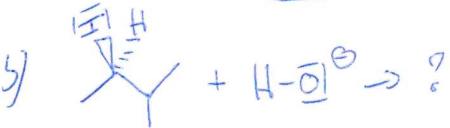


Entraînement 1



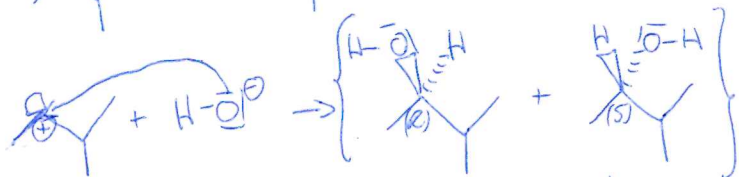
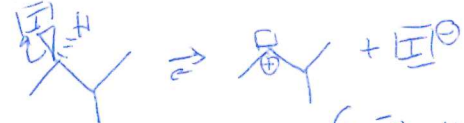
↳ donne raib le carbocation CC(C)C^+ primaire, sans mésomérie donc non envisagé.  $\Rightarrow$  ~~S<sub>N</sub>1~~

↳ S<sub>N</sub>2 mais pas d'atome de carbone asymétrique donc étude de stéréosélectivité non nécessaire,



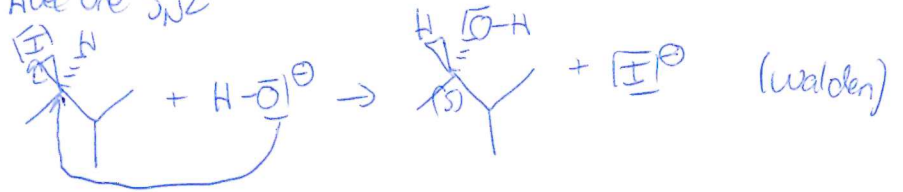
↳ donne raib le carbocation CC(C)C^+ secondaire, sans mésomérie.  $\Rightarrow$  S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 peuvent être envisagés (S<sub>N</sub>2 peut être majoritaire car nucléophile fort).

α Avec une S<sub>N</sub>1:



↑ en même quantité  
↑ car l'approche est équivalente sur les deux faces du carbocation

α Avec une S<sub>N</sub>2

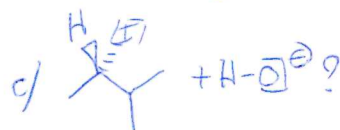


Complément : Il est envisageable pour une mesure de polarimétrie d'avoir accès aux proportions des deux énantiomères. st est alors possible de calculer la part de S<sub>N</sub>1 et la part de S<sub>N</sub>2.

Exemple: 80% de produit (S), 20% de produit (R)  
x est le pourcentage de S<sub>N</sub>1, 1-x celui de S<sub>N</sub>2

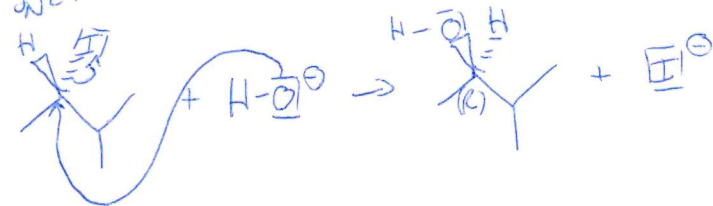
$$\left. \begin{array}{l} x\% \text{ S}_{N1} \rightarrow x\% \text{ (R)} \\ \quad \quad \quad \downarrow x\% \text{ (S)} \\ (1-x)\% \text{ S}_{N2} \rightarrow (1-x)\% \text{ (S)} \end{array} \right\} (1-\frac{x}{2})\% \text{ (S)}$$

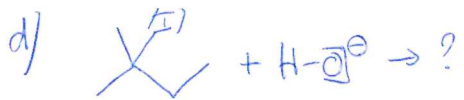
$$\frac{x}{2} = 0,20 \quad (\text{car } 1-\frac{x}{2} = 0,80) \Rightarrow \begin{cases} 40\% \text{ de S}_{N1} \\ 60\% \text{ de S}_{N2} \end{cases}$$



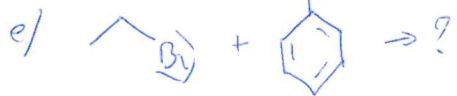
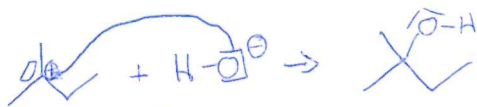
• étène analyse que précédemment.  
• étène produits de S<sub>N</sub>1 car même carbocation intermédiaire

• S<sub>N</sub>2:

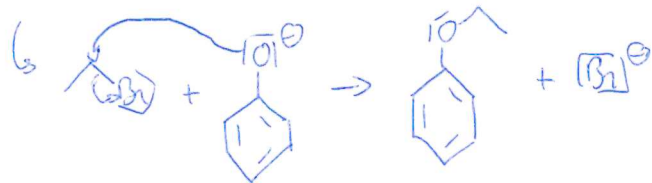




↳ donnerait le carbocation ~~tert~~ tertiaire  $\Rightarrow S_N1$   
 ↳ halogénoalcane tertiaire encombré  $\Rightarrow S_N2$

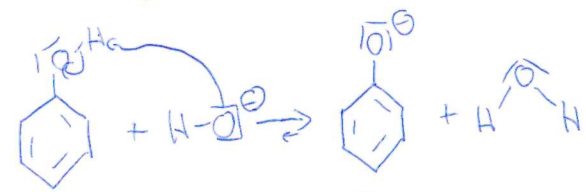


↳ donnerait le carbocation primaire, sans mésomère  $\Rightarrow S_N2$



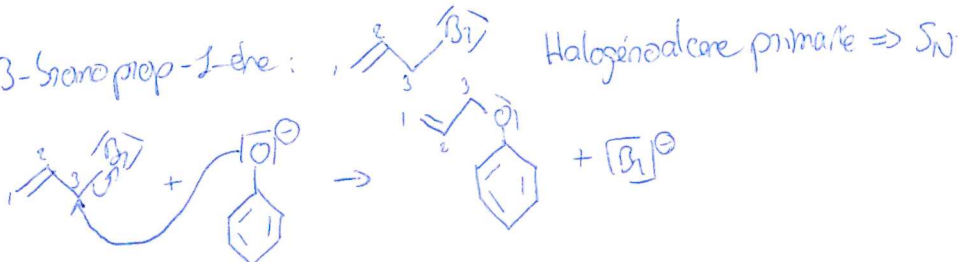
Entraînement 2

1 Réaction acido-basique:



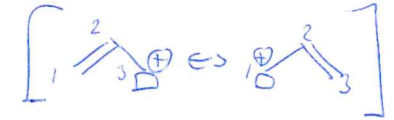
↳ Nucleophile par un dnp sur l'oxygène.

2 3-bromo prop-1-ène:

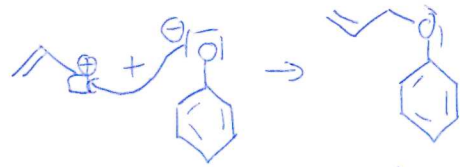


③

3, Carbocation issu du 3-bromoprop-1-ène:

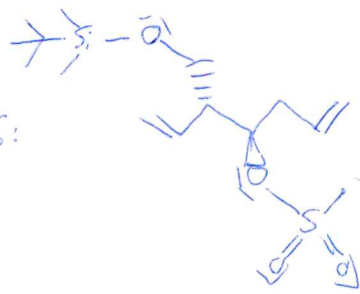


Carbocation stabilisé:  $S_N1$

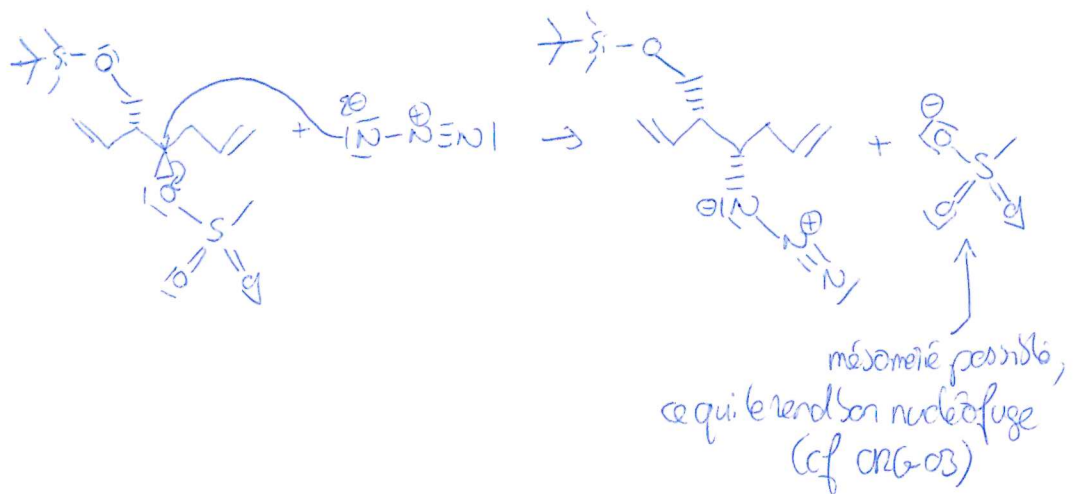


Entraînement 3

1 Structure du produit 16:



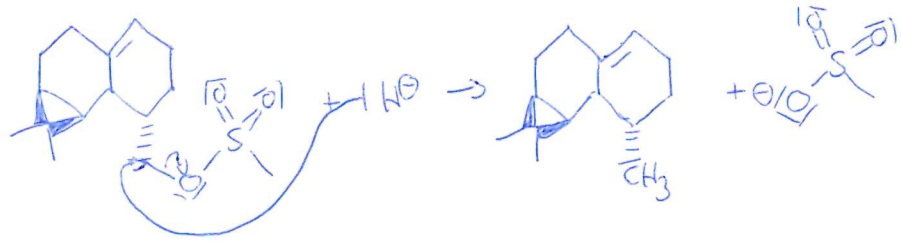
3 Produit de substitution nucléophile



④

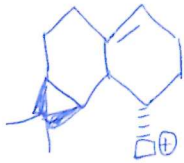
## Entraînement 4

- 1 La formation de 9 est une substitution nucléophile.
- 2 Mécanisme de formation de 9:  $S_N2$  (pas de stabilisation du carbocation intermédiaire de  $S_N1$ ).

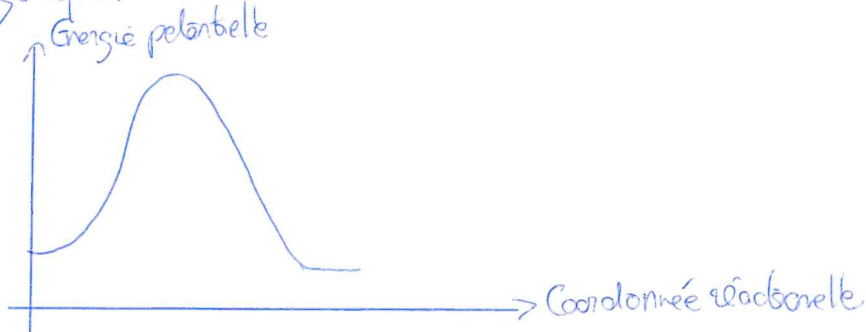


ordre global: 2 (v= le [8] [C(1)A(1)H<sub>4</sub>])

- 3 Une  $S_N1$  conduirait au carbocation primaire, non stabilisé par résonance suivant:



- 4 Profil énergétique:



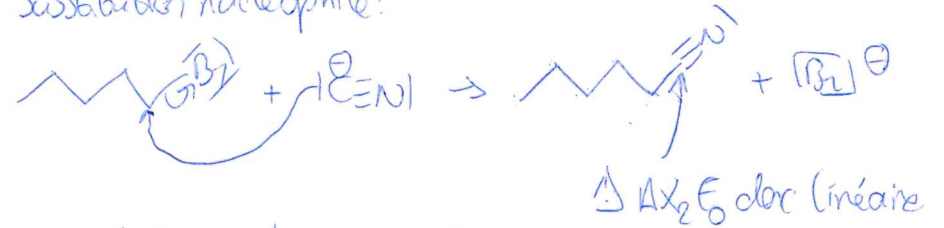
- 5 stéréosélectivité:

Le nucléophile approche dans l'axe de la liaison carbone-nucléofuge ce qui entraîne la stéréosélectivité de la réaction (cas échéant l'inversion de Walden)

## ⑤ Entraînement 5

- 1 L'ion cyanure permet l'empoussièrément (comme au sériépolycyano, ...)
- 2 Structure de Lewis de l'ion cyanure:  $|\text{C}\equiv\text{N}|^-$

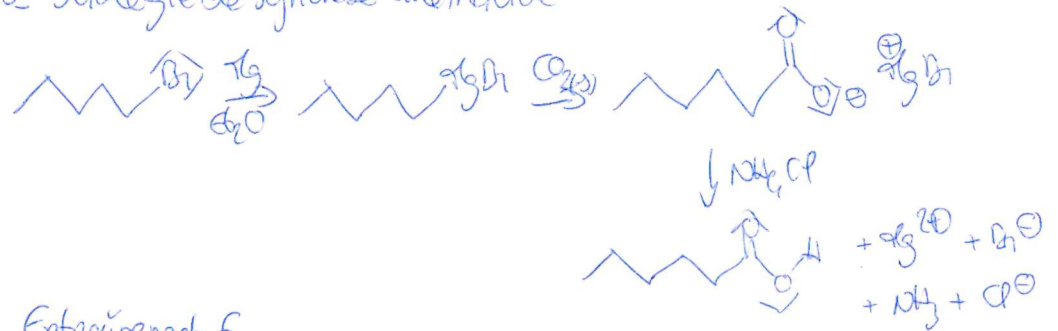
- 3 Substitution nucléophile:



$S_N2$  con hydrogénéalcoole primaire

- 4 Produit d'hydrolyse acide

- 5 Stratégie de synthèse alternative

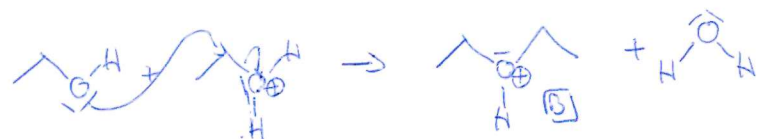


## Entraînement 6

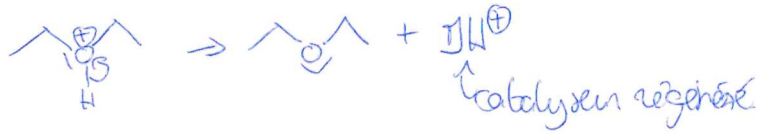
- 1 Ethanol en milieu acide



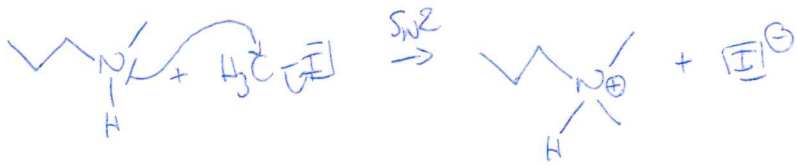
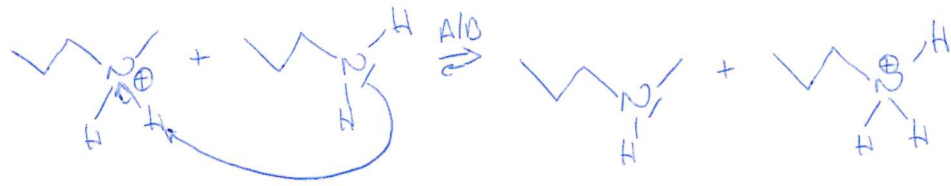
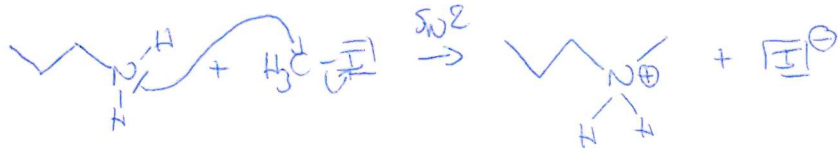
- 2 Substitution nucléophile ( $S_N2$  con aucune stabilisation du carbocation)



### 3. Déprotonation finale



### Entraînement 7



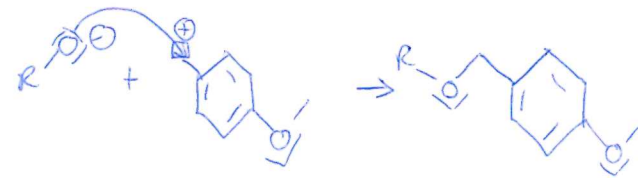
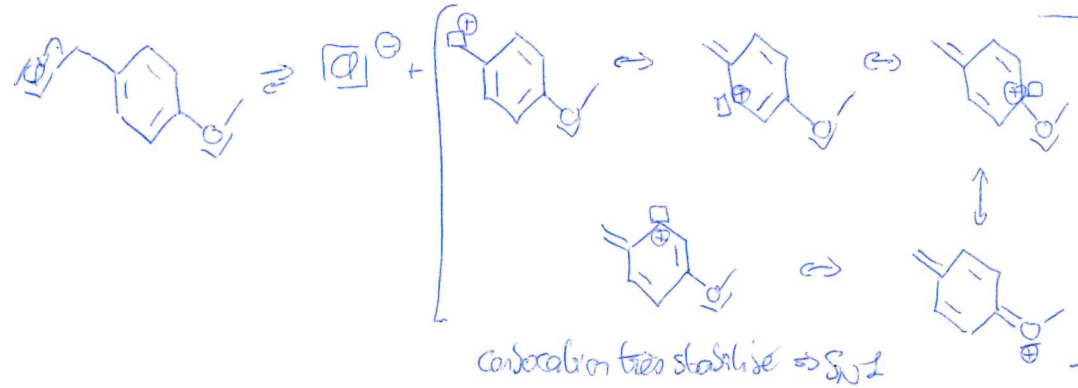
ammonium quaternaire

Plus de réaction acido-basique ensuite, on plus d'atome d'hydrogène relié à l'azote.

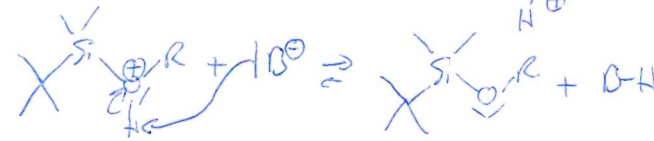
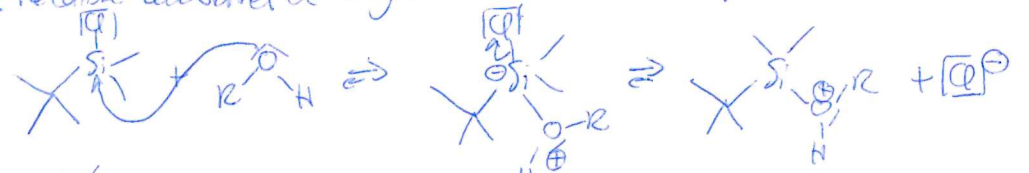
(7)

### Entraînement 8

1. réaction de transformation ROH → ROArB

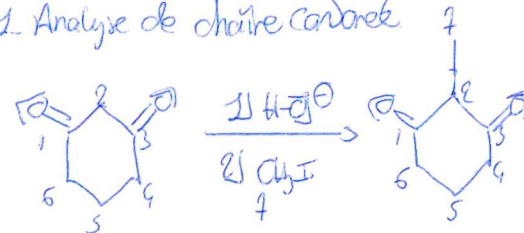


2. réaction réversible de silylation avec intermédiaire pentacoordonné

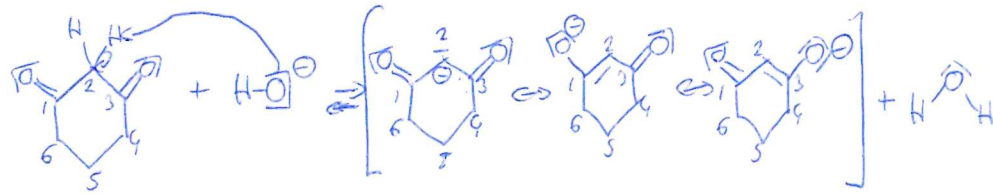


### Entraînement 9

1. Analyse de chaîne carbonée



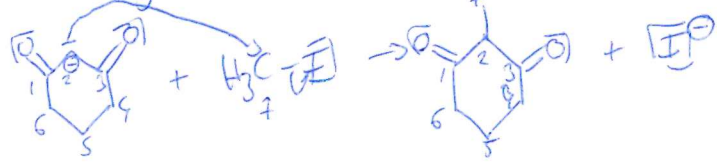
## 2 Formation d'un anion



(9)

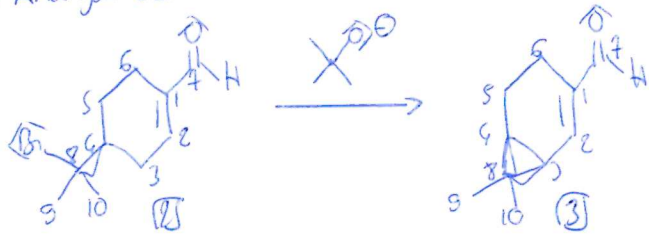
## 3 Substitution nucleophile

Halogénoalcane primaire  $\Rightarrow S_N2$

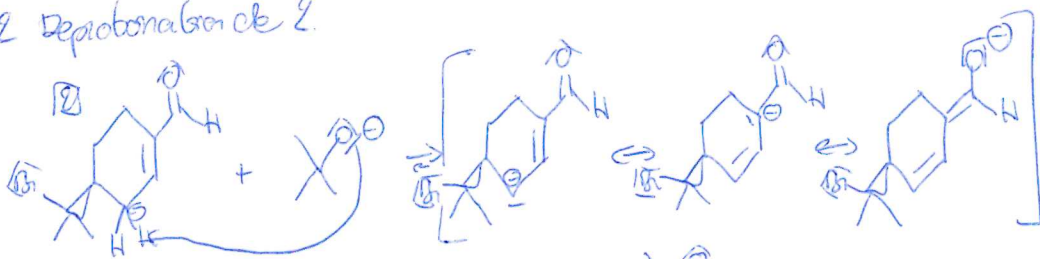


## Entraînement 10

### 1 Analyse de chaîne carbonée

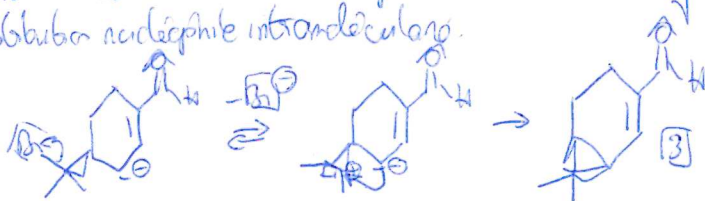


### 2 Déprotonation de 2.



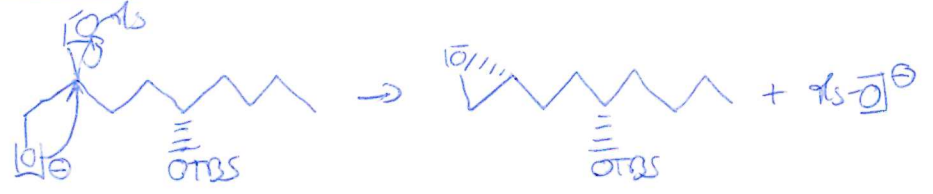
Le carbanion obtenu est stabilisé par résonance d'où sa formation préférable

### 3 Substitution nucléophile intramoléculaire.



## Entraînement 11

(10)



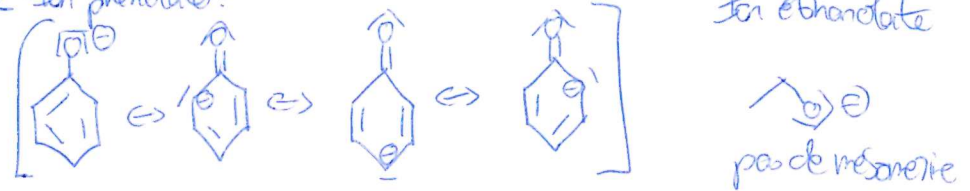
SN2 donc inversion de configuration due à la stéréochimie

## Entraînement 12

### 1. Bromure d'allylmagnésium

Cond. classiques:  $\text{EtMgBr} + \text{R}_2\text{C=O}$ , solvant éther, pas d'eau (verre séché, gants à  $\text{CaCl}_2$ ), atmosphère inerte, ajout goutte-à-goutte de R

### 2. Ion phénolate:

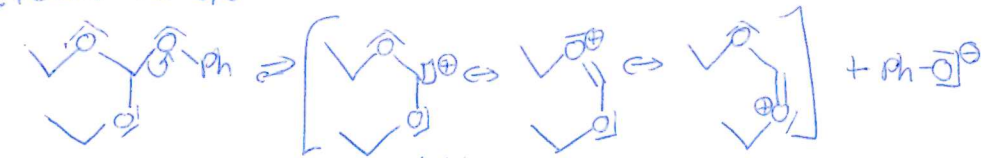


Ion éthoxide

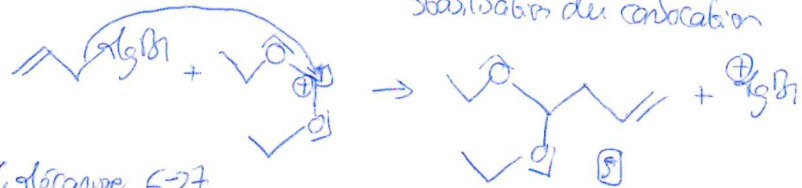
pas de résonance

Le groupe  $\text{PhO}^-$  est donc meilleur partant.

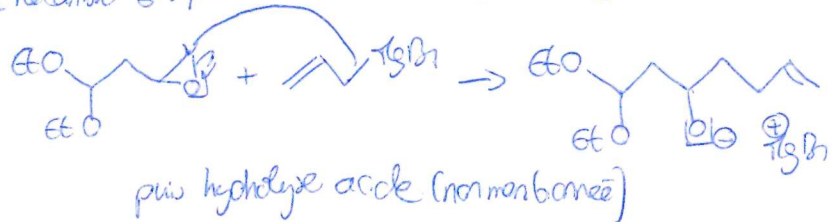
### 3. Réaction de SN



stabilisation du carbocation



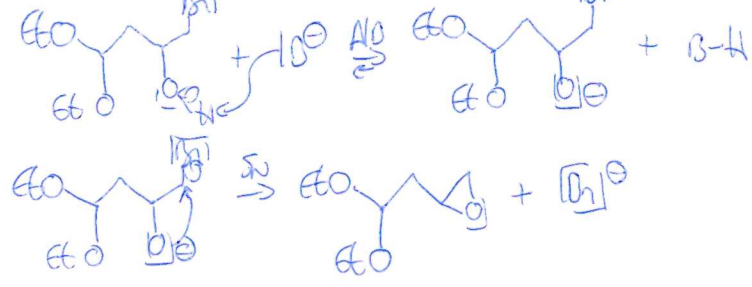
### 4. Réaction 6-7



puis hydrolyse acide (non mélangée)

Cette réaction est régiosélective car l'ouverture du cycle auroit pu s'effectuer sur l'autre atome de carbone.

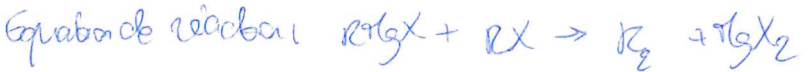
5 En plaçant 8 en milieu basique OH se transforme en  $-O^-$ , et peut effectuer une  $S_N2$  intramoléculaire pour former 6.



6 Réaction de duplication



Pour l'éviter on ajoute goutte-à-goutte le bromoalcane dans le milieu réactionnel contenant le magnésium, pour éviter tout excès de local conduisant à la réaction précédente.



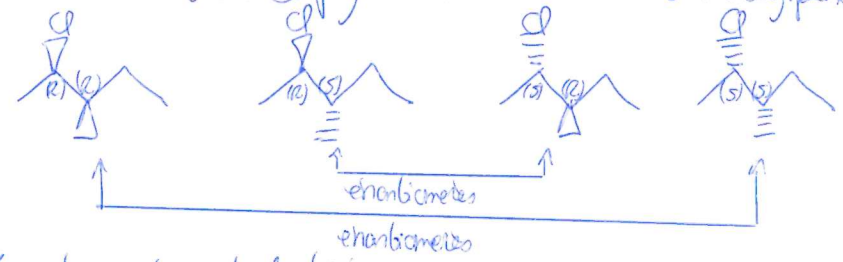
7 Lors de la formation de 7 le groupe OH peut se former devant comme derrière:



Ce sont des énantiomères (images l'un de l'autre par un miroir plan) dont les propriétés physico-chimiques sont identiques, donc ils sont difficilement séparables (il faut un auxiliaire chiral)

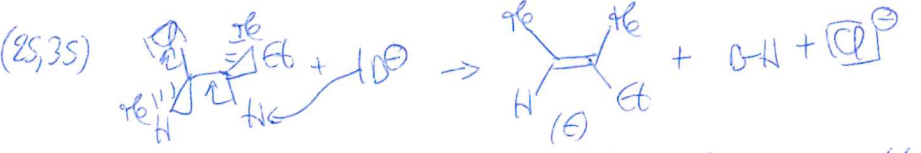
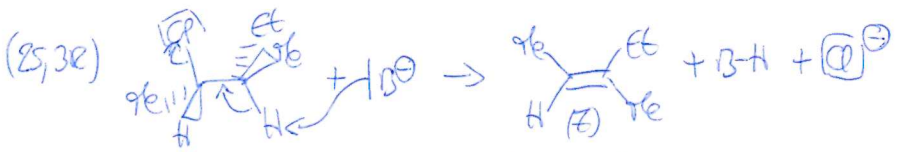
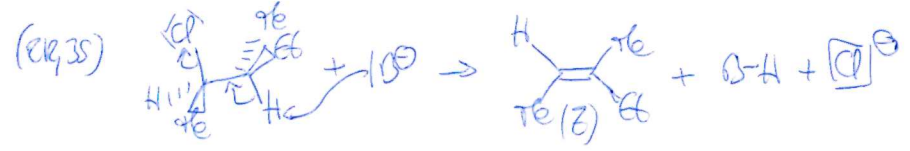
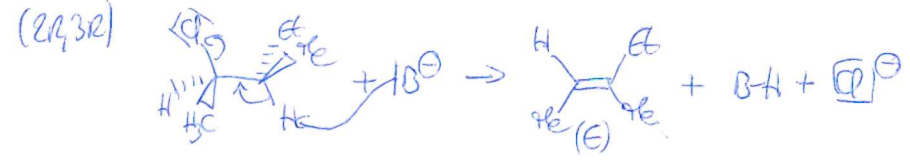
(v) Entraînement 13

1 Stéréoisomères de configuration du 2-chloro-3-méthylpentane



Les autres paires sont diastéréoisomères

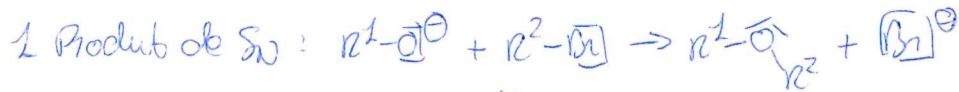
2 Élimination E2



3 La réaction formant à chaque fois préférentiellement un stéréoisomère de configuration elle est stéréosélective

La stéréochimie du produit écart liée à celle du réactif, la réaction est aussi stéréospécifique

## Entraînement 14



2 Voies de synthèse envisageables

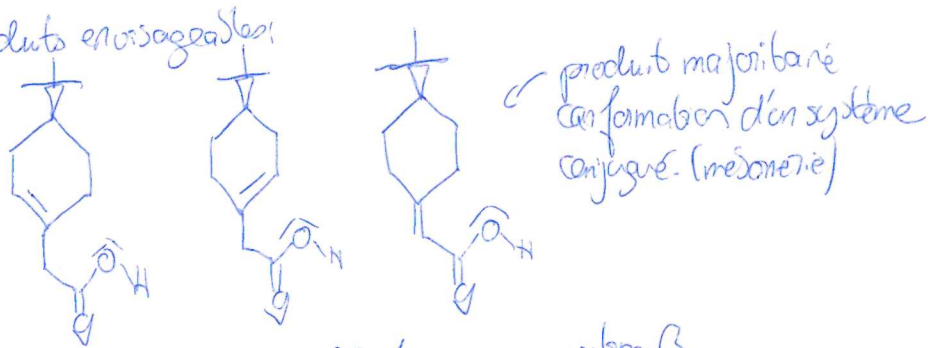


3 Voie privilégiée: B) car aucun risque d'élimination sur le composé bromé (pas d'atome d'hydrogène en  $\beta$ )

## Entraînement 15

1  $12 \rightarrow 13$  est une réaction d'élimination.

2 Produits envisageables:



3 B est la base qui sert à déprotoner en position  $\beta$

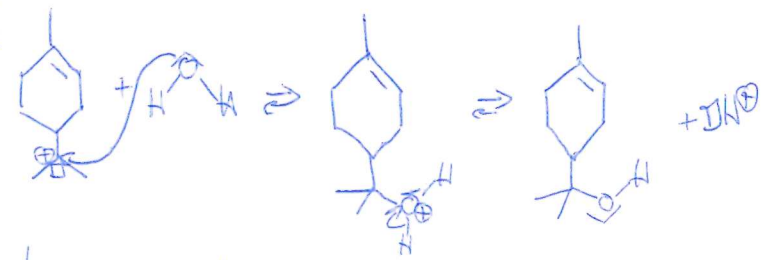
4 Deux équivalents sont nécessaires car le premier réagit avec le groupe  $-CO_2H$  ( $RCO_2H + B^- \rightarrow RCO_2^- + BH$ )

5 La molécule 13 est donc obtenue en ré-acidifiant le milieu réactionnel.

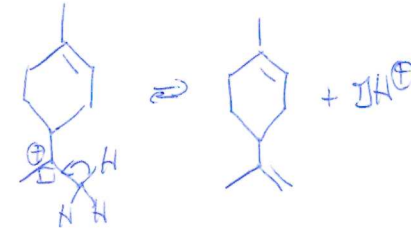
(13)

## Entraînement 16

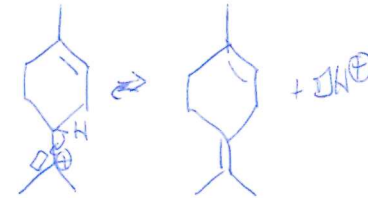
1 Formation de 1:



Formation de 2:



Formation de 3:



2 La formation de 1 est la fin d'une  $S_N1$ , celles de 2 et 3 sont des fins de  $E1$

3 La double liaison carbon-carbone formée dans le terpène est plus substituée que celle de limonène, ce qui explique la quantité supérieure (régio de Zaitsev)

4 La solution d'hydrogencarbonate de sodium sert à retirer les acides dissous dans la phase organique (lavage basique)

5 La phase étherée est séchée en ajoutant du sulfate de magnésium anhydre.

(14)