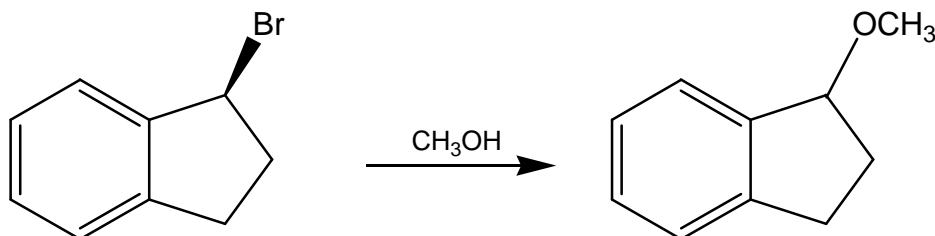


## Corrigé des Travaux dirigés (2012-2013)

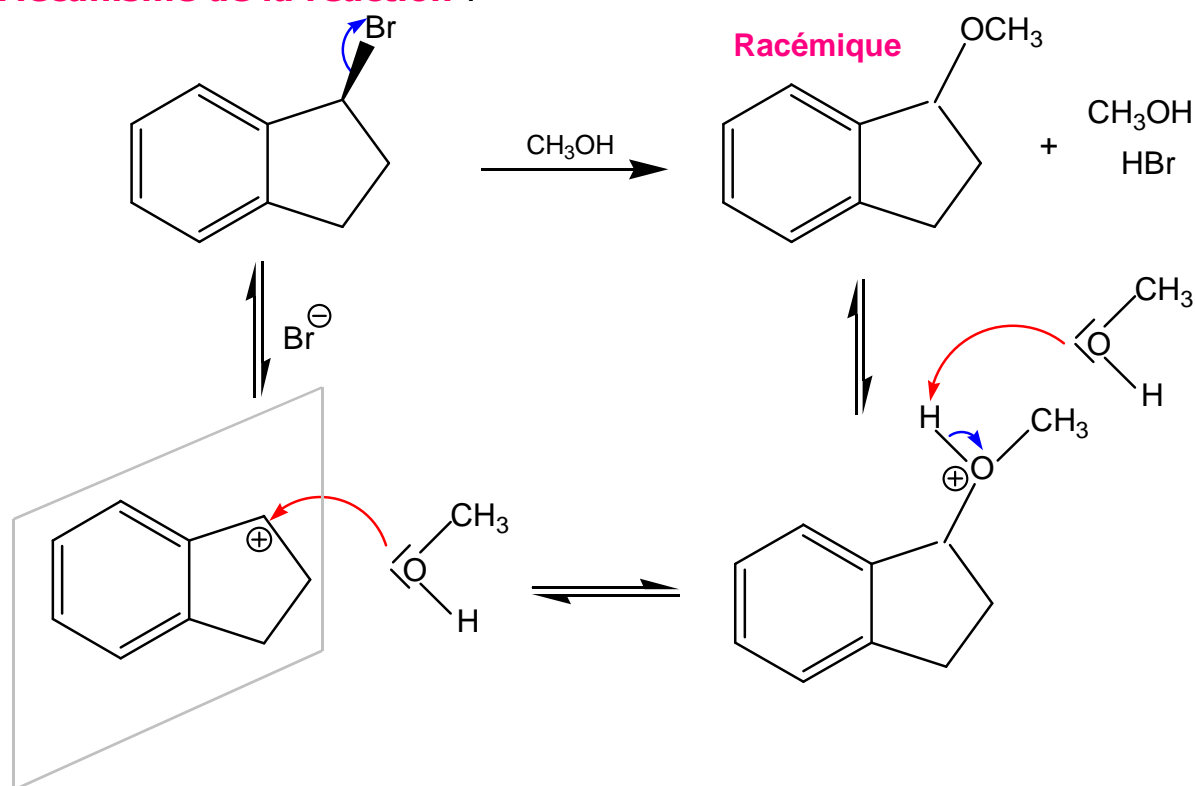
**Exercice 1**

La réaction suivante donne lieu à une réaction de substitution nucléophile de type **SN<sub>1</sub>** car le solvant (CH<sub>3</sub>OH) est polaire protique.

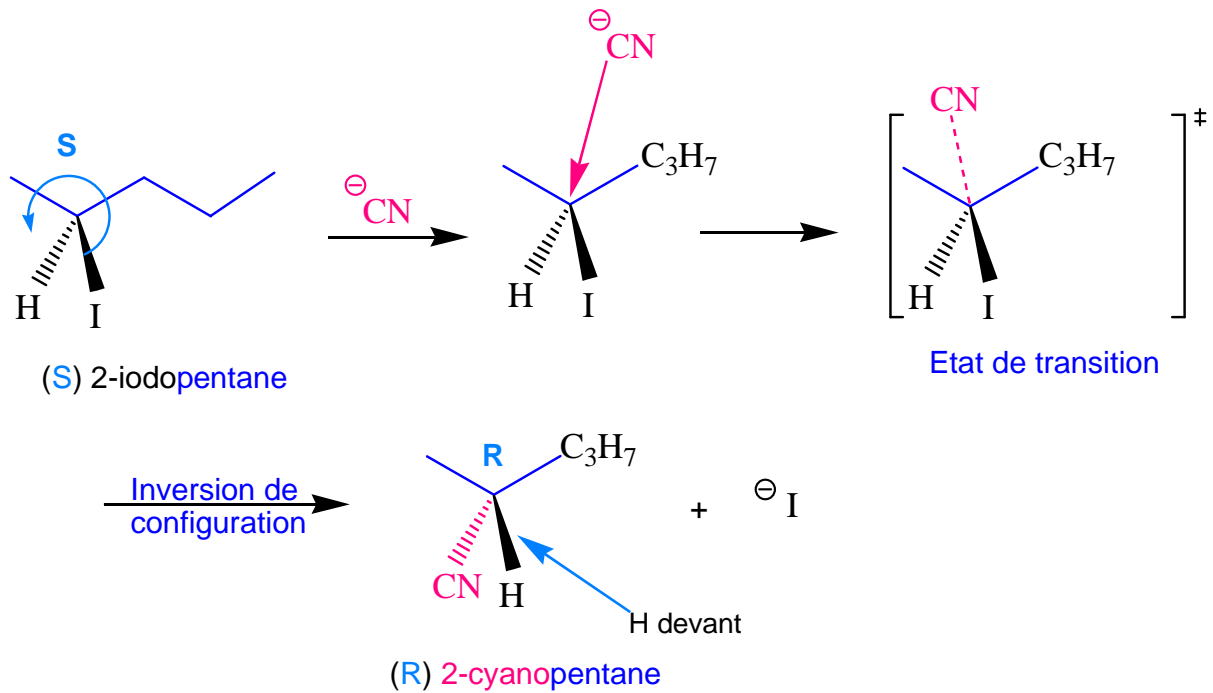


La substitution nucléophile de type (**SN<sub>1</sub>**) est une réaction en 2 étapes :

- **1<sup>ère</sup> étape** (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.
- **2<sup>ème</sup> étape** (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.

**Mécanisme de la réaction :****Exercice 2**

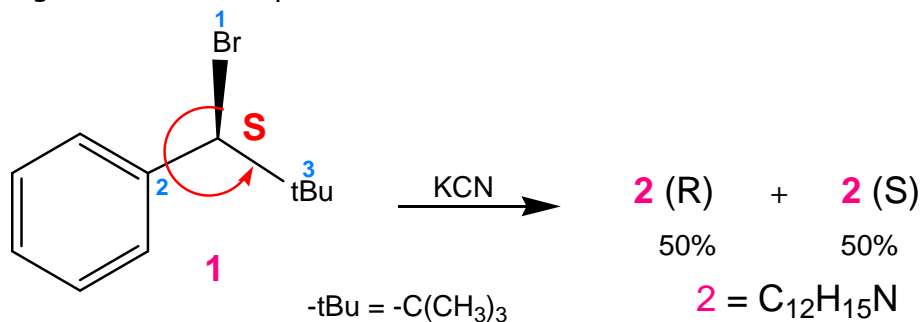
- Le (S)-2-iodopentane: **substrat secondaire** est traité par le cyanure de potassium (KCN) : **substitution nucléophile**
- Le solvant (DMF) est polaire aprotique ⇒ **SN<sub>2</sub>**



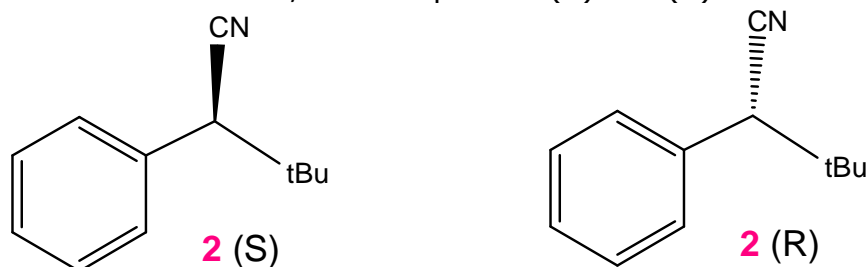
**Exercice 3**

1) La réaction mise en jeu pour passer de **1** à **2** est une **Substitution Nucléophile**.

2) Configuration du composé **1** :



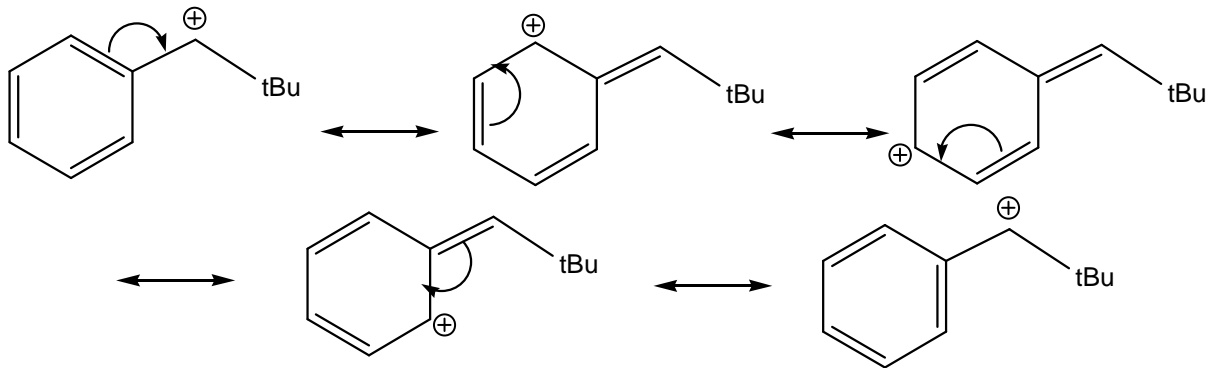
3) Représentation de Cram, des composés **2**(R) et **2**(S) :



4) Le mélange 2(R) + 2(S) n'est pas optiquement actif car les 2 énantiomères sont en quantités égales, leurs pouvoirs rotatoires opposés s'annulent :  $[\alpha]_D^{25} = 0$ .

**Attention** : chacun des énantiomères, pris séparément est chiral.

- 5) Le mécanisme réactionnel mis en jeu dans cette réaction est de type **SN1** : le substrat est volumineux et le carbocation formé est stabilisé par mésomérie (carbocation de type benzylique) :

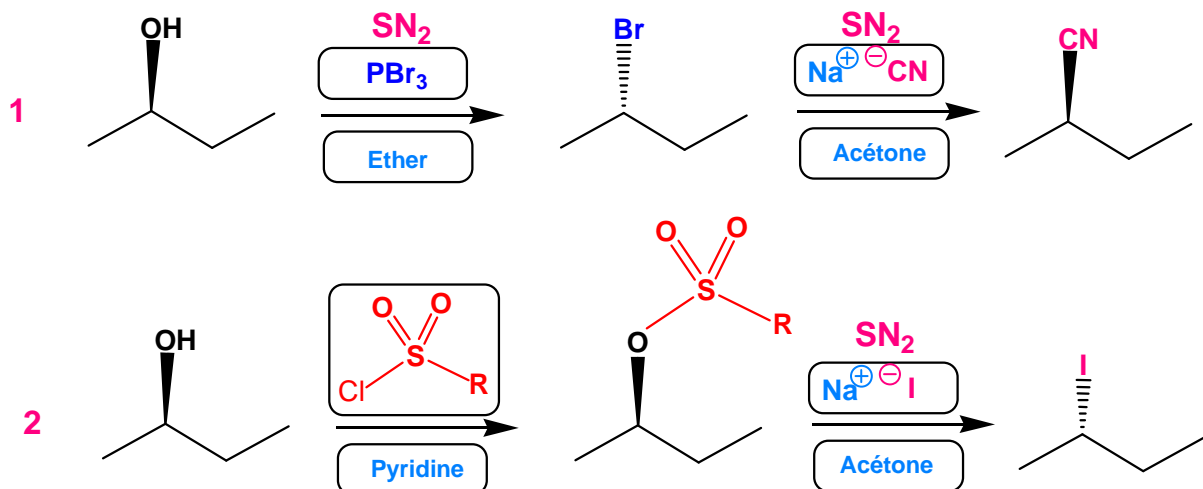


#### Exercice 4

Les 2 transformations suivantes sont des réactions de **Substitution Nucléophile** où le **-OH** est remplacé par **-CN** et **-I** respectivement.

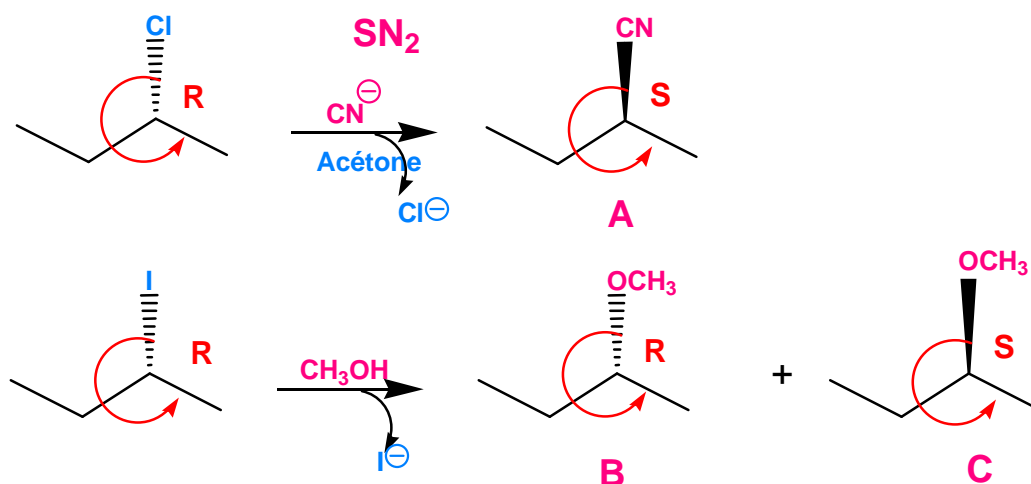
Le groupement **-OH** est un mauvais groupement partant ; par conséquent, la 1<sup>ère</sup> étape de chaque réaction consiste à convertir **-OH** en un meilleur groupement partant :

- ✓ Pour la réaction **1**, on observe **une double inversion de configuration** ⇒ **2 SN<sub>2</sub>** suivies:
  - 1<sup>ère</sup> **SN<sub>2</sub>** : conversion du **-OH** en **-Br**.
  - 2<sup>ème</sup> **SN<sub>2</sub>** : conversion du **-Br** en **-CN**.
- ✓ Pour la réaction **2**, on observe **une rétention de configuration** puis **une inversion de configuration** ⇒ **1 seule SN<sub>2</sub>** :
  - 1<sup>ère</sup> étape : conversion du **-OH** en **-OSO<sub>2</sub>R**, sans casser la liaison **C-O** et donc **sans inverser la configuration** puisque **l'oxygène reste attaché au carbone asymétrique**.
  - 2<sup>ème</sup> étape : **1 SN<sub>2</sub>** : conversion du **-OSO<sub>2</sub>R** en **-CN** avec **inversion de configuration**.



**Exercice 5**

- Dans la réaction **1**, le (R)-2-chlorobutane: **substrat secondaire** est traité par l'ion cyanure ( $\text{CN}^-$ ): **substitution nucléophile**  
Le mécanisme réactionnel mis en jeu est de type  **$\text{SN}_2$**  car le solvant (Acétone) est polaire aprotique: **inversion de configuration**.
- Dans la réaction **2**, le (R)-2-iodobutane: **substrat secondaire** est traité par le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ): **substitution nucléophile**  
Le mécanisme réactionnel mis en jeu est de type  **$\text{SN}_1$**  car le solvant ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) est polaire protique.  
En  **$\text{SN}_1$** , on obtient un mélange **Racémique**: (50% R+ 50% S); ce qui explique que le mélange des produits **B** et **C** est sans activité optique, mais chaque composé, pris séparément est chiral.



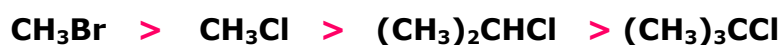
Dans le cas d'un composé halogéné **secondaire**, la nature du nucléophile influe sur les conditions qui permettent de favoriser un mécanisme par rapport à l'autre: un nucléophile fort ( $\text{CN}^-$  nucléophile beaucoup plus fort que  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) favorise la  **$\text{SN}_2$**  alors que la  **$\text{SN}_1$**  ne dépend pas de la nature du nucléophile qui n'intervient pas dans l'étape lente de la réaction.

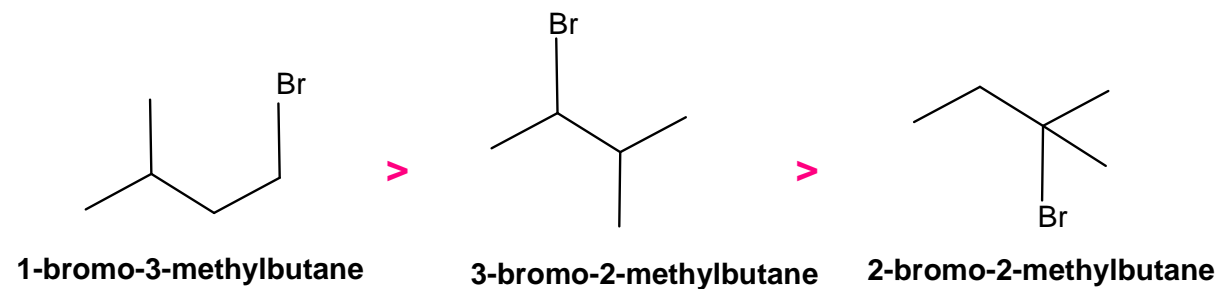
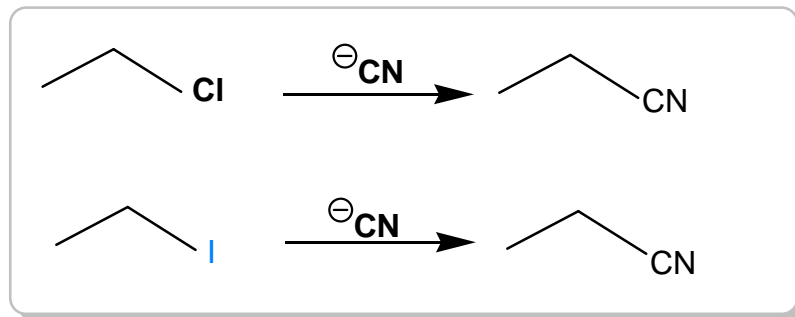
La nature du solvant est également déterminante pour favoriser un mécanisme ou l'autre:

- **$\text{SN}_1$** : solvant polaire protique:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...
- **$\text{SN}_2$** : solvant polaire aprotique: Acétone, DMF, DMSO...

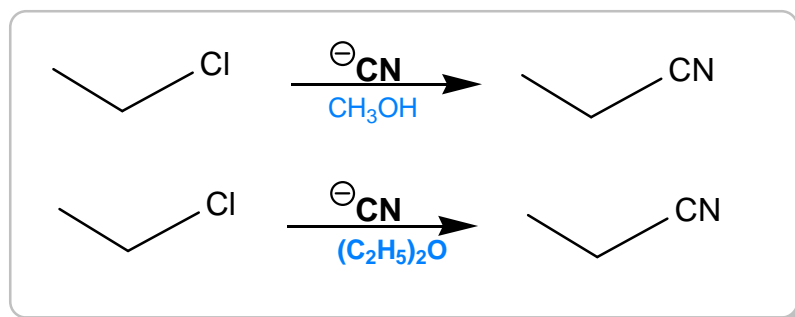
**Exercice 6**

Classement des substrats suivants selon leur réactivité en  **$\text{SN}_2$** :



**Exercice 7**

L'iode (**I**) est meilleur groupement partant que le chlore (**Cl**) : la liaison **C-I** est plus longue que **C-Cl**, donc plus fragile. **La 2<sup>ème</sup> réaction est, par conséquent, plus rapide que la première.**



Pour cette réaction, **le substrat est primaire**, il s'agit donc d'une **SN<sub>2</sub>** : plus rapide dans les solvants polaires aprotiques (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O que dans les solvants polaires protiques (CH<sub>3</sub>OH). **La 2<sup>ème</sup> réaction est, par conséquent, plus rapide que la première.**