

Stéréochimie, interactions; substitution et élimination

Plan

- I Stéréochimie
 - _ Notion d'isomérisation
 - _ Stéréo-isomérisation
 - _ Configuration absolue d'un carbone asymétrique
 - _ Isomérisation géométriques et configurations relatives

Plan

- II Interactions
 - _ électrostatiques
 - _ hydrogènes
 - _ van der Waals

Plan

- III Substitution nucléophile

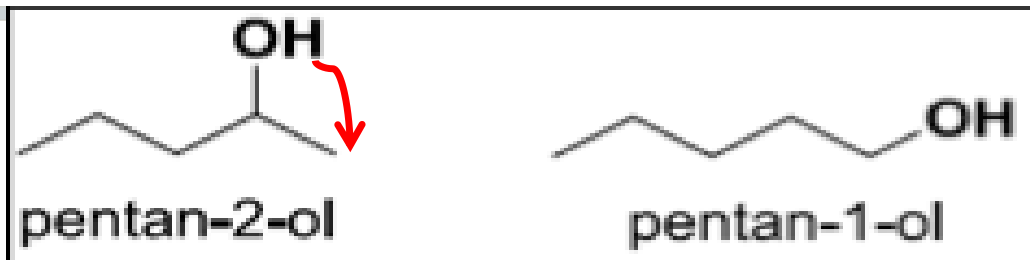
- _ Définitions

- _ SN1 et SN2

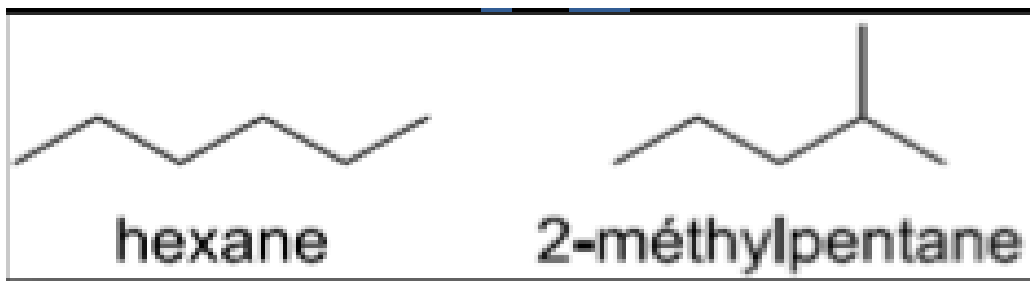
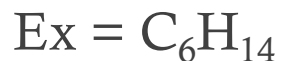
- IV Eliminations E1 et E2

Isomérisie de constitution

- De position



- De chaîne

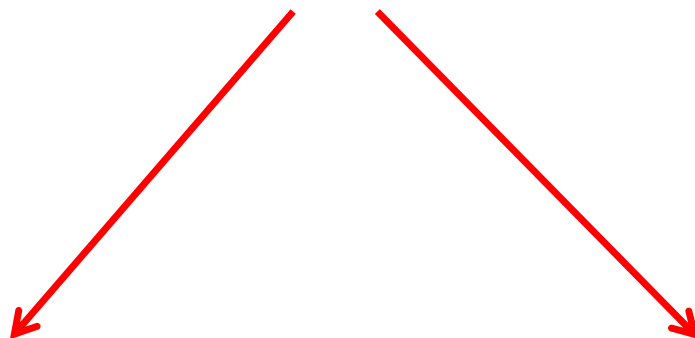


- De fonction



Stéréo-isomérisie

- Môme formule développée
- Position dans l'espace différente



Conformation

= **rotation** autour d'une liaison simple

Configuration

= **rupture** de liaison obligatoire

De conformation

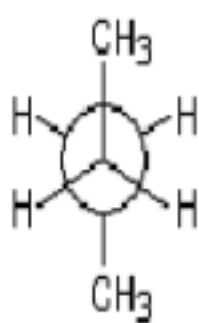
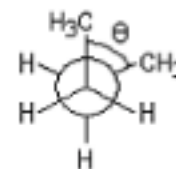
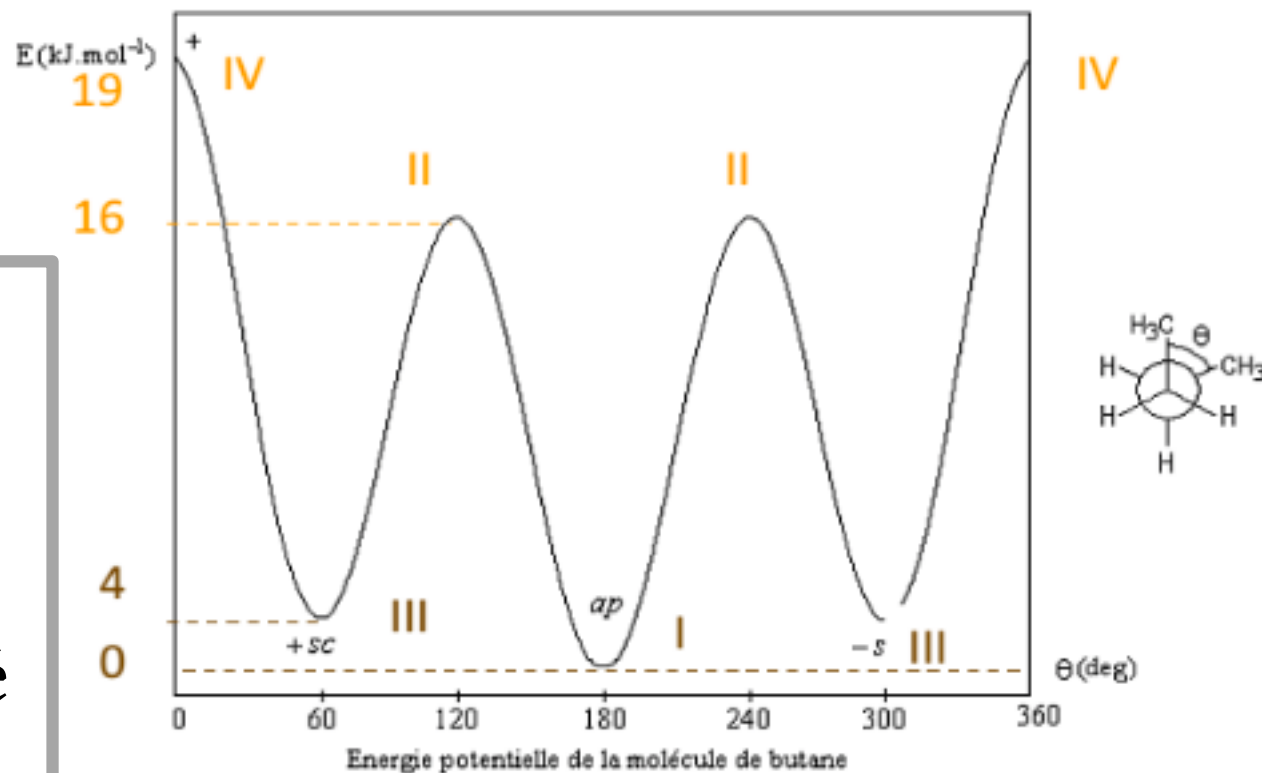
- Conformère **stable** = conformère de **basse** énergie
= le plus **représenté**

I = ANTI

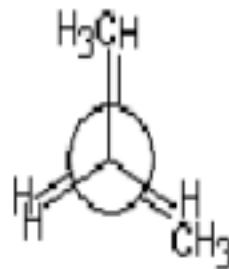
II = Eclipsé

III = Décalé
gauche

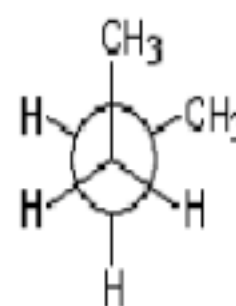
IV = Syn



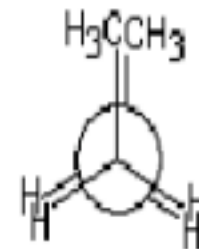
I



II



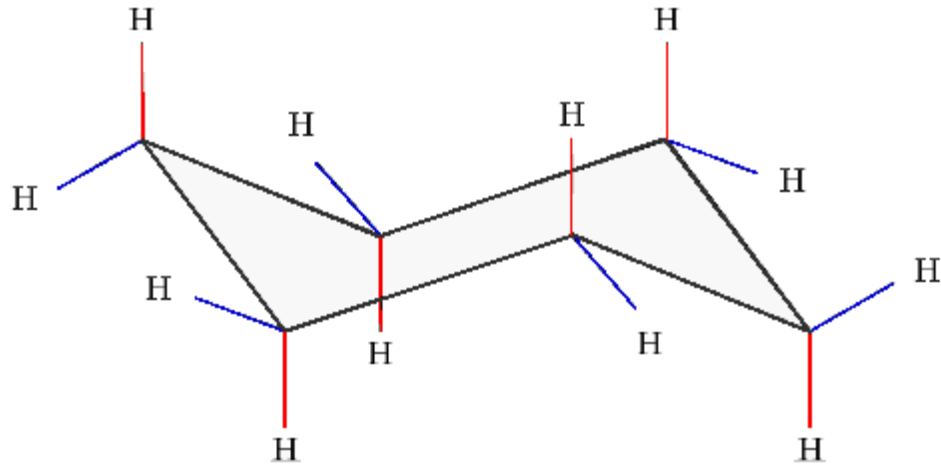
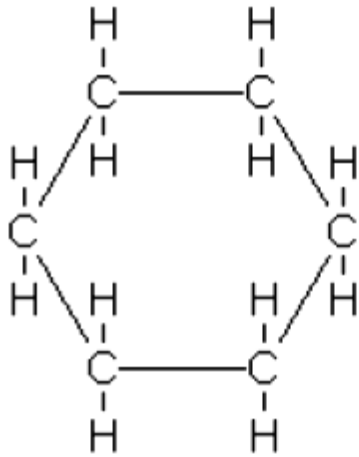
III



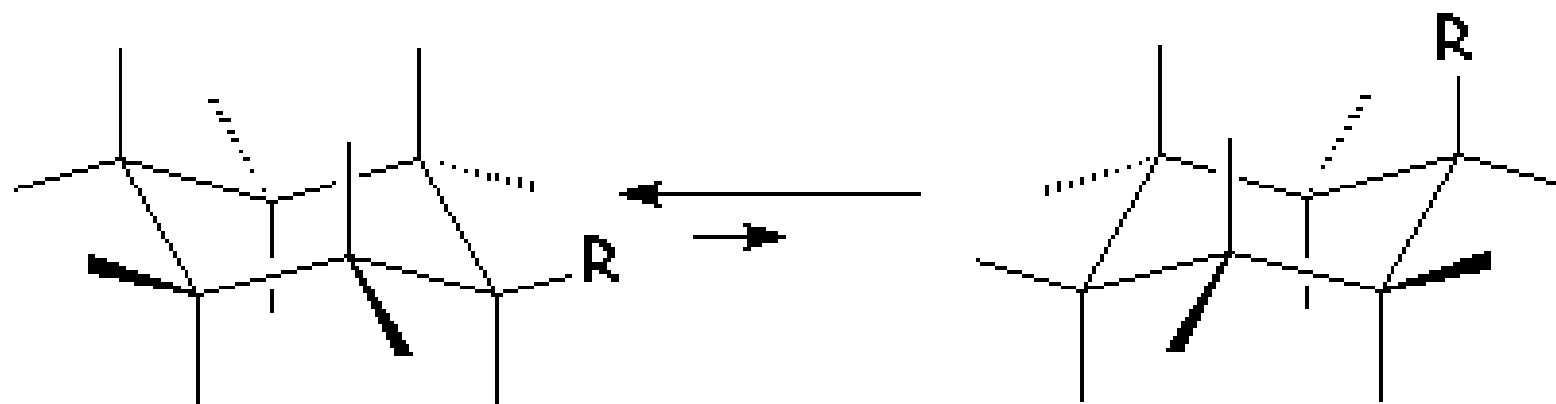
IV

Cas du cyclohexane

- Configuration chaise



Cyclohexane substitué



Equatoriale

= dans le plan moyen

Axiale

= perpendiculaire au
plan moyen

Configuration

- Chiralité = molécule non-superposable à son image dans un miroir
= pas de centre / axe de symétrie
- Enantiomère = 2 molécules images l'une de l'autre
- Diastéréoisomère = le reste

- Mélange racémique = mélange de 2 énantiomères en proportion égale
- Carbone asymétrique C* = carbone sp³ avec 4 substituants différents

➔ Une molécule avec un C* sera
TOUJOURS chirale

- Une molécule avec plusieurs C* peut être achirale
- Ex = composé méso
= composé avec plusieurs C* et un centre / axe de symétrie

Plan du cours

- I Stéréochimie
 - _ Notion d'isomérie
 - _ Stéréo-isomérie
 - _ Configuration absolue d'un carbone asymétrique
 - _ Isoméries géométriques et configurations relatives

Configuration absolue ?

- Règle **CIP** = classement des substituant selon leur n° atomique Z
- **R** (= sens horaire) ou **S** (= sans anti-horaire)

Méthode

- 1) Observation du 1^{er} rang : numérotation des substituants de 1 (= Z le plus grand) à 4 (= Z le plus faible)
- 2) Si 2 substituants ont le même Z → observation du 2^{ème} rang pour ces deux subsistant seulement
- 3) Une liaison multiple est décomposée en liaison simple
- 4) Si au rang suivant on a plusieurs « chemins » : priorité au substituant le plus lourd

Exemples

- 1) Le 4 est en arrière: normal
- 2) Le 4 est en avant : on inverse
- 3) Le 4 est dans le plan : tourner le 4 dans en arrière

Plan du cours

- I Stéréochimie
 - _ Notion d'isomérie
 - _ Stéréo-isomérie
 - _ Configuration absolue d'un carbone asymétrique
 - _ Isoméries géométriques et configurations relatives

Isomérisie géométrique

- Z (= zusammen = ensemble)
- E (= entgegen = opposé)

Utilise la règle CIP

Configuration relative

- Cis
- Trans

Compare deux substituants d'une double liaisons (H non-compris)

II Interactions non-covalentes

- électrostatique
- hydrogène
- van der Waals

Plan

- III Substitution nucléophile

- _ Définitions

- _ SN1 et SN2

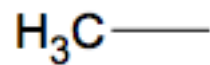
- IV Eliminations E1 et E2

Définitions

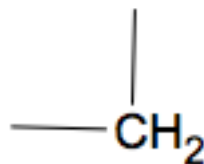
- Régiosélectif = isomère de **position** dans des proportions différentes
- Stéréosélectif = **stéréo-isomère** dans des proportions différentes
- Chimiosélectif = transformation d'une **fonction** précise de la molécule

Classe du carbone

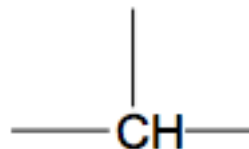
- Primaire



- Secondaire



- Tertiaire



Nucléofugacité

- BAS et à DROITE du tableau
- qualifie un groupe partant
- « Fuit le + »

Nucléofugacité

- Bon nucléofuges

I⁻ , Br⁻, H₂O⁺, bases faibles, ATP

- Mauvais nucléofuges : alcool (doivent être traités)

amine (doivent être traités)

bases forte

Nucléophilie

- Bon nucléophiles

I⁻, CN⁻, SH⁻, Br⁻

- Mauvais nucléophiles

NO₃⁻, CH₃COO⁻

Solvants

```
graph TD; Solvants --> Protique; Solvants --> Aprotique; Aprotique --> Polaire; Aprotique --> Apolaire;
```

Protique

= donneurs et accepteurs
de liaisons hydrogènes

Aprotique

Polaire

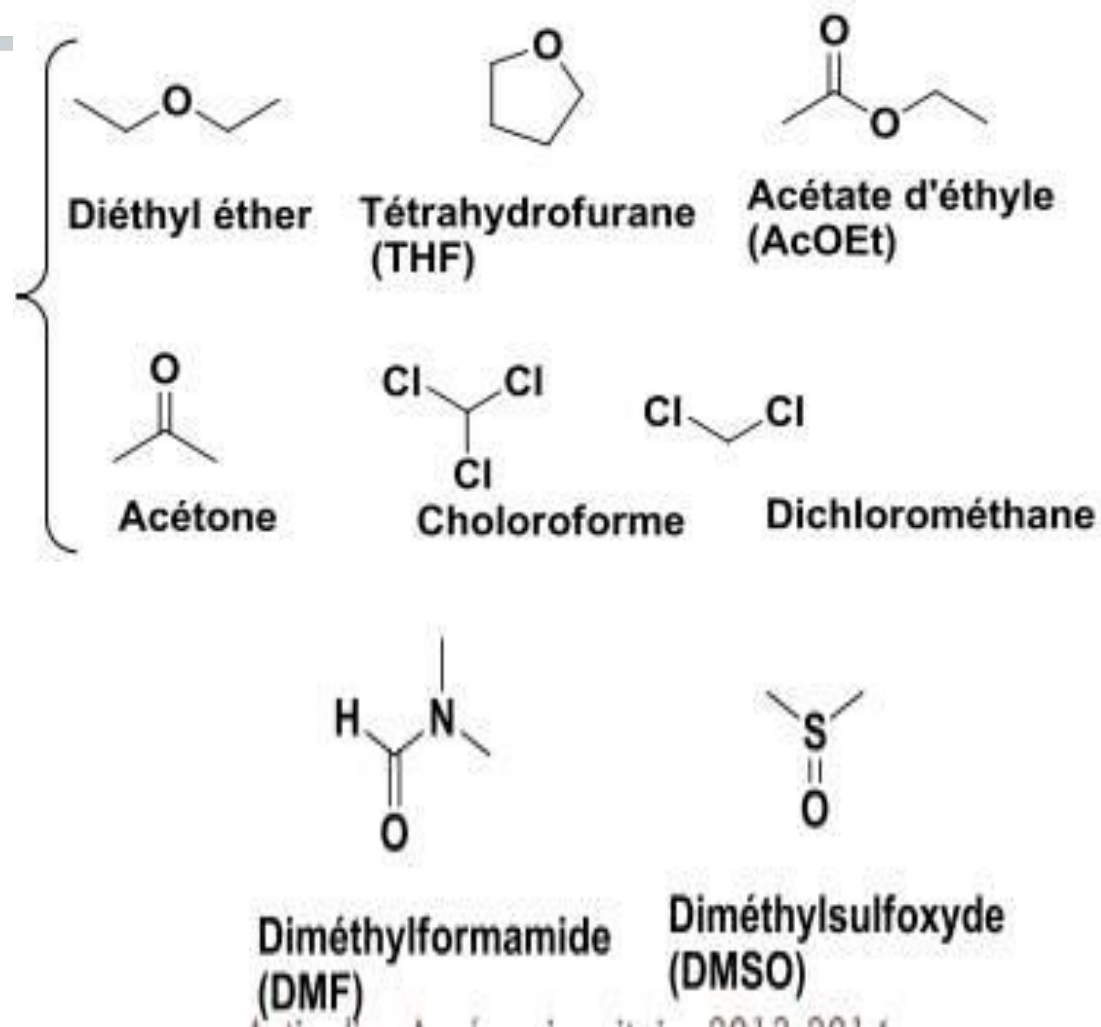
= accepteurs de
liaisons hydrogènes

Apolaire

Protique



Aprotique polaire



Aprotiques apolaires



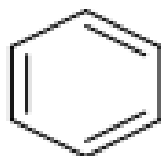
**Tétrachlorure de
carbone**



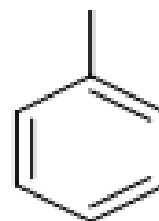
Hexane



Cyclohexane



Benzène



Toluène

Plan

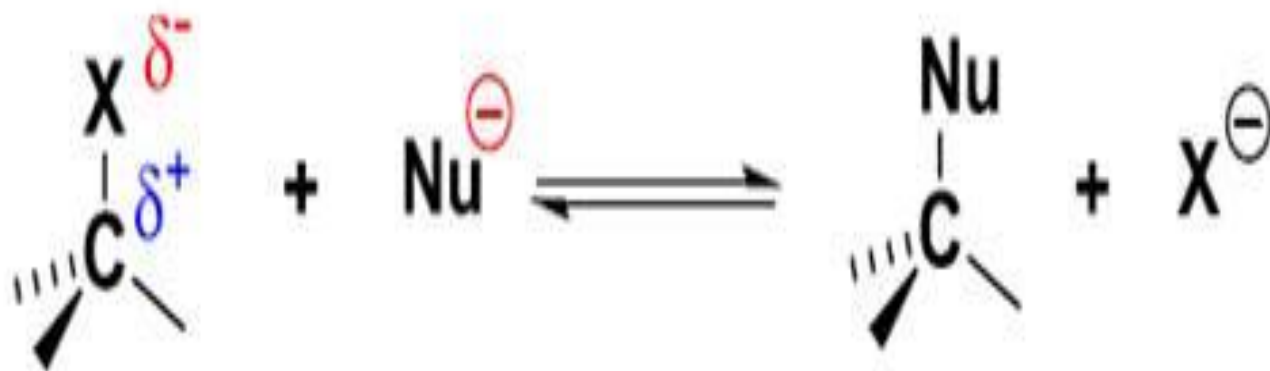
- III Substitution nucléophile

- _ Définitions

- _ **SN1** et SN2

- IV Eliminations E1 et E2

Substitution nucléophile: mécanisme général



SN1

- 2 étapes
 - 1) Formation du carbocation par départ du nucléofuge = étape cinétiquement déterminante
 - 2) Attaque du nucléophile
- Mélange racémique (à cause du C⁺)

Méthode

- Mésomérie
- RX3 (et RX2)
- Bon nucléofuge
- Mauvais nucléophile
- Solvant protique

SN2

- 1 étape (pas de carbocation)
- Attaque en ANTI
- Inversion de Walden
- Stéréospécifique

ATTENTION: on a pas toujours inversion de la configuration absolue du C* (car on utilise la règle CIP)

Méthode

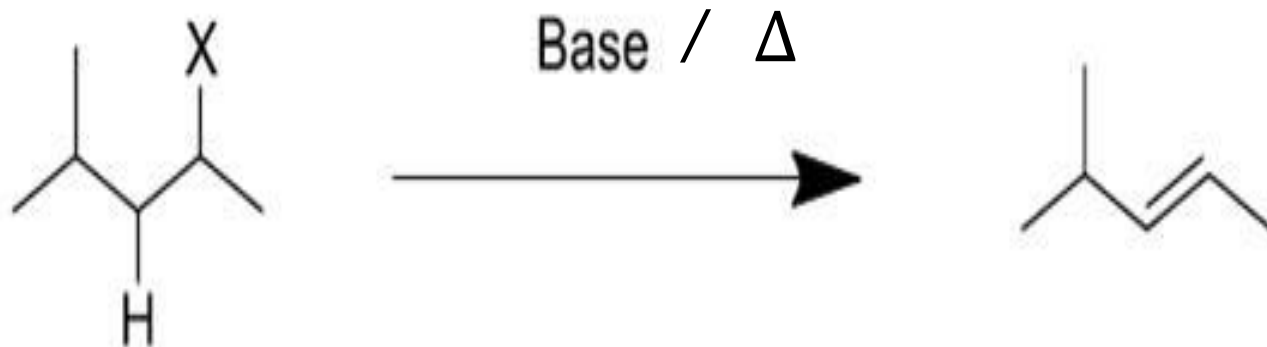
- Pas de mésomérie
- RX0, RX1 (et RX2)
- Mauvais nucléofuge
- Bon nucléophile
- Solvant aprotique

Piège

- Alcool et amine = TRÈS MAUVAIS groupe partant
- ➔ Traitement **OBLIGATOIRE** avec:
 - Acides (H^+ , H_2SO_4)
 - réactif halogénant (SO_2Cl)
 - Acide de Lewis

Examples

Elimination: mécanisme général



- Une élimination sera toujours prioritaire sur une substitution.
- Une E2 sera toujours prioritaire sur une E1

Règle de Saytsev

- Lors d'une élimination, on formera toujours l'alcène le plus stable

→ Plus l'alcène est substitué plus il sera stable

E1

- 2 étapes (comme la SN1)
 - **Chauffage** (Δ) seulement
-
- 1) Formation du carbocation en α par départ du nucléofuge
 - 2) Elimination du H^+ en β = formation de la double liaison

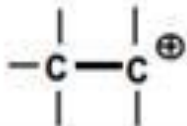
E1

- Formation de l'alcène le plus stable = E majoritaire (car plus stable)

→ Stéréo-sélective

E2

- 1 étape
- **Base forte** obligatoire
- Elimination du H en β en anti-coplanaire
- **Stéréospécifique**

S_N1	$E1$	S_N2	$E2$
2 étapes		1 seule étape	
1 ^{ère} étape commune : formation du carbocation Etape cinétiquement déterminante $v = k [RX]$: réaction d' ordre 1		$v = k [RX] \cdot [Nu^-]$ pour substitution ou $v = k [RX] \cdot [B^-]$ pour élimination réaction d' ordre 2	
NON STEREOSPECIFIQUE		STEREOSPECIFIQUE	
car attaque du nucléophile de part et d'autre du plan du carbocation	car libre rotation autour de la liaison 	car attaque du nucléophile à 180° du groupe partant Inversion de WALDEN	car groupements à éliminer <u>obligatoirement</u> en position ANTICOPLANAIRES
Si parti d'un énantiomère pur : obtention d'un mélange racémique	Obtention des <u>DEUX</u> alcènes <u>Z et E</u>	Si parti d'un énantiomère pur : obtention d'un énantiomère pur	Obtention d' <u>UN SEUL</u> des 2 alcènes possibles
Perte de l'activité optique si elle existait initialement	-	Conservation de l'activité optique si elle existait initialement	-