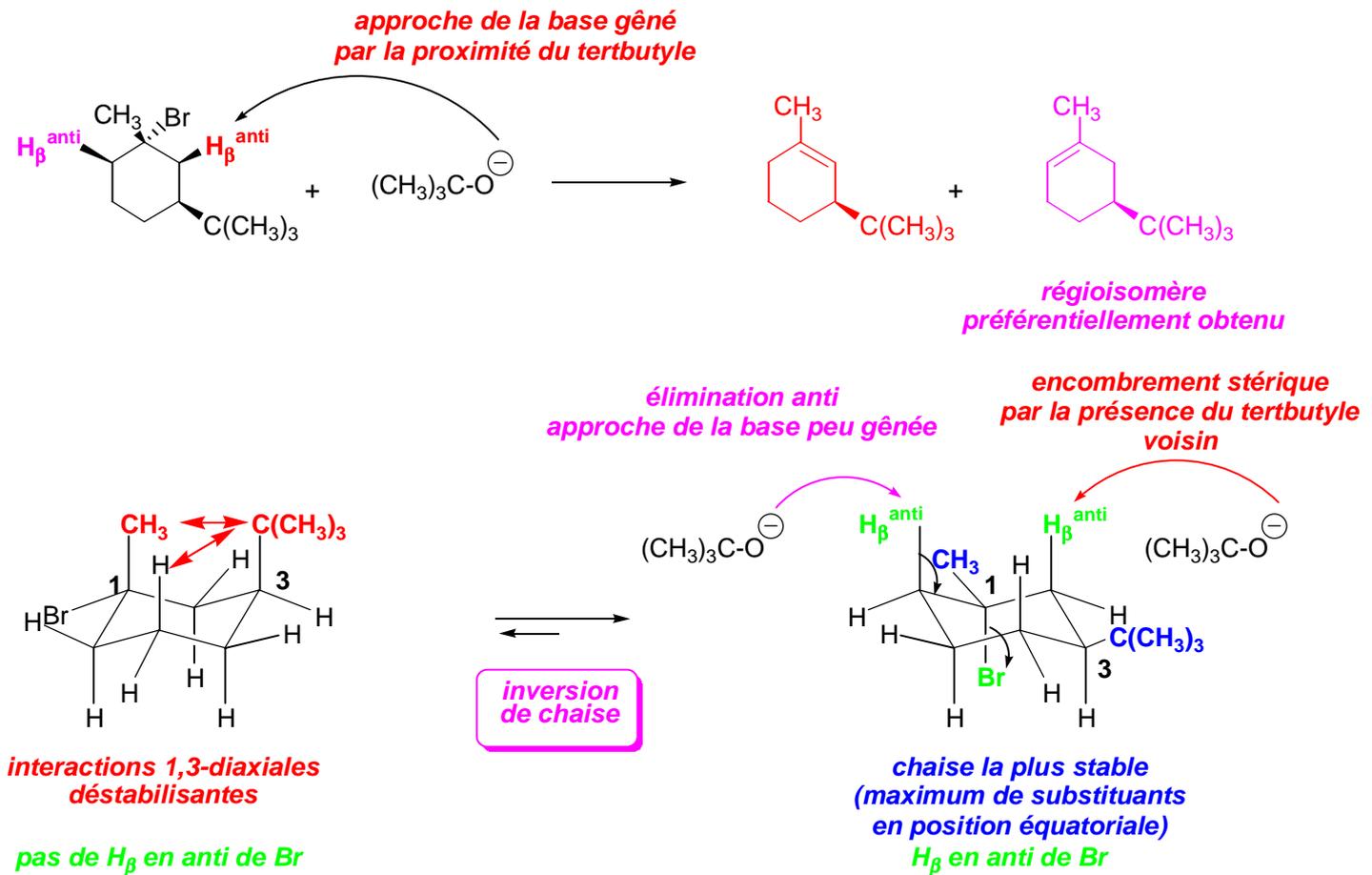
5a- On représente les deux composés **N** et **M** :



Composés M et N

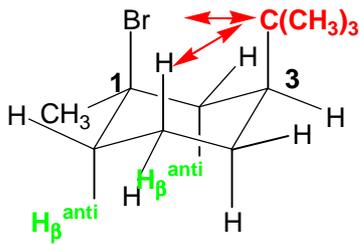
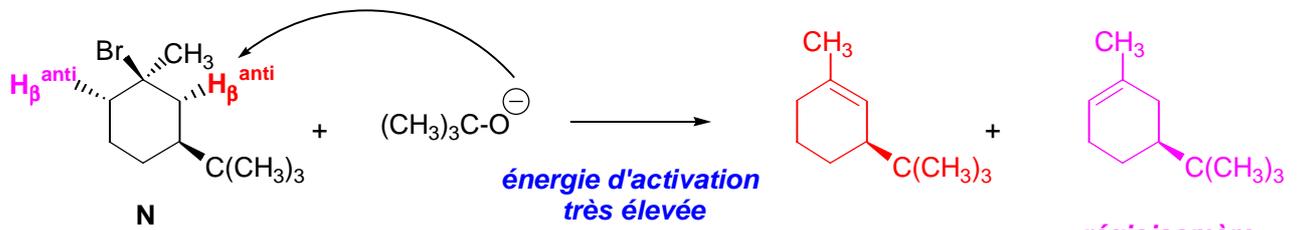
5b- Pour une réaction d'élimination de type E2, réaction diastéréosélective et diastéréospécifique, les liaisons C-H_β et C-Br devant être dans une conformation antipériplanaire. M réagit alors plus rapidement que N, car pour ce dernier composé, le brome et le groupe tertbutyle doivent tout 2 se trouver en position axiale, ce qui déstabilise fortement la conformation (le tertbutyle ayant

une très grande préférence pour la position équatoriale car très volumineux) et donc augmente considérablement l'énergie d'activation de la réaction (d'où une vitesse de réaction très faible et plus faible que celle du composé M) :

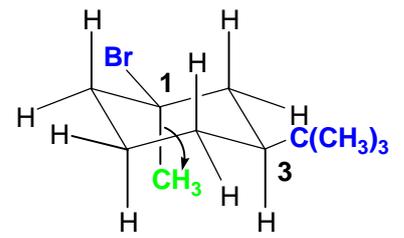
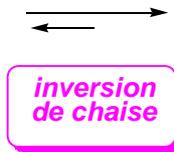


*Obtention des composés d'élimination à partir de N selon
une réaction d'élimination bimoléculaire E2*

*approche de la base gênée
par la proximité du tertbutyle*



*présence de H_β en anti de Br
mais conformation haute en énergie,
le tertbutyle étant en position axiale*



*pas de H_β en anti de Br
sur la conformation la plus stable*

*Obtention des composés d'élimination à partir de N
selon une réaction d'élimination bimoléculaire E2*