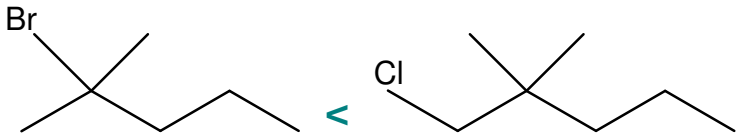
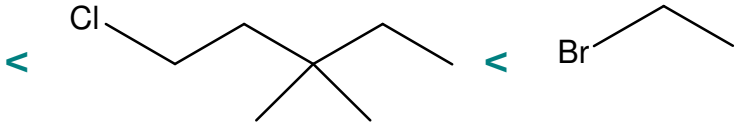
Corrigé des Travaux dirigés (2013-2014)

Exercice 1

Classement des substrats suivants selon leur réactivité en **SN_2** :

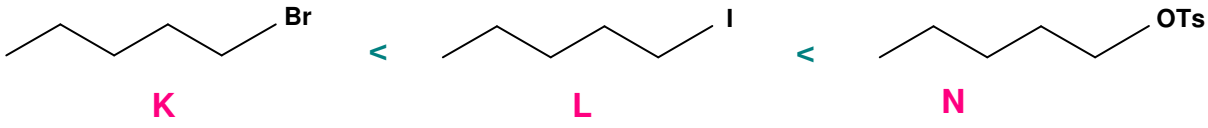


2-bromo-2-methylpentane 1-chloro-2,2-dimethylpentane

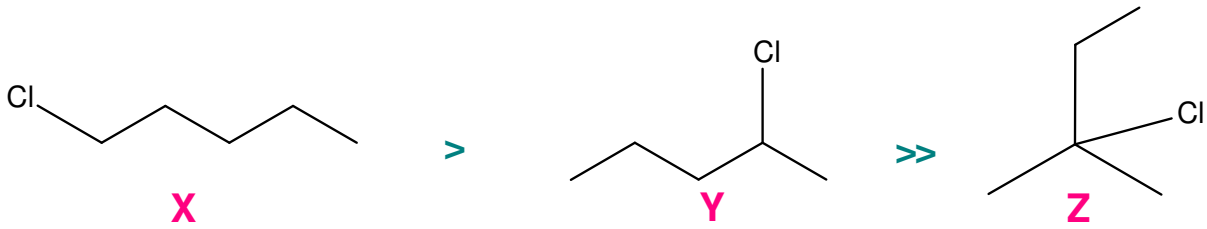


1-chloro-3,3-dimethylpentane bromoethane

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2I$ > $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Cl$ > $(CH_3)_3CCH_2I$ > $(CH_3)_2CHI$ > $(CH_3)_3CCl$



K L N



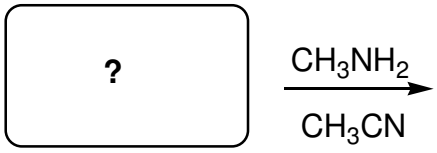
X Y Z

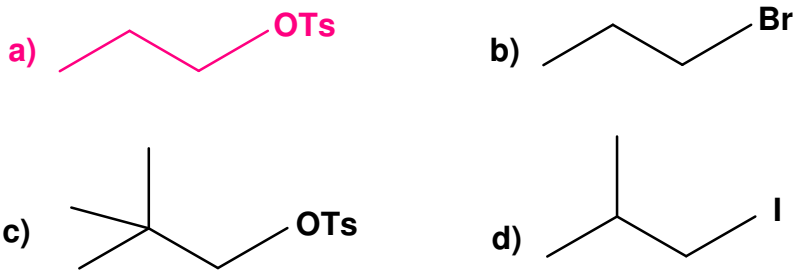
Exercice 2

Classement des substrats suivants selon leur réactivité en **SN_1**:
$(CH_3)_3CCl$ > CH_3CHICH_3 > $CH_3CHBrCH_3$ > $CH_3CH_2CH_2I$ > CH_3Br

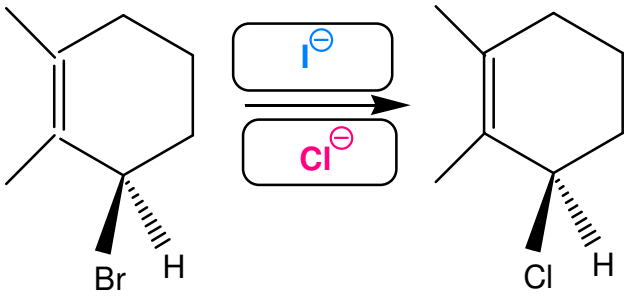
Exercice 3

La réaction est une **SN_2** : acétonitrile: solvent polaire aprotique.
Le substrat **(a)** réagit plus vite en **SN_2** : substrat primaire, substitué par le tosylate (très bon groupement partant).



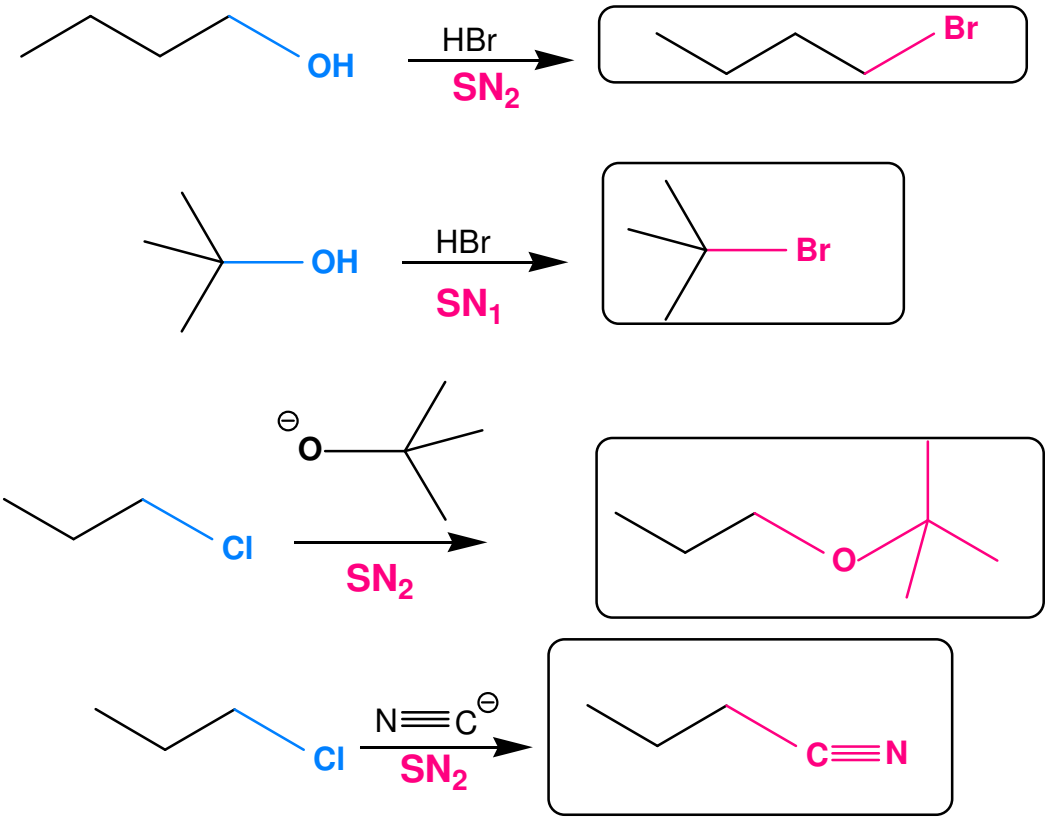


Exercice 4



✓ Pour la réaction **1**, on observe **une double inversion de configuration** ⇒ **2** SN_2 suivies:

- 1ère SN_2 : conversion du **–Br** en **–I**.
- 2ème SN_2 : conversion du **–I** en **–Cl**.



Exercice 5

Les meilleurs nucléophiles pour une réaction **SN_2** sont :

a) $HOCH_2CH_3$
b) CH_3O^- Na^+
c) Na^+ $^-OCH_2CH_3$
d) CH_3OH
e) H_2O

Remarque : Une entité chargée est meilleur nucléophile que la molécule neutre correspondante. Pour une **SN_2**, on utilise des nucléophiles forts.

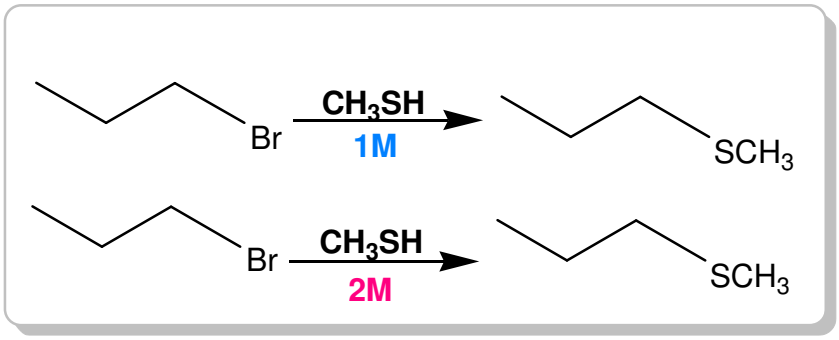
Exercice 6

Les meilleurs nucléophiles pour une réaction **SN_1** sont :

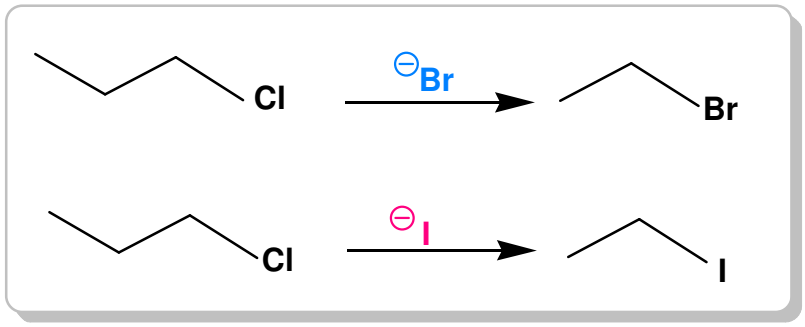
a) $HOCH_2CH_3$
b) CH_3O^- Na^+
c) Na^+ $^-OCH_2CH_3$
d) CH_3OH
e) H_2O

Remarque : Une entité chargée est meilleur nucléophile que la molécule neutre correspondante. Pour une **SN_1**, on utilise des nucléophiles moyens.

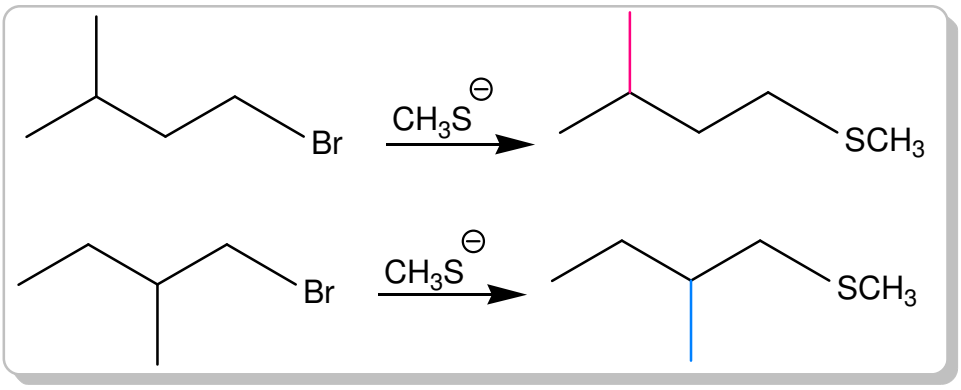
Exercice 7



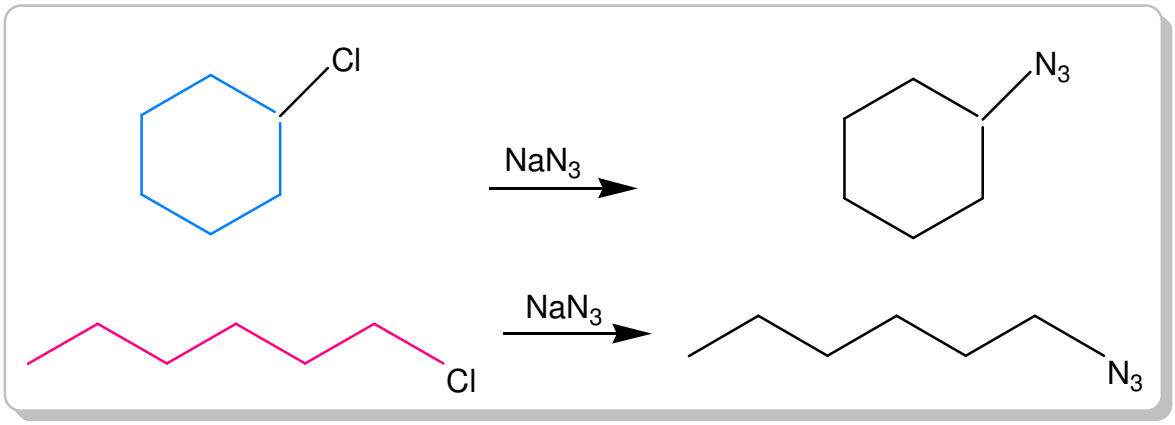
Pour cette réaction, **le substrat est primaire**, il s'agit donc d'une **SN_2** : la vitesse de réaction dépend de la concentration du substrat et du nucléophile. **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.



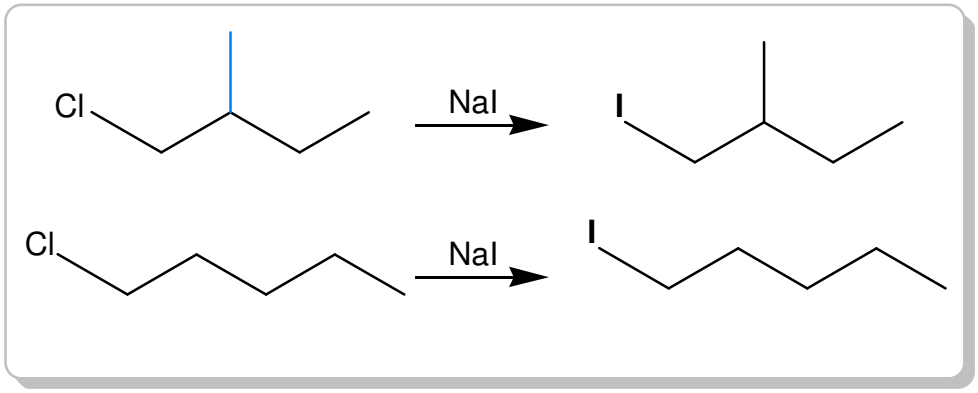
La nucléophilie augmente de haut en bas, dans le tableau périodique : L'iode (**I**) est donc, meilleur nucléophile que le brome (**Br**). **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.



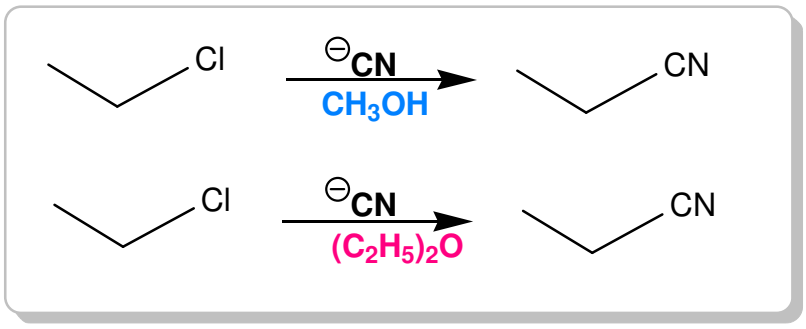
Pour cette réaction, **le substrat est primaire** et ($\mathbf{CH_3S^-}$) est un bon nucléophile, il s'agit donc d'une $\mathbf{SN_2}$: le 2ème substrat est substitué en β (gêne stérique), alors que le 1er substrat est substitué plus loin du carbone fonctionnel. **La 1ère réaction est, par conséquent, plus rapide que la seconde**.



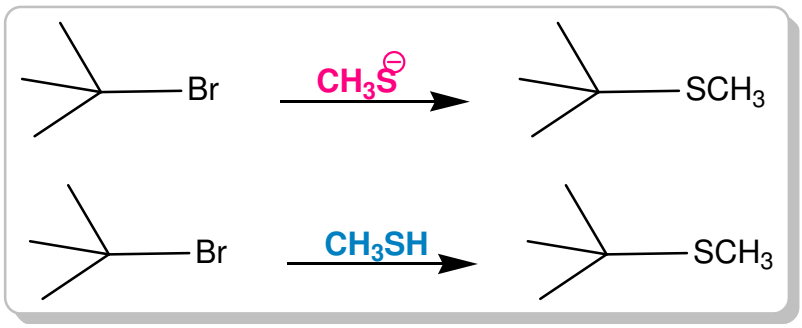
Pour cette réaction, on utilise $\mathbf{N_3^-}$ qui est **un bon nucléophile**, il s'agit donc d'une $\mathbf{SN_2}$: le 1er substrat est cyclique (secondaire), alors que le 2ème substrat est primaire. **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.



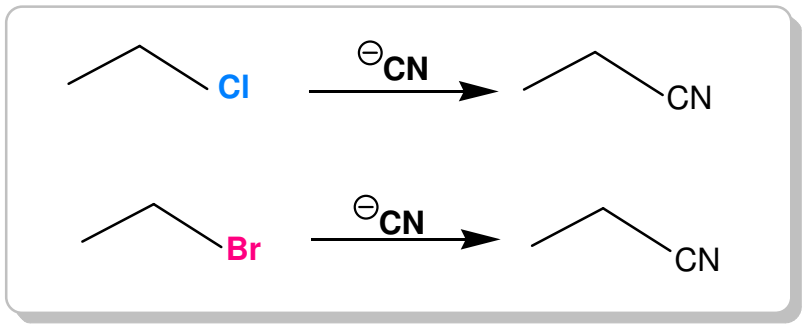
Pour cette réaction, **le substrat est primaire** et ($\mathbf{I^-}$) est un bon nucléophile, il s'agit donc d'une $\mathbf{SN_2}$: le 1er substrat est substitué en β (gêne stérique), alors que le 2ème substrat n'est pas substitué. **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.



Pour cette réaction, **le substrat est primaire**, il s'agit donc d'une $\mathbf{SN_2}$: plus rapide dans les solvants polaires aprotiques $(C_2H_5)_2O$ que dans les solvants polaires protiques (CH_3OH). **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.



Une entité chargée ($\mathbf{CH_3S^-}$) est meilleur nucléophile que la molécule neutre correspondante ($\mathbf{CH_3SH}$).
Pour cette réaction, **le substrat est tertiaire**, il s'agit donc d'une $\mathbf{SN_1}$:
Le nucléophile n'intervient pas dans la 1ère étape de la réaction (étape déterminante) et **les 2 réactions se font à la même vitesse**.



Pour cette réaction, **le substrat est primaire**, il s'agit donc d'une **SN_2** : le brome (**Br**) est meilleur groupement partant que le chlore (**Cl**) : la liaison **C-Br** est plus longue que **C-Cl**, donc plus fragile. **La 2ème réaction est, par conséquent, plus rapide que la première**.

Nucléophiles forts et basiques: NaOH, NaOR, $NaNH_2$, $NaNR_2$
Nucléophiles forts et non-basiques: NaSH, NaSR, NaCN, NaN_3, X-
Nucléophiles faibles et non-basiques: H_2O, ROH, RCO_2H