

E3A Chimie PC 2001 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Xavier Cattoën (ENS Cachan) et Alexandre Hérault (ENS Cachan); il a été relu par Bénédicte Eléna (ENS Lyon).

Le sujet s'intéresse à l'élément silicium; il est divisé en deux grandes parties indépendantes.

Dans la première partie, assez proche du cours, on étudie la structure, la conductivité et l'élaboration du silicium. La cristallographie, les diagrammes de bandes et les diagrammes d'Ellingham sont les outils nécessaires à l'étude du silicium et de son oxyde, la silice.

La seconde partie développe l'utilisation du silicium en chimie organique. La catalyse par les aluminosilicates permet d'aborder la chimie des carbocations (stabilité, migration...). Les réactions des composés comportant un groupement triméthylsilyle sont ensuite étudiées: les notions de contrôle cinétique et thermodynamique, ainsi que la stéréochimie, sont approfondies dans une partie qui s'éloigne sensiblement du programme de PC.

Indications**Partie I**

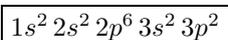
- I.B.2 Il faut trouver les relations entre le rayon atomique et le paramètre de maille, et entre le paramètre de maille et la masse volumique.
- I.B.3 On peut distinguer deux types d'atomes de silicium dans la structure.
- I.C.3 Différencier la conductivité due aux électrons et celle due aux trous.
- I.C.6 La présence d'atomes de phosphore crée des niveaux permis dans la bande interdite.
- I.D.4 Plus la droite d'Ellingham d'un métal est basse en énergie, plus celui-ci est réducteur.

Partie II

- II.A.2.a La réaction de déshydrogénation est la réaction inverse de l'hydrogénation.
- II.A.2.c Utiliser l'indication de l'énoncé: « B, B' et B'' appartiennent aux trois classes possibles de carbocations ». La suite de migrations conduit à un carbocation B'' plus stable que B.
- II.A.2.g Les alcanes ramifiés augmentent l'indice d'octane.
- II.B.2.b Les valeurs des énergies de liaison des liaisons Si–F et Si–O sont inversées. La formation d'un produit gazeux peut favoriser une réaction par déplacement d'équilibre.
- II.B.3.d L'interaction entre le silicium et l'atome d'oxygène chargé négativement est très forte.

I. Structure, propriétés physiques et obtention du silicium**A. Atomistique — liaison chimique**

I.A.1 L'atome de silicium a 14 électrons. Sa configuration électronique à l'état fondamental est



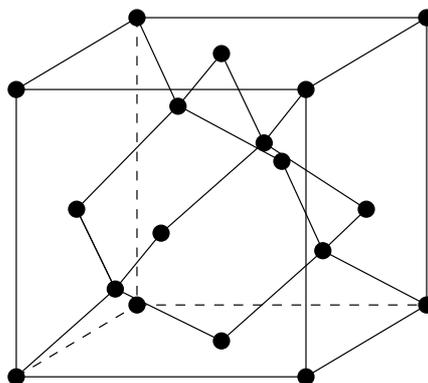
La couche externe de l'atome de silicium comprend 4 électrons. Sa valence est donc de quatre ; on dit qu'il est tétravalent.

I.A.2 Dans la classification périodique, le silicium est situé dans la même colonne que le carbone, sur la ligne suivante. Le rayon atomique du silicium est donc supérieur à celui du carbone. Son électronégativité, elle, est inférieure.

I.A.3 L'oxygène est plus électronégatif que le silicium. Si l'on suppose que la silice est un composé purement ionique, il faut faire intervenir un cation silicium et un anion oxyde O^{2-} . L'atome de silicium ayant 4 électrons sur sa couche de valence, il forme un cation Si^{4+} de manière à acquérir la structure du gaz rare le plus proche. Pour obtenir un composé neutre, il faudra donc 2 anions oxydes pour un cation silicium, d'où la stœchiométrie de cet oxyde.

B. Étude structurale

I.B.1 Dans une structure de type diamant, les atomes occupent toutes les positions d'un réseau cubique à faces centrées ainsi que la moitié des sites tétraédriques :



I.B.2 D'après la structure ci-dessus, on remarque que les atomes de silicium se touchent selon les liaisons représentées. Un atome situé en position tétraédrique est lié à un atome situé sur un sommet de la maille ou au centre d'une face. La distance

entre ces deux atomes correspond à un quart de la longueur de la diagonale du cube. On a donc

$$d = 2r_{\text{Si}} = a \frac{\sqrt{3}}{4}$$

avec a le paramètre de la maille, d la distance entre deux atomes de silicium et r_{Si} le rayon cherché.

Dans une maille, il y a huit atomes aux sommets du cube qui appartiennent chacun à huit mailles, six atomes aux centres des faces du cube qui appartiennent chacun à deux mailles et quatre atomes en positions tétraédriques à l'intérieur de la maille. La multiplicité de la maille est donc

$$n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8$$

La masse des atomes contenus dans une maille est

$$m = \frac{8 M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A}$$

d'où
$$\rho = \frac{8 M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A a^3}$$

soit
$$a = \sqrt[3]{\frac{8 M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A \rho}}$$

Et donc
$$r_{\text{Si}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{M(\text{Si})}{\mathcal{N}_A \rho}}$$

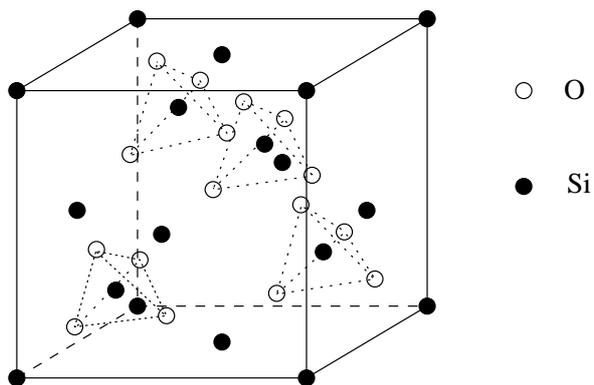
Application numérique : $r_{\text{Si}} = 117 \text{ pm}$

Le rayon atomique du silicium est 117 pm ; il est bien supérieur à celui du carbone (77 pm).

I.B.3 D'après la structure du silicium, tous les atomes de silicium sont dans un environnement tétraédrique. Si l'on insère un atome d'oxygène dans chaque liaison Si–Si, chaque atome de silicium devient entouré de quatre atomes d'oxygène. On peut considérer la structure de la cristobalite comme un assemblage de tétraèdres SiO_4 composés d'un atome de silicium au centre de quatre atomes d'oxygène. L'entité appelée silicate a donc pour formule SiO_4^{4-} . Sa géométrie est tétraédrique.

La cristobalite peut en fait être considérée comme un assemblage cubique faces centrées d'ions Si^{4+} , avec des ions SiO_4^{4-} occupant la moitié des sites tétraédriques. Les atomes de silicium sont alors tous équivalents et liés à quatre atomes d'oxygène chacun.

La structure de la cristobalite est



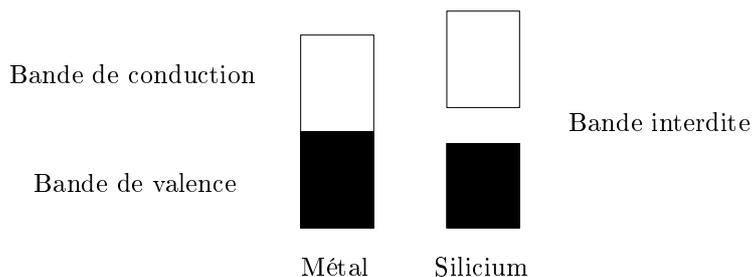
C. Conductivité

I.C.1 D'après l'énoncé, le silicium a une conductivité de $3,77 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$. Ce n'est donc ni un conducteur ni un isolant. On dit que c'est un semi-conducteur.

I.C.2 Le diagramme de bandes d'un solide montre les niveaux d'énergie que peuvent peupler les électrons.

Pour un isolant ou un semi-conducteur, il existe une bande de valence (bande d'énergie totalement occupée par les électrons à 0 K) et une bande de conduction (bande la plus basse en énergie non peuplée à 0 K). Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite qui ne peut contenir aucun niveau énergétique peuplé par des électrons. La conduction est assurée, pour des températures supérieures à 0 K, par des sauts d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces sauts nécessitent un apport d'énergie ; c'est l'agitation thermique qui les rend possibles. Le silicium et les semi-conducteurs en général sont donc isolants à 0 K et faiblement conducteurs à température ambiante.

Pour un conducteur, il existe une bande partiellement peuplée. Les électrons peuvent passer librement d'un niveau peuplé à un niveau vide de la même bande, d'où les propriétés de conduction.



La largeur de la bande interdite est

$$E = 1,66 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

soit

$$E = 1,03 \text{ eV}$$

La différence entre un isolant et un semi-conducteur réside dans la largeur de la bande interdite. Elle est de l'ordre de 1 eV pour un semi-conducteur et de plusieurs eV pour les isolants. L'énergie thermique ne permet donc plus le saut des électrons de la bande de valence à la bande conduction pour les isolants.

I.C.3 La conductivité du silicium résulte à la fois du déplacement des électrons dans la bande de conduction et du déplacement des lacunes qu'ils laissent dans la bande de valence. Ces lacunes sont appelées trous.

La conductivité due aux électrons est

$$\gamma^- = n^- e \mu^-$$

Celle due aux trous est

$$\gamma^+ = n^+ e \mu^+$$

Or

$$\gamma = \gamma^+ + \gamma^-$$

soit

$$\gamma = e (n^+ \mu^+ + n^- \mu^-)$$

Dans un semi-conducteur intrinsèque, il y a autant de trous dans la bande de valence que d'électrons dans la bande de conduction. On a donc

$$n^+ = n^- = n$$

soit

$$\gamma = en (\mu^+ + \mu^-)$$

Finalement :

$$n = \frac{\gamma}{e (\mu^+ + \mu^-)}$$

Application numérique : $n = 1,31 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$

I.C.4 La densité volumique des atomes de silicium est le rapport entre la masse volumique du silicium et la masse d'un atome de silicium.

$$n_{\text{at}} = \frac{\rho \mathcal{N}_A}{M(\text{Si})}$$

Application numérique : $n_{\text{at}} = 5,01 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$

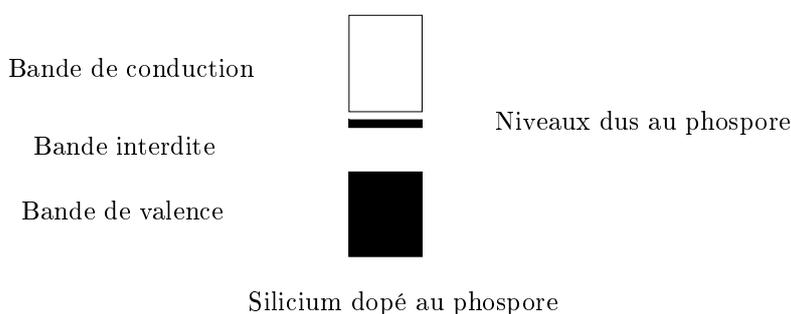
Le nombre d'électrons libres par atome de silicium est le rapport $n/n_{(\text{at})}$.

$$\frac{n}{n_{(\text{at})}} = 2,61 \cdot 10^{-11}$$

Il y a donc environ deux électrons et demi pour cent milliards d'atomes, ce qui est extrêmement faible. Pour un métal tel que le lithium, on considère que l'électron externe de chaque atome participe à la conduction. Le nombre d'électrons libres par atome de lithium est donc 1. On comprend alors aisément la différence de conductivité entre le lithium et le silicium.

I.C.5 La conductivité du silicium augmente avec la température car celle-ci est due aux « sauts » d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour réaliser ces « sauts », il est nécessaire d'apporter de l'énergie. C'est l'agitation thermique qui la fournit. Lorsque la température augmente, la bande de conduction est de plus en plus peuplée et la conductivité devient meilleure. Pour un métal, la conductivité diminue lorsque la température augmente. En effet, le nombre de porteurs de charge est constant mais ceux-ci deviennent moins mobiles en raison de chocs plus nombreux avec le réseau cristallin lorsque l'agitation thermique augmente.

I.C.6 Le phosphore est l'élément situé à droite du silicium dans la classification périodique. L'atome de phosphore a donc un électron de plus que l'atome de silicium. Cela crée des niveaux permis peuplés dans la bande interdite du silicium. Ces niveaux sont très proches de la bande de conduction du silicium. Tous les électrons supplémentaires introduit par le phosphore participent à la conduction.



Le dopage est de 5 ppm, donc la densité d'électrons libres est

$$\frac{n}{n_{(\text{at})}} = 5 \cdot 10^{-6}$$

Il y a donc $5 \cdot 10^{-6}$ électrons libres par atome de silicium, soit cent mille fois plus que dans le silicium intrinsèque. La conductivité du silicium est fortement augmentée par la présence du phosphore.

D. Obtention du silicium par métallothermie Diagramme d'Ellingham

I.D.1 Pour calculer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température, il faut calculer les enthalpie et entropie standard de réaction de la réaction considérée.



On a
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

L'approximation d'Ellingham consiste à supposer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendantes de la température en dehors des changements d'état. $\Delta_r G^\circ$ est donc

une fonction affine de T . L'énoncé précise que l'on se place dans le cadre de cette approximation pour tout le problème.

D'après la loi de Hess,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{SiO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{Si})$$

Application numérique : $\Delta_r H^\circ = -911 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

De même, l'entropie standard de réaction est

$$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{SiO}_2) - S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{Si})$$

Application numérique : $\Delta_r S^\circ = -182 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

On a donc

$$\Delta_r G^\circ = -911 + 0,182T \quad \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

I.D.2 La variance v d'un système est le nombre de paramètres intensifs caractérisant l'état d'équilibre que l'on peut fixer indépendamment. D'après la règle de Gibbs (ou règle des phases), on a

$$v = n - r + 2 - \phi$$

- n est le nombre de constituants chimiques ;
- r est le nombre d'équilibres chimiques ;
- 2 représente les paramètres intensifs de température et de pression ;
- ϕ est le nombre de phases.

Pour l'équilibre (1), il y a 3 constituants, 1 équilibre et 3 phases (deux solides et un gaz). On a donc

$$v = 1$$

L'équilibre (1) est monovariant. Ceci signifie que si l'on impose un paramètre intensif de l'état d'équilibre, tous les autres sont alors fixés.

I.D.3 La constante d'équilibre K° de la réaction (1) est

$$K_1^\circ = \frac{P^\circ}{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}$$

On a $\Delta_r G_1^\circ = -RT \ln K_1^\circ$

d'où $\Delta_r G_1^\circ = RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}}{P^\circ} \right)$

Considérons la droite

$$y = RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^\circ} \right)$$

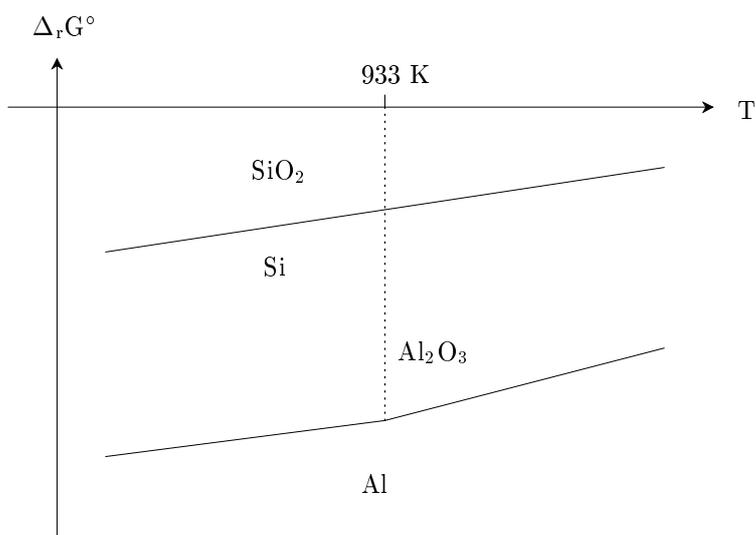
L'affinité chimique du système est

$$\mathcal{A} = RT \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P(\text{O}_2)_{\text{eq}}} \right)$$

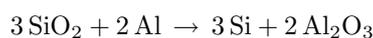
- Sur la droite $y = \Delta_r G_1^\circ$, on a $P(\text{O}_2) = P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ soit $\mathcal{A} = 0$. Le système est donc à l'équilibre et les trois constituants coexistent.
- Dans le domaine $y > \Delta_r G_1^\circ$, on a $P(\text{O}_2) > P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ soit $\mathcal{A} > 0$. Le système n'est donc pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens de la production de SiO_2 jusqu'à épuisement du silicium. Ce domaine est donc le domaine d'existence exclusif de la silice SiO_2 .
- Dans le domaine $y < \Delta_r G_1^\circ$, on a $P(\text{O}_2) < P(\text{O}_2)_{\text{eq}}$ soit $\mathcal{A} < 0$. Le système n'est donc pas à l'équilibre et la réaction se fait dans le sens de la production de Si jusqu'à épuisement de SiO_2 . Ce domaine est donc le domaine d'existence exclusif du silicium.

I.D.4 La température $T = 933 \text{ K}$ est la température de fusion de l'aluminium. À cette température, il y a une rupture de pente sur la courbe correspondant à $\Delta_r G_2^\circ$.

La droite d'Ellingham du silicium est la droite $\Delta_r G_1^\circ = f(T)$ obtenue à la question I.D.1. La courbe d'Ellingham de l'aluminium est la réunion des deux demi-droites données dans l'énoncé. On obtient donc les diagrammes d'Ellingham suivants :



On constate sur le diagramme ci-dessus que les domaines de la silice et de l'aluminium sont disjoints. Ceci signifie que SiO_2 et Al ne peuvent pas coexister. Le domaine de l'aluminium étant en dessous de celui de la silice, Al joue le rôle de réducteur ; la réaction qui se produit est



Cette réaction est possible sur toute la gamme de température étudiée ici ($300 < T \text{ (K)} < 1500$). Ce procédé de réduction par l'aluminium est appelé aluminothermie.

La réaction doit tout de même se faire à haute température en raison de considérations cinétiques non étudiées ici.

Dans l'industrie, le silicium est obtenu par réduction de la silice par le carbone. En effet, la carbothermie est un procédé beaucoup moins coûteux que l'aluminothermie. L'étude des diagrammes d'Ellingham du carbone et du silicium montrerait que cette réduction n'est possible qu'à haute température. La carbothermie est alors favorisée thermodynamiquement et cinétiquement.

II. Propriétés chimiques des dérivées du silicium

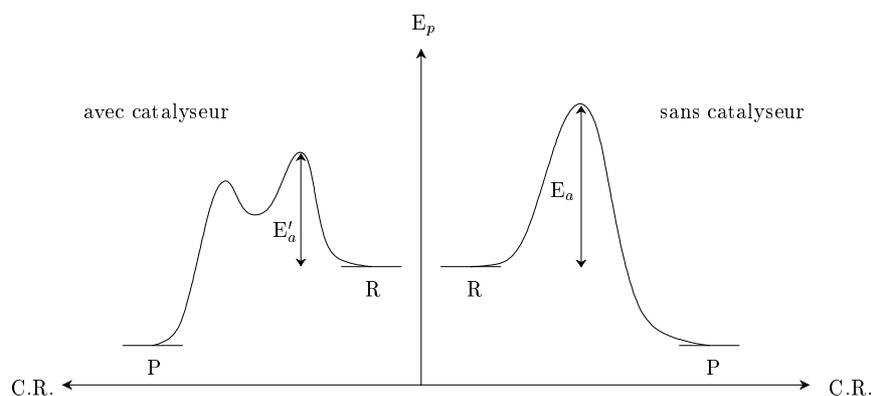
A. Utilisation des oxydes de silicium en catalyse

II.A.1.a Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans en modifier la thermodynamique. En particulier, le catalyseur n'intervient pas dans l'équation-bilan.

On peut illustrer l'action d'un catalyseur sur une réaction



par les diagrammes énergétiques suivants :

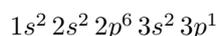


Le catalyseur a modifié le mécanisme de la réaction. L'énergie d'activation de la réaction avec catalyseur est plus faible que celle de la réaction sans catalyseur. La vitesse est donc plus grande.

II.A.1.b On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes.

La réaction d'hydrogénation d'un alcène en présence de nickel de Raney est un exemple de catalyse hétérogène. Le nickel de Raney est solide, alors que les réactifs sont soit gazeux soit en solution.

II.A.1.c La structure électronique de l'aluminium est

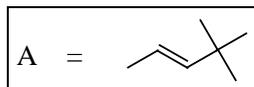


L'aluminium possède trois électrons sur sa couche de valence ; il est donc trivalent et forme des cations Al^{3+} . Dans la silice, lorsque l'on remplace des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} , il apparaît un déficit de charges positives. Les aluminosilicates sont donc des composés anioniques.

II.A.2.a Par déshydrogénation de l'alcane de départ, on peut obtenir deux alcènes A_1 et A_2 .



D'après la règle de Zaitsev, on forme préférentiellement l'alcène le plus stable. Ici A_2 est plus stable que A_1 car il est plus substitué. Par conséquent

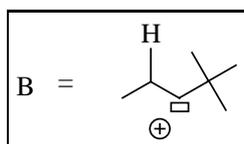


II.A.2.b La réaction se produit en présence d'aluminosilicates protonés qui sont des acides forts. Les protons proviennent donc des aluminosilicates.

La protonation de l'alcène A conduit à deux carbocations possibles B_1 et B_2 .

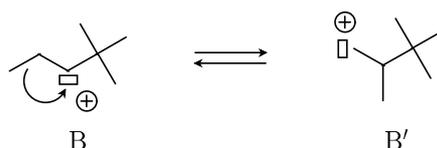


Ces deux carbocations sont secondaires, mais la lacune électronique dans la molécule B_1 se trouve en alpha d'un carbone quaternaire alors que celle de la molécule B_2 est en alpha d'un carbone secondaire. Les groupes alkyles étant considérés comme des groupements inductifs donneurs, ils stabilisent le carbocation. Donc B_1 est plus stable que B_2 et il est formé majoritairement.

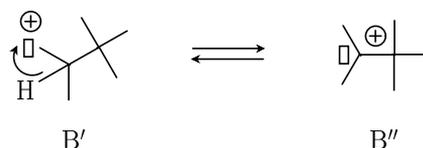


II.A.2.c Une réaction de transposition est une migration d'un substituant avec sa liaison vers un atome adjacent. Ici, on a la migration d'un méthyle puis celle d'un hydrure. Les réactions de transposition ne peuvent se faire que si le produit obtenu est plus stable thermodynamiquement que le composé de départ.

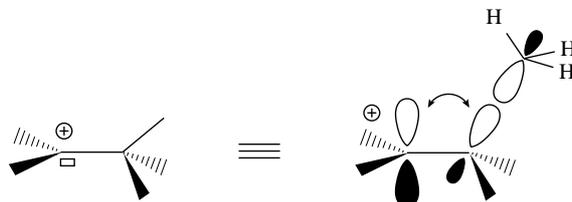
La carbocation initial B est un carbocation secondaire. Pour que la suite de transpositions soit possible, il faut aboutir à un carbocation final plus stable que B, donc le carbocation final doit être tertiaire. L'énoncé indique que B, B' et B'' sont tous de classe différente; le carbocation B' est donc primaire. Il se forme selon le mécanisme suivant :



Le carbocation tertiaire B'' obtenu par migration d'hydrure ne peut se former que selon le mécanisme suivant :

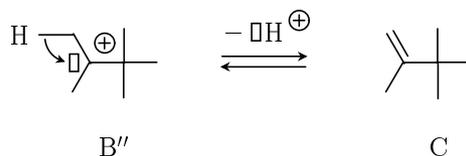


La carbocation B'' adopte une conformation privilégiée, dans laquelle l'orbitale vacante $2p$ est dans le même plan que l'orbitale σ_{C-C} adjacente

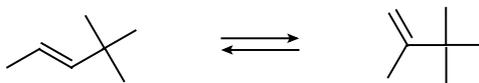


Il y a alors recouvrement partiel entre l'orbitale σ_{C-C} occupée et l'orbitale $2p$ vacante. Ceci a pour effet de stabiliser le carbocation. Ce phénomène est appelé hyperconjugaison.

II.A.2.d C est obtenu à partir de B'' par perte d'un proton, donc C est un alcène.



II.A.2.e Le passage de A à C est dit catalytique car les protons accélèrent la réaction d'isomérisation sans intervenir dans son bilan.



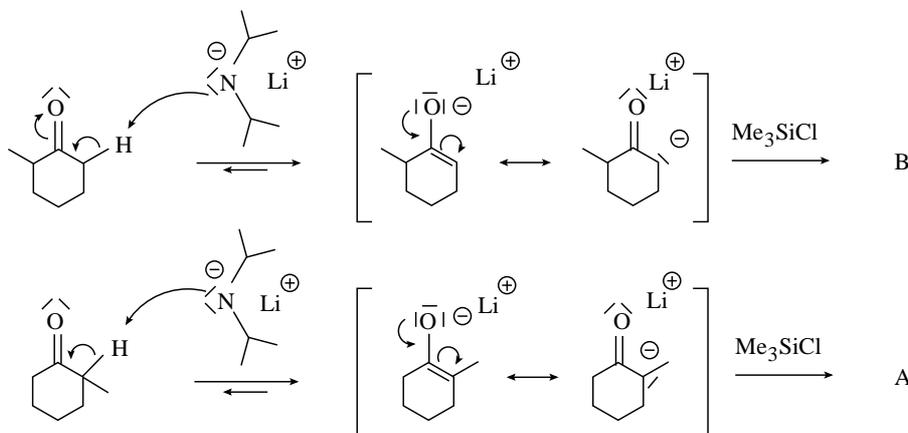
II.A.2.f Pour un moteur, le carburant le plus efficace est celui de plus haut indice d'octane.

Dans une réaction de combustion, le carburant est le substrat qui réagit (heptane, octane...) et le comburant est l'espèce oxydante, généralement le dioxygène O_2 .

II.A.2.g C est un alcène plus ramifié que A. L'augmentation des ramifications induit une augmentation de l'indice d'octane (l'iso-octane est très ramifié alors que le *n*-heptane est linéaire). La réaction de reformage catalytique étudiée ici peut être utilisée pour augmenter l'indice d'octane d'un carburant.

B. Utilisation du silicium en chimie organique Initiation à l'hétérochimie

II.B.1.a Le LDA étant un amidure, c'est une base forte. Les deux groupements isopropyle encombrant fortement la molécule. Le mécanisme d'attaque sur la cétone de départ est :



On forme préférentiellement l'énolate menant à B car le LDA est une base forte très encombrée. Elle déprotonne sélectivement sur le carbone le moins substitué, c'est-à-dire le moins encombré. La réaction étant réalisée à basse température, l'équilibre entre les deux énolates est très lent à s'établir. On piège donc uniquement l'énolate menant à B.

II.B.1.b Une réaction est dite sous contrôle thermodynamique si les proportions des produits de la réaction sont les mêmes qu'à l'équilibre thermodynamique du système. On forme majoritairement le produit le plus stable.

Dans le cas d'une réaction sous contrôle cinétique, les proportions des produits de la réaction ne sont pas les mêmes qu'à l'équilibre. On forme majoritairement le produit qui se forme le plus vite.

L'action du LDA conduit majoritairement à B, tandis que la réaction avec la triéthylamine mène majoritairement au produit A. Les produits cinétique et thermodynamique sont différents. Le produit cinétique est celui issu de la déprotonation la plus rapide, donc de la déprotonation sur le carbone le moins encombré ; c'est le produit B. Le produit thermodynamique est le composé A.

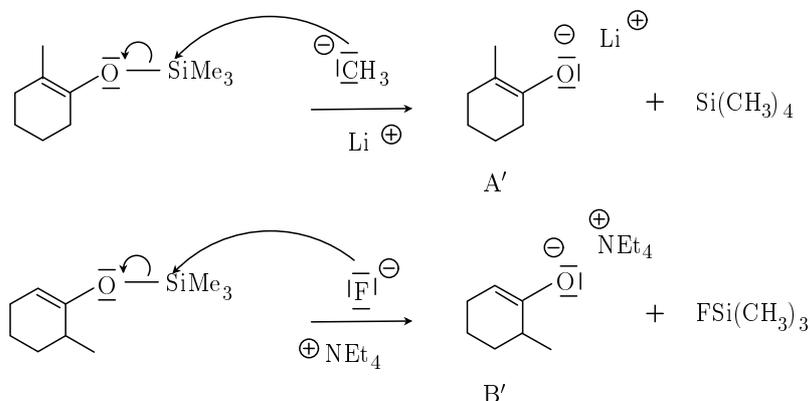
A est bien le produit le plus stable. Pour les éthers d'énols, comme pour les alcènes, plus la double liaison est substituée, plus le produit est stable.

II.B.1.c À haute température, il faut éviter l'addition de l'énolate formé sur la 2-méthylcyclohexanone. On piège directement l'énolate formé par un excès de Me_3SiCl (chlorotriméthylsilane) afin d'éviter cette réaction de céto-lisation.

II.B.2.a Dans les deux réactions considérées, la première étape est la coupure de la liaison Si–O.

II.B.2.b La première réaction utilise le méthyllithium ; le nucléophile est donc l'anion CH_3^\ominus . La deuxième réaction utilise le fluorure de tétraéthylammonium ; le nucléophile est donc l'anion fluorure F^\ominus .

On peut proposer les mécanismes de formation suivants pour A' et B' :



Pour justifier la faisabilité des réactions, il faut estimer leurs enthalpies de réaction.

Les valeurs des énergies de liaison données en introduction de l'énoncé sont erronées. Les enthalpies de dissociation des liaisons Si–O et Si–F ont été inversées. Il faut en fait lire $\text{Si}-\text{O} = 553 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\text{Si}-\text{F} = 796 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En effet, la liaison Si–F est la liaison la plus forte de la chimie organique. Ces valeurs n'étant utilisées que dans cette question, l'erreur d'énoncé n'a pas de conséquences sur la suite. Nous utilisons pour répondre à cette question les valeurs corrigées.

- **Réaction avec l'ion fluorure.**

Lors de la deuxième réaction, il y a rupture d'une liaison Si–O et formation d'une liaison Si–F. Le bilan enthalpique est donc

$$\Delta_r H^\circ = 553 - 796 = -243 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

La réaction est exothermique d'environ 250 KJ.mol⁻¹. Elle est très favorisée enthalpiquement.

- **Réaction avec le méthyllithium.**

Lors de cette réaction, il faut rompre une liaison Si–O puis former une liaison Si–C. Le bilan enthalpique est donc

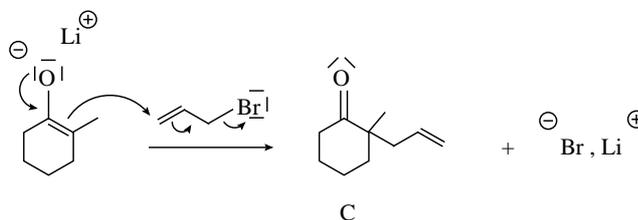
$$\Delta_r H^\circ = 553 - 451 = 102 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

La réaction est endothermique d'environ 100 KJ.mol⁻¹ et n'est donc pas favorisée enthalpiquement. Cependant, la réaction est possible car le tétraméthylsilane est gazeux. Son dégagement permet de déplacer la réaction vers la formation de A'. Le contrôle de la réaction est ici entropique.

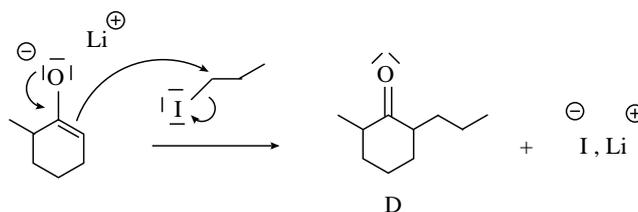
Une étude thermodynamique plus approfondie serait nécessaire pour calculer les enthalpies standard de réaction car il faut prendre en compte les interactions entre les paires d'ions dans les deux réactions. Ici, nous n'avons considéré que les énergies de liaison pour estimer $\Delta_r H^\circ$.

II.B.2.c La seconde étape est une réaction de substitution nucléophile.

- A' réagit sur le bromure d'allyle; la réaction est de type S_N2'.

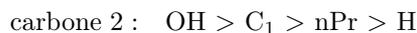
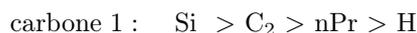


- B' réagit sur le 1-iodopropane, qui est un substrat primaire. La réaction est donc de type S_N2 .



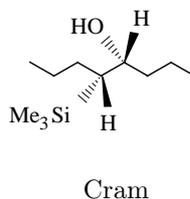
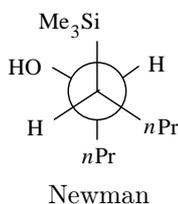
Les énolates sont des anions ambidantes. Ils comportent deux sites nucléophiles : un sur l'atome d'oxygène et un sur l'atome de carbone. Dans la majorité des cas, c'est le carbone qui est le site nucléophile. C'est le site le plus mou et il réagit préférentiellement avec les substrats mous, comme les halogénures d'alkyle (l'iode rend le site électrophile plus mou que le brome, qui le rend lui-même plus mou que le chlore). Parfois, on a des substitutions nucléophiles par attaque de l'oxygène, qui est le site le plus dur (l'oxygène est plus électronégatif que le carbone). Ces réactions se produisent avec des substrats particulièrement durs, ou oxophiles, comme le chlorotriméthylsilane.

II.B.3.a Pour représenter le stéréoisomère (R,R), il faut classer les substituants sur chaque carbone selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog.



La dénomination nPr étant l'abréviation de *n*-propyle.

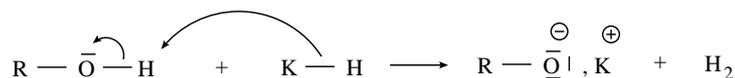
On a donc les représentations suivantes :



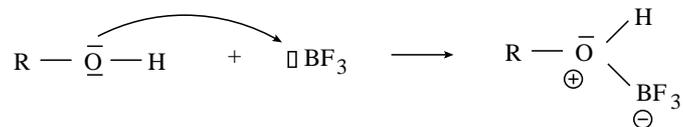
II.B.3.b Le β -hydroxysilane peut réagir avec KH, qui est une base forte, ou bien avec BF_3 qui est un acide de Lewis.

- Réaction avec l'hydruire de potassium KH :

KH est une base forte au sens de Brønsted. Cet hydruire réagit avec l'alcool pour former l'alcoolate.

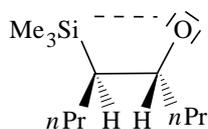


- Réaction avec le trifluoroborane BF_3 :
L'action de BF_3 sur la fonction alcool conduit à un adduit acide-base de Lewis.



II.B.3.c Dans les deux cas, l'alcène est obtenu par une réaction d'élimination.

II.B.3.d L'interaction entre le groupe triméthylsilyle et l'oxygène chargé négativement est très forte. La conformation privilégiée de l'alcoolate est donc la suivante :



On a alors une syn-élimination de $\text{Me}_3\text{SiO}^\ominus$, qui conduit à l'alcène de configuration E.

