

# TD O3

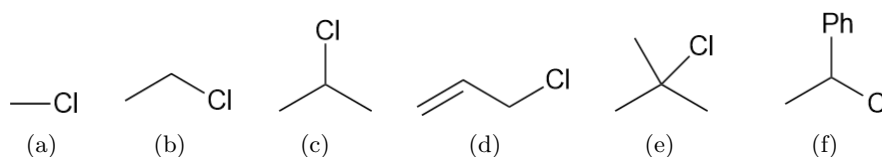
## Substitutions et éliminations

### Application directe du cours

#### Exercice 1: Stabilité de carbocations

■□□□

Classer les carbocations issus des molécules suivantes par ordre de stabilité.



#### Exercice 2: Produits de $S_N2$

■■□□

En admettant un mécanisme de type  $S_N2$ , prévoir le produit obtenu par la réaction de soude sur :

- 1) Le (S)-2-bromobutane.
- 2) Le (S)-1-chloro-1-ethoxyethane.

#### Exercice 3: Hydrolyse acide

■■□□

Le (R)-2-iodo-2-phénylbutane subit une hydrolyse acide en milieu aqueux.

- 1) Identifier le mécanisme le plus probable.
- 2) En déduire le ou les produits obtenus. Préciser la sélectivité de la réaction.

#### Exercice 4: Etude de $S_N2$

■■□□

Pour chaque exemple, indiquer les conditions qui aboutissent à la  $S_N2$  la plus rapide :

- 1-bromopentane avec  $HO^-$  ou 3-bromopentane avec  $HO^-$
- 2-iodobutane avec  $HO^-$  ou 2-chlorobutane avec  $HO^-$
- L'iodométhane avec MeOH ou l'iodométhane avec MeONa

#### Exercice 5: Etude de $S_N1$

■■□□

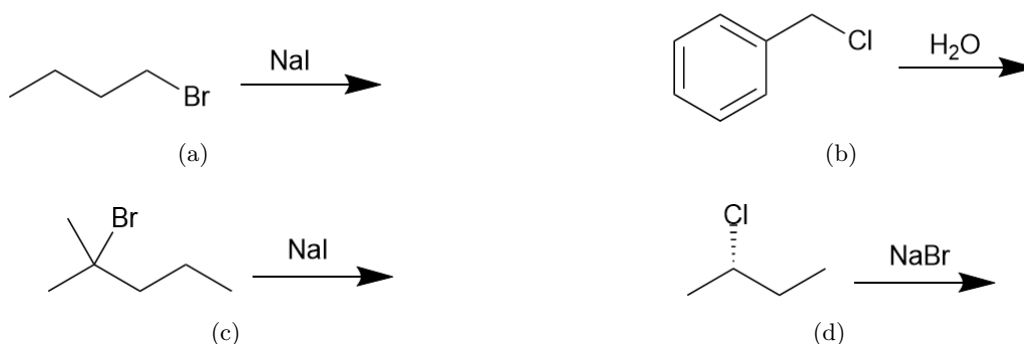
Pour chaque couple de molécule que vous aurez au préalable dessiné, indiquer celle qui réagira le plus vite selon le mécanisme de  $S_N1$  :

- 2-bromo-2-méthylpropane et 2-bromopropane
- 2-chloro-2-méthylpropane et 2-bromo-2-méthylpropane
- 2-bromopropane et le bromobenzyle ( $Ph - CH_2 - Br$ )
- 2-bromopropane avec le méthanol et le 2-bromopropane avec le méthanolate de sodium (MeONa)

**Exercice 6: S<sub>N</sub>1 ou S<sub>N</sub>2 ?**

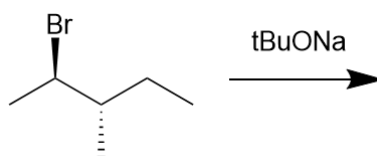
■■□□

Pour chaque réaction, déterminer le produit et indiquer si le mécanisme favorisé est une S<sub>N</sub>1 ou une S<sub>N</sub>2.

**Exercice 7: Elimination E<sub>2</sub>**

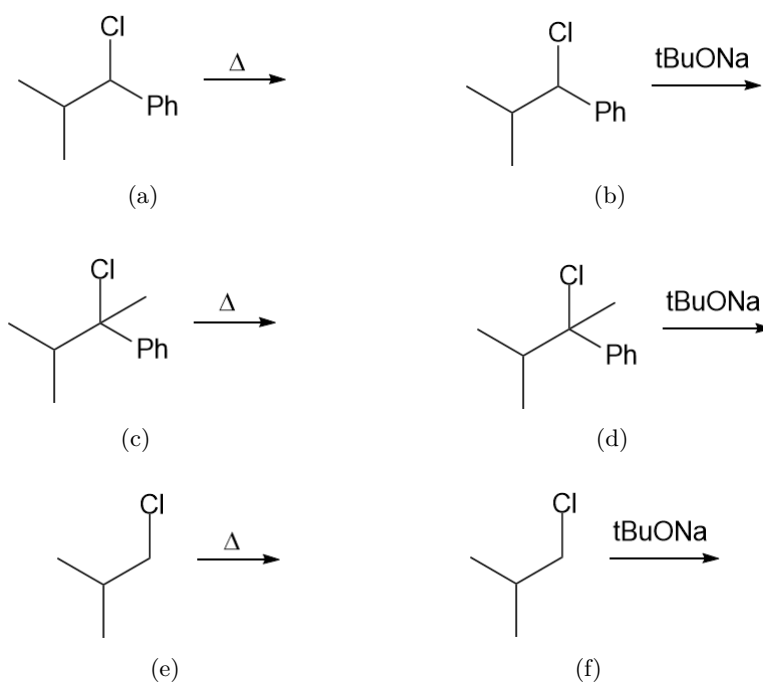
■■□□

Justifier que les conditions suivantes résultent en une élimination E<sub>2</sub> plutôt qu'une E<sub>1</sub> ou une S<sub>N</sub> et donner la structure du produit majoritaire. Préciser la nature de la sélectivité observée.

**Exercice 8: Mécanisme E<sub>1</sub> ou E<sub>2</sub> ?**

■■□□

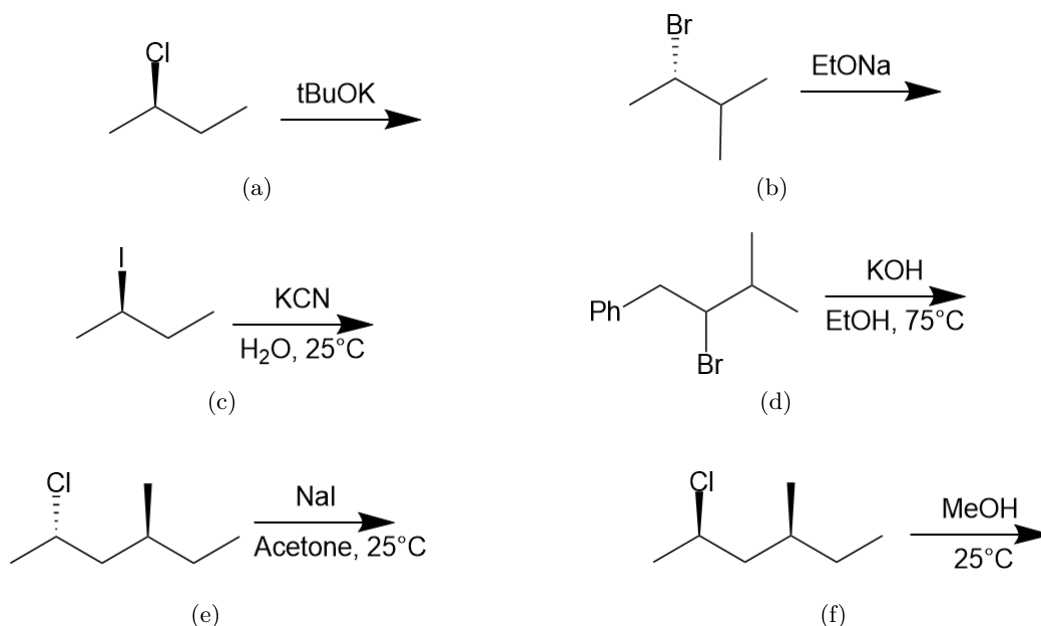
Déterminer le produit majoritaire issu d'une élimination et préciser le mécanisme. On précise que le symbole  $\Delta$  signifie que l'on chauffe.



**Exercice 9: Elimination ou Substitution ?**

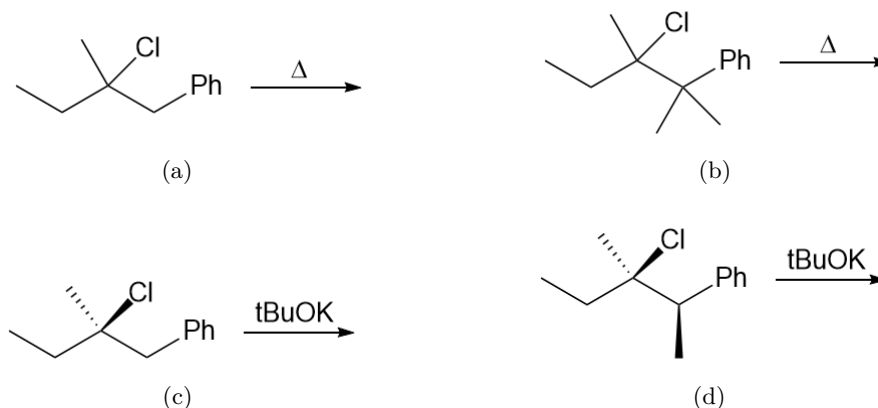
■■□□

Déterminer le ou les produit(s) majoritaire(s) des réactions suivantes et préciser le mécanisme de leur formation.

**Exercice 10: Régiosélectivité des éliminations**

■■□□

On considère les réactifs et conditions suivantes. Préciser le produit majoritaire obtenu et le mécanisme.

**Pour réfléchir un peu plus****Exercice 11: Comparaisons de cinétiques**

■■□□

La réaction à 298K du méthanol sur le 4-méthoxyphénylchlorométhane est 2500 plus rapide que la même réaction sur le phénylchlorométhane qui elle-même est 3000 plus rapide que la réaction sur le 4-nitrophénylchlorométhane. Proposer le mécanisme de la réaction et expliquer ces observations.

**Exercice 12: Hydrolyse du bromooctane**

■■□□

L'hydrolyse du (R)-2-bromooctane dans un mélange eau/éthanol conduit à 83% de (S)-octan-2-ol et 17% de (R)-octan-2-ol. En revanche, la même réaction dans le même solvant sur le (R)-1-bromo-1-phénylethane

conduit à la racémisation complète.

- 1) Dessiner les réactifs et les produits obtenus.
- 2) Donner les mécanismes possibles.
- 3) Expliquer l'observation réalisée.

### Exercice 13: Action des ions cyanures

■■□□

Identifier le produit majoritaire et le mécanisme de formation de la réaction des ions cyanures avec du 1-bromo-3-chloropropane dans un mélange eau éthanol :

- 1) En présence d'un équivalent d'ion cyanure.
- 2) En présence d'un large excès d'ion cyanure.

### Exercice 14: S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2

■■□□

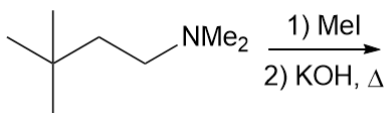
L'action de la soude sur le (R)-2-chlorobutane se fait simultanément selon un mécanisme S<sub>N</sub>1 et S<sub>N</sub>2 .

- 1) Quels produits obtient-on ?
- 2) Expliquer pourquoi on peut obtenir ces deux produits. Comment pourrait-on en favoriser plus l'un que l'autre ?
- 3) On obtient les proportions (S)/(R) : 70 :30. Estimer le pourcentage de S<sub>N</sub>1 et de S<sub>N</sub>2 .

### Exercice 15: Synthèse en deux étapes

■■□□

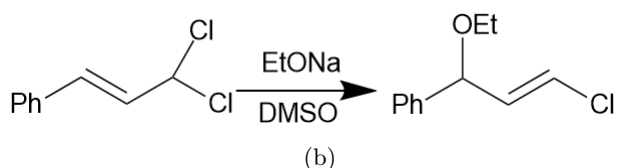
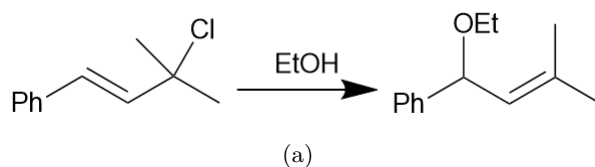
On considère la synthèse en deux étapes résumé ci-dessous. Déterminer le produit final, le produit intermédiaire et préciser le mécanisme des deux étapes.



### Exercice 16: Détermination de mécanisme

■■□□

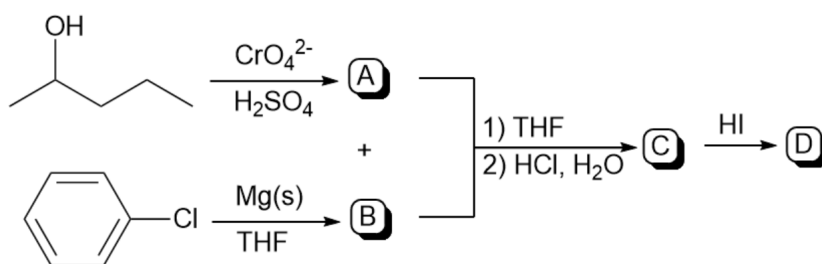
On observe les deux réactions ci-dessous. Dans le premier cas, la cinétique est d'ordre global 1. Dans le second, la concentration en éthanoate de sodium influe sur la vitesse de la réaction. Déterminer et justifier le mécanisme dans chaque cas.



### Exercice 17: Courte séquence réactionnelle

■■□□

On étudie la séquence réactionnelle ci-dessous :



On précise que le composé A possède comme seul signal pertinent un pic à  $1720\text{ cm}^{-1}$  sur son spectre IR.

- 1) Proposer la structure de A à l'aide des informations données.
- 2) Donner la structure de B et préciser les précautions expérimentales à mettre en œuvre pour cette étape.
- 3) Justifier le choix du solvant dans la synthèse de B.
- 4) Donner la structure de C et le mécanisme de sa formation.
- 5) Déterminer la structure du produit majoritaire D en précisant le mécanisme de sa formation.
- 6) Dessiner le sous-produit majoritaire que l'on peut envisager dans cette dernière étape.

### Exercice 18: Action de l'oxyde d'argent

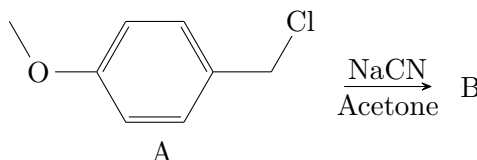
■■■□

Que l'on soumette le 4-chloro-2-méthylbut-2-ène ou le 3-chloro-3-méthylbut-1-ène à l'action de l'oxyde d'argent humide (équivalent à  $\text{AgOH}$ ), on obtient exactement le même mélange : 15% de 3-méthylbut-2-én-1-ol et 85% de 2-méthylbut-3-én-2-ol. Expliquer le rôle de l'oxyde d'argent et expliquer pourquoi ces deux isomères conduisent au même mélange.

### Exercice 19: Influence des ions iodures

■■■□

On réalise la réaction suivante :

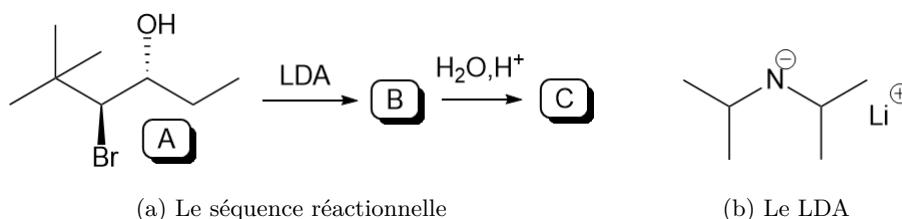


- 1) Donner la structure du produit attendu.
- 2) On constate que la réaction est beaucoup plus rapide en présence d'ions iodures en quantité catalytique. Expliquer. Comment qualifie-t-on les ions iodures ?
- 3) Pourrait-on faire la même réaction à partir du 4-chloroéthylphénol ?

### Exercice 20: Synthèse d'un diol

■■■■□

On considère la séquence réactionnelle suivante :

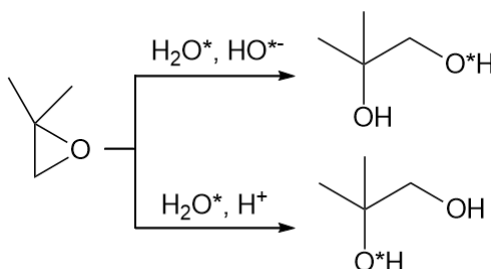


Déterminer les produits de la séquence réactionnelle et donner le mécanisme de leur formation.

**Exercice 21: Ouvertures des epoxydes**

■■■■□

- 1) On considère les deux bilans ci-dessous. Il s'agit de faire réagir un epoxyde dans un milieu contenant uniquement des isotopes 18 de l'oxygène, indiqués par une \* après l'oxygène. Expliquer les deux epoxydes obtenus en précisant le mécanisme de formation.

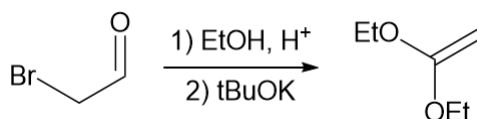


- 2) En déduire le produit attendu lors de la réaction de l'epoxyde étudié avec de l'acide bromhydrique.

**Exercice 22: A partir d'un aldéhyde**

■■■■□

Expliquer la séquence réactionnelle suivante, préciser les espèces intermédiaires et les mécanismes.

**Exercice 23: Influence du solvant sur la compétition  $S_N1$  /  $S_N2$** 

■■■■■

La réaction du (2R)-2-iodobutane avec une solution acétone-eau (95% - 5%) donne surtout le (2S)-butan-2-ol; mais avec une solution acétone-eau (30% - 70%), le butan-2-ol a un pouvoir rotatoire beaucoup plus faible car il est constitué de 60% d'isomère S et de 40 % d'isomère R. Expliquer et estimer le pourcentage de  $S_N1$  et de  $S_N2$ .

**Données :**

- Moment dipolaire :  $\mu(\text{Acetone}) = 1,8 \text{ D}$        $\mu(\text{Eau}) = 2,8 \text{ D}$
- Permittivité relative :  $\epsilon_r(\text{Acetone}) = 20,5$        $\epsilon_r(\text{Eau}) = 78,5$