Problème XII-8 : *Réactivité des alcènes*

1- On étudie la déhydrobromation du 2-bromo-2-méthylbutane **A** par action d'un alcoolate de potassium. On obtient un mélange de deux alcènes : **A1**, le plus substitué et **A2** le moins substitué ; la réaction est de type E2.

a- Rappeler comment on forme un alcoolate de potassium.

b- Ecrire le mécanisme justifiant la formation de **A1** et **A2**.

c- Avec le méthanolate de potassium, le mélange final contient 70% de **A1** et 30% de **A2** ; alors qu'avec le tertiobutanolate de potassium, il contient 46% de **A1** et 54% de **A2**. Justifier ces deux résultats.

2- On étudie la hydrobromation du styrène ou phényléthène **B** en présence d'un initiateur de radical. On obtient un mélange de deux composés : **B1** et **B2**.

a- Préciser la structure de ces deux composés. Donner un exemple d'initiateur de radicaux.

b- Expliquer pourquoi l'un de ces composés **B1** est obtenu préférentiellement.

c- Comment obtenir de façon préférentielle le composé minoritaire **B2** ?

d- Le styrène est généralement commercialisé en présence d'inhibiteurs de radicaux. Pourquoi ? Préciser la structure du produit obtenu dans le cas contraire.

3- On fait réagir **B1** sur du magnésium. On obtient un composé **C** qui est mis en réaction avec l'acétonitrile ou CH_3CN. Après hydrolyse acide on obtient un composé **D**.

a- Rappeler les conditions expérimentales d'obtention de **C**.

b- Donner la structure de **D** et le mécanisme d'obtention.

c- Quel autre dérivé d'acide carboxylique est-il possible d'utiliser pour obtenir **C** ?

4- On fait réagir **C** sur de l'acrylonitrile ou $CH_2=CHCN$.

a- L'acrylonitrile est utilisé pour former des fibres textiles. Quelle est la structure de ces fibres. Préciser succinctement leur mode d'obtention (en citer au moins deux).

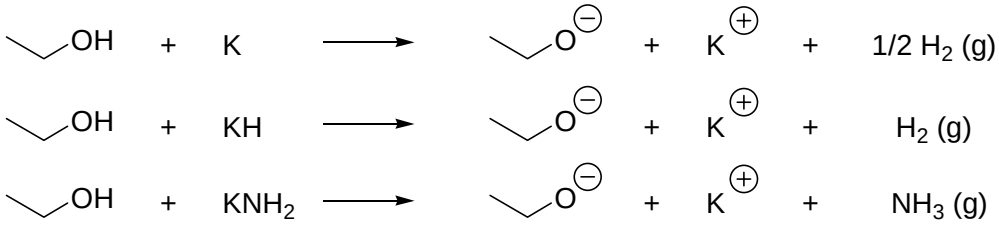
b- Quels sont les structures des produits éventuellement formés entre **C** et l'acrylonitrile ? Justifier votre réponse en précisant le mécanisme et en interprétant par la réactivité possible de l'acrylonitrile par l'écriture de formes mésomères.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

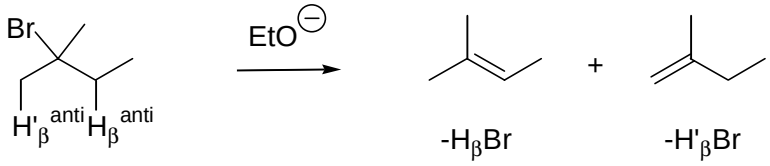
Correction :

1*a*- L' alcoolate de potassium peut être formé à partir de potassium solide (réaction d'oxydoréduction) ou d'hydrure de potassium, KH (réaction acido-basique) ou encore d'amidure de potassium, KNH_2 (réaction acido-basique) :

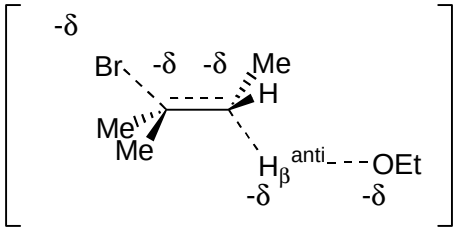


Formation d'éthanolate de potassium

1*b*- L'élimination est une réaction régiosélective : il y a formation de l'alcène le plus substitué (contrôle thermodynamique). L'élimination E2 est diastéréosélective et diastéréospécifique, le proton H_β et le brome sont en position *anti* :



formation de l'alcène le plus substitué



Etat de transition : conformation anti

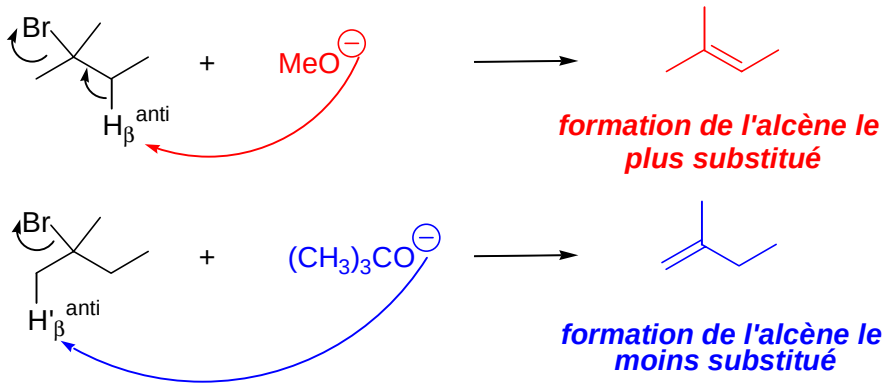
Produits d'élimination et état de transition

1*c*- Le méthanolate de potassium est une base beaucoup moins encombrée que le tertiobutanolate de potassium ; il y a donc formation de l'alcène le plus substitué de façon préférentielle (le méthanolate arrachant le proton porté par le carbone le plus substitué, donc le plus encombré). Au contraire avec le tertiobutanolate, l'approche de ce même carbone est plus difficile, d'où

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

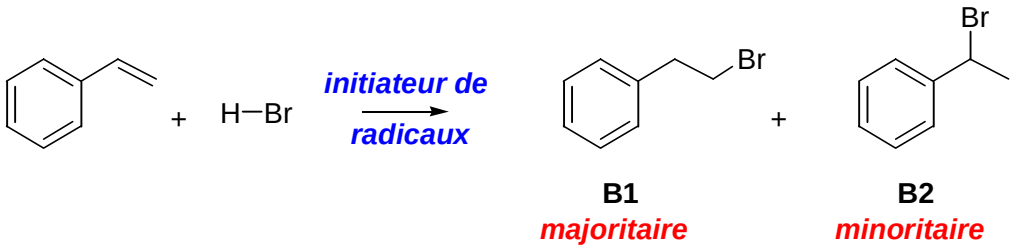
Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.

l'obtention préférentielle du composé le moins substitué (la base fortement encombrée arrachant le le proton porté par le carbone le moins substitué donc le plus facilement accessible) :

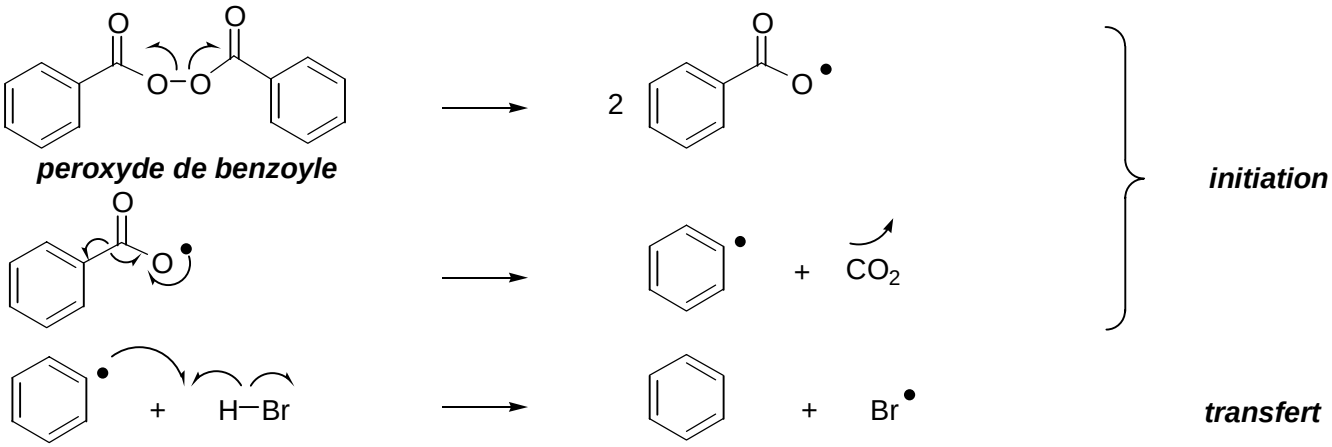


Elimination en présence de méthanolate et de tert-butanolate

2*a*- Il s'agit d'une addition radicalaire d'acide bromhydrique sur le styrène, en présence d'un initiateur de radicaux tel que le peroxyde de benzoyle :



Equation-bilan de l'hydrobromation radicalaire



Phases d'initiation et de transfert

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 9 pages.