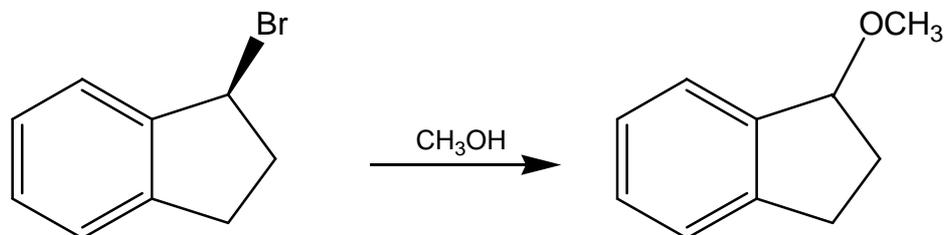


Corrigé des Travaux dirigés (2012-2013)

Exercice 1

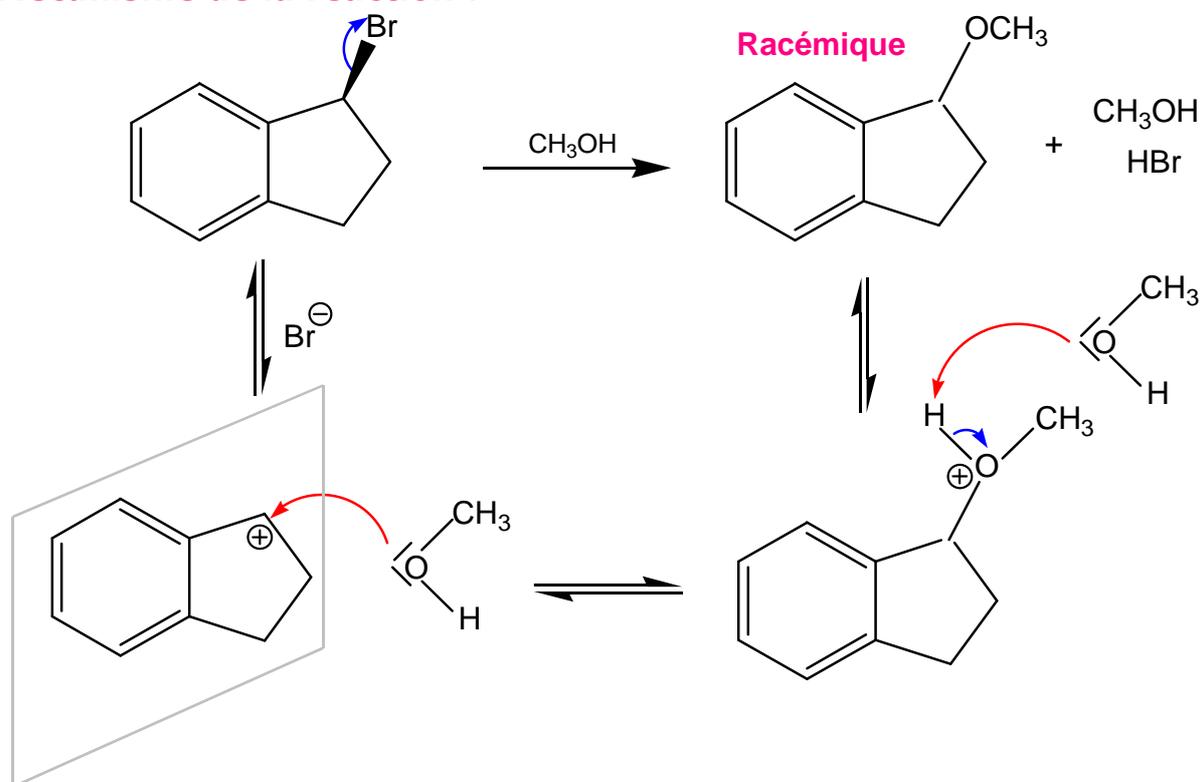
La réaction suivante donne lieu à une réaction de substitution nucléophile de type **SN₁** car le solvant (CH₃OH) est polaire protique.



La substitution nucléophile de type (**SN₁**) est une réaction en 2 étapes :

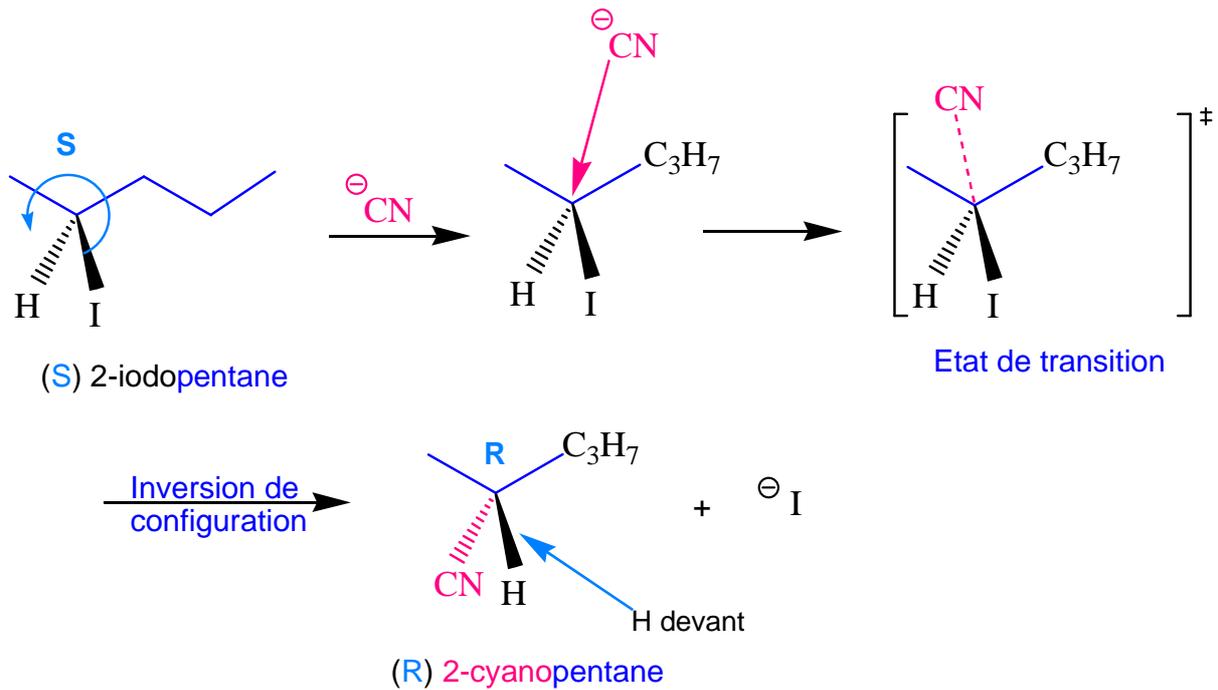
- **1^{ère} étape** (lente et limitante par sa vitesse) : départ du nucléofuge et formation d'un carbocation plan.
- **2^{ème} étape** (rapide) : attaque du réactif nucléophile sur le carbocation, des deux côtés du plan.

Mécanisme de la réaction :



Exercice 2

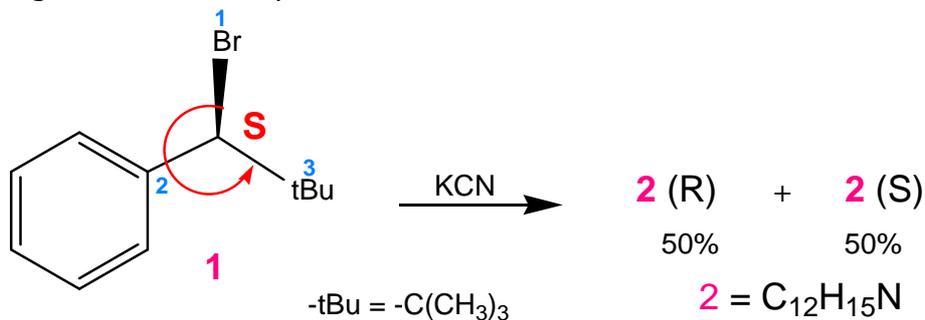
- Le (S)-2-iodopentane: **substrat secondaire** est traité par le cyanure de potassium (KCN) : **substitution nucléophile**
- Le solvant (DMF) est polaire aprotique ⇒ **SN₂**



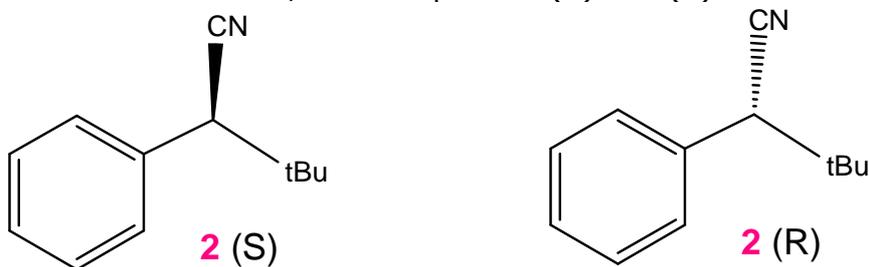
Exercice 3

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

2) Configuration du composé **1** :



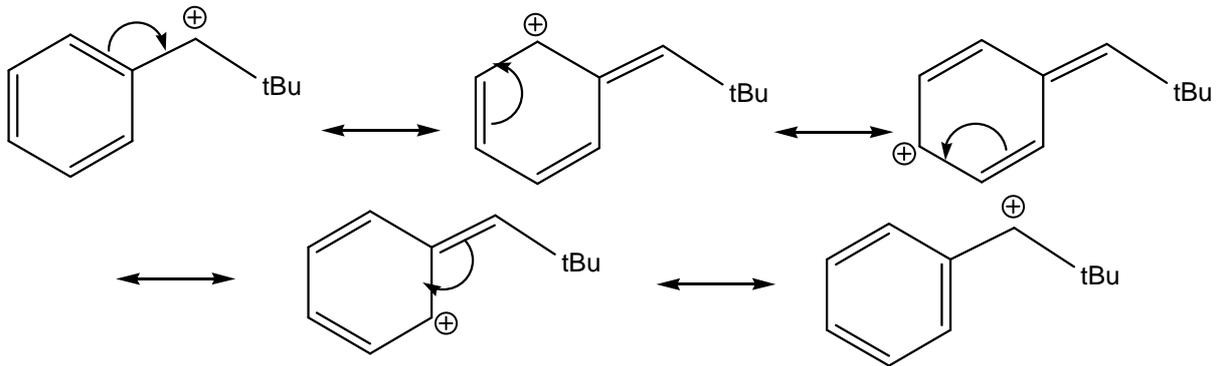
3) Représentation de Cram, des composés **2**(R) et **2**(S) :



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) :

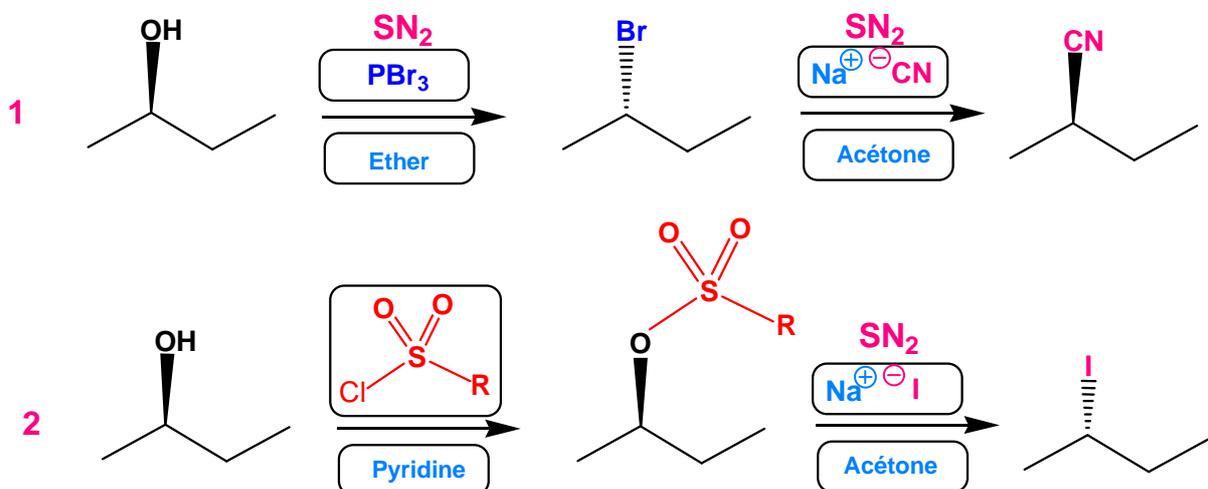


Exercice 4

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

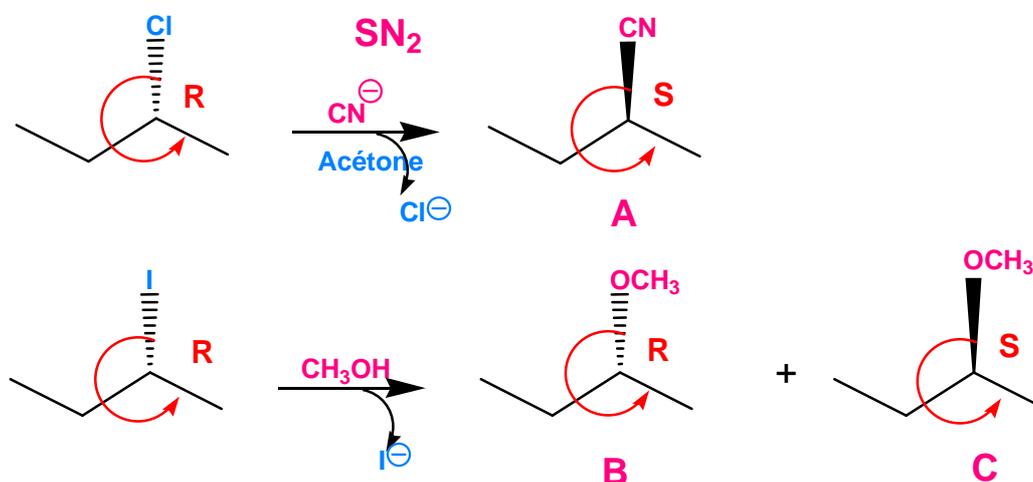
Le groupement **-OH** est un mauvais groupement partant ; par conséquent, la 1^{ère} étape de chaque réaction consiste à convertir **-OH** en un meilleur groupement partant :

- ✓ Pour la réaction **1**, on observe **une double inversion de configuration** ⇒ **2 SN₂** suivies:
 - 1^{ère} **SN₂** : conversion du **-OH** en **-Br**.
 - 2^{ème} **SN₂** : conversion du **-Br** en **-CN**.
- ✓ Pour la réaction **2**, on observe **une rétention de configuration** puis **une inversion de configuration** ⇒ **1 seule SN₂** :
 - 1^{ère} étape : conversion du **-OH** en **-OSO₂R**, sans casser la liaison **C-O** et donc **sans inverser la configuration** puisque **l'oxygène reste attaché au carbone asymétrique**.
 - 2^{ème} étape : **1 SN₂** : conversion du **-OSO₂R** en **-CN** avec **inversion de configuration**.



Exercice 5

- Dans la réaction **1**, le (R)-2-chlorobutane: **substrat secondaire** est traité par l'ion cyanure (CN^-): **substitution nucléophile**
Le mécanisme réactionnel mis en jeu est de type **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 (CH_3OH): **substitution nucléophile**
Le mécanisme réactionnel mis en jeu est de type **SN_1** car le solvant (CH_3OH) est polaire protique.
En **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 (CN^- nucléophile beaucoup plus fort que CH_3OH) favorise la **SN_2** alors que la **SN_1** ne dépend pas de la nature du nucléophile qui n'intervient pas dans l'étape lente de la réaction.

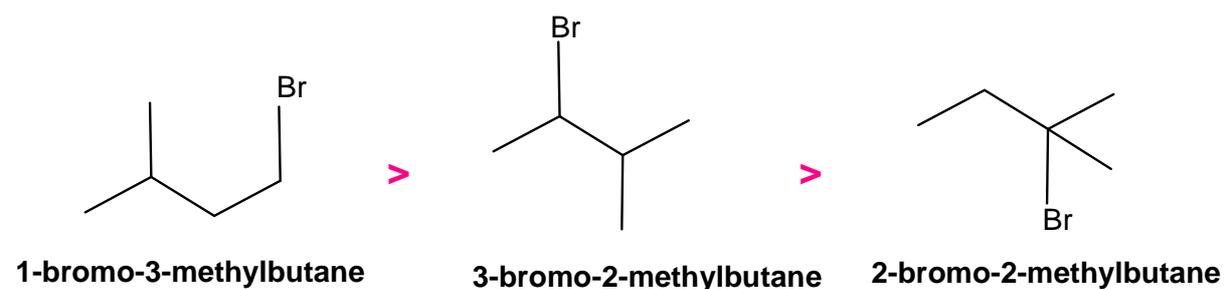
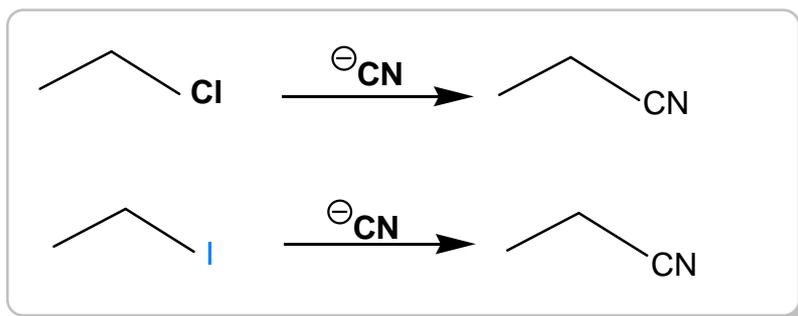
La nature du solvant est également déterminante pour favoriser un mécanisme ou l'autre:

- **SN_1** : solvant polaire protique: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH , H_2O ...
- **SN_2** : solvant polaire aprotique: Acétone, DMF, DMSO...

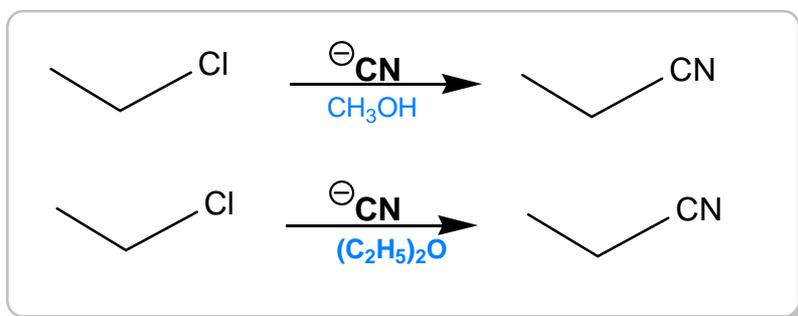
Exercice 6

Classement des substrats suivants selon leur réactivité en **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^{ème} réaction est, par conséquent, plus rapide que la première.**



Pour cette réaction, **le substrat est primaire**, il s'agit donc d'une **SN₂** : plus rapide dans les solvants polaires aprotiques $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ que dans les solvants polaires protiques (CH_3OH) . **La 2^{ème} réaction est, par conséquent, plus rapide que la première.**