

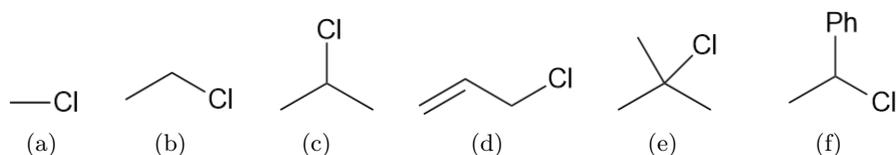
# TD O3

## Substitutions et éliminations

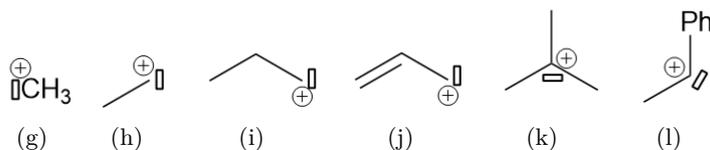
### Application directe du cours

#### Exercice 1: Stabilité de carbocations ■□□□

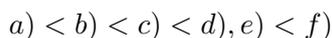
Classer les carbocations issus des molécules suivantes par ordre de stabilité.



On peut former les carbocations suivants :



On les classe par ordre de stabilité croissante :



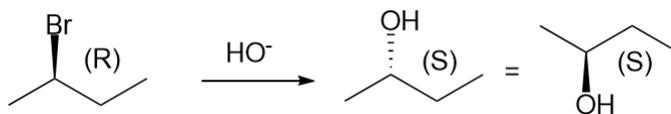
En effet, la présence de formes mésomères possibles (d et f) stabilise fortement le carbocation. La présence d'effets inductifs donneurs, grâce à des substituants carbonés, stabilise également le carbocation.

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

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

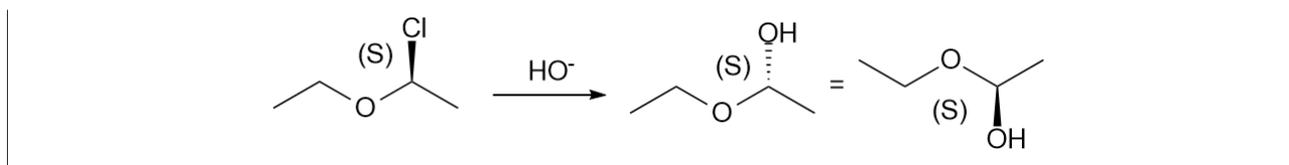
1) Le (S)-2-bromobutane.

On obtient le (R)-butan-2-ol d'après l'inversion de Walden :



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

On obtient le (S)-1-ethoxyethan-1-ol d'après l'inversion de Walden (cachée!) :



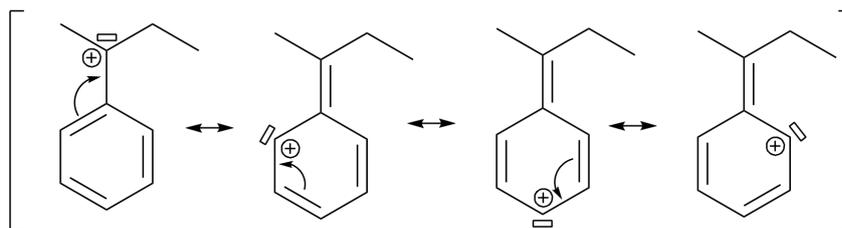
### Exercice 3: Hydrolyse acide

■■□□

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

1) Identifier le mécanisme le plus probable.

Le carbocation issu du départ de l'iode serait tertiaire en plus d'être stabilisé par des formes mésomères :



Ainsi, on favorise une  $S_N1$ .

2) En déduire le ou les produits obtenus. Préciser la sélectivité de la réaction.

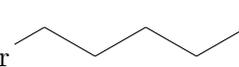
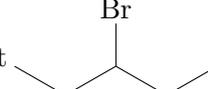
Selon une  $S_N1$ , aucun stéréoisomère n'est favorisé. On obtient donc indifféremment le (S) ou le (R) 2-phénylbutan-2-ol. La réaction est chimiosélective uniquement.

### Exercice 4: Etude de $S_N2$

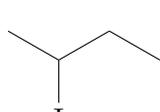
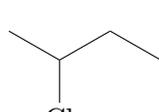
■■□□

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

— 1-bromopentane avec  $HO^-$  ou 3-bromopentane avec  $HO^-$

Il s'agit du mécanisme de  $S_N2$ . Les deux nucléofuges sont identiques, le nucléophile  $HO^-$  est le même. On dessine les deux molécules :  et . Le 1-bromopentane est moins encombré donc plus réactif.

— 2-iodobutane avec  $HO^-$  ou 2-chlorobutane avec  $HO^-$

On dessine les deux molécules :  et . Le 2-iodobutane sera plus réactif pour la  $S_N2$  car l'iode est plus polarisable que le chlore et donc constitue un meilleur groupe partant.

— L'iodométhane avec MeOH ou l'iodométhane avec MeONa

Le méthanol est moins nucléophile que le méthanolate. Donc la réaction de  $S_N2$  sera plus rapide avec le méthanolate.

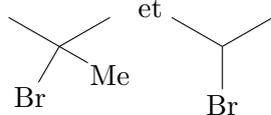
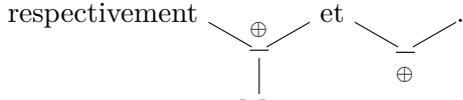
### Exercice 5: Etude de $S_N1$

■■□□

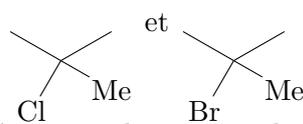
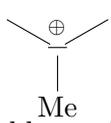
Pour chaque couple de molécule que vous aurez au préalable dessiné, indiquer celle qui réagira le plus vite selon le mécanisme de  $S_N1$  :

— 2-bromo-2-méthylpropane et 2-bromopropane

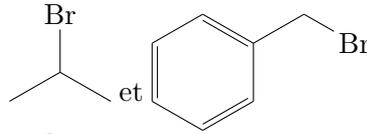
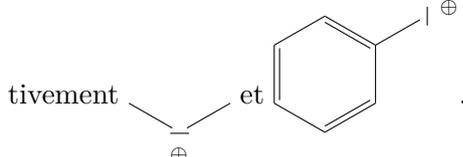
Il s'agit du mécanisme de  $S_N1$ . On doit donc comparer les carbocations issus du groupe partant. En effet, c'est la première étape (départ du groupe partant) qui est l'ECD. Or l'ET de l'ECD est proche en énergie de l'IR soit le carbocation. D'après le postulat de Hammond, on doit raisonner sur ce dernier. On dessine les deux molécules :

respectivement  et . On constate alors qu'un carbocation est secondaire quand le 2e est tertiaire. Ce dernier est plus stable. C'est donc le 2-bromo-2-methylpropane qui réagit le plus rapidement.

— 2-chloro-2-methylpropane et 2-bromo-2-methylpropane

On dessine les deux molécules : . Dans les deux cas on forme le même carbocation . C'est donc à propos des groupes halogénés qu'il faut regarder. Le brome est plus polarisable que le chlore, c'est donc lui le plus stable sous la forme seule ( $Cl^-$  vs  $Br^-$ ). Ainsi c'est le 2-bromo-2-methylpropane qui réagit le plus vite.

— 2-bromopropane et le bromobenzyle ( $Ph-CH_2-Br$ )

On dessine les deux molécules : . Les carbocations formés sont respectivement . Le second carbocation peut être stabilisé par effet mésomère grâce au cycle à proximité. Donc c'est le bromobenzyle qui réagit le plus vite.

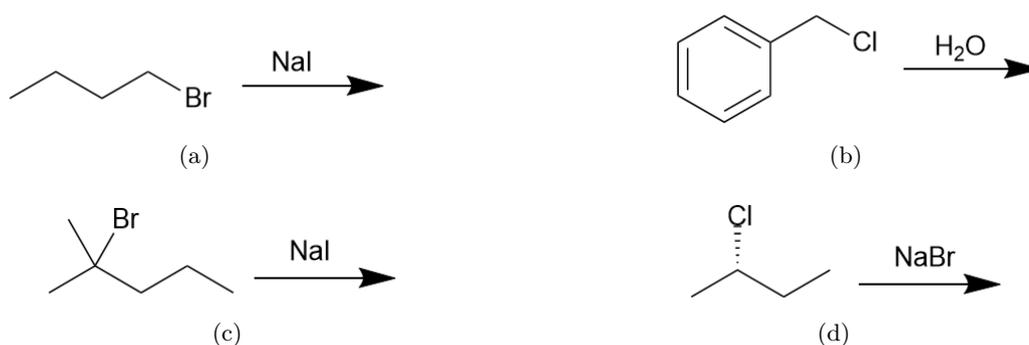
— 2-bromopropane avec le méthanol et le 2-bromopropane avec le méthanolate de sodium (MeONa)

Seul le nucléophile change entre ces deux conditions, le méthanolate étant le meilleur nucléophile. Or, l'addition du nucléophile a lieu dans la 2e étape du mécanisme de la  $S_N1$ , qui n'est pas l'étape cinétiquement déterminante. Ce n'est donc pas un facteur qui va modifier la cinétique. Les deux conditions donnent des réactions de  $S_N1$  aussi rapides l'une que l'autre.

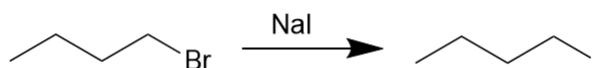
### Exercice 6: $S_N1$ ou $S_N2$ ?



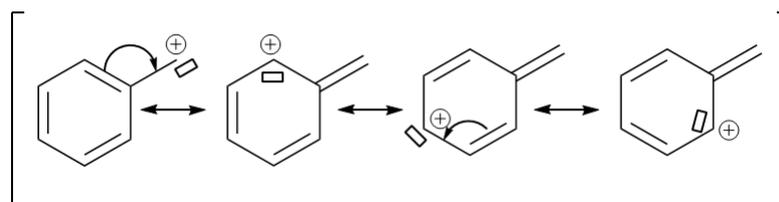
Pour chaque réaction, déterminer le produit et indiquer si le mécanisme favorisé est une  $S_N1$  ou une  $S_N2$ .



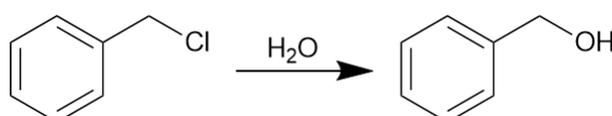
**Réaction a) :** Le dérivé halogéné est un dérivé primaire donc ce sera une  $S_N2$ , associée à une inversion de Walden :



**Réaction b) :** Le dérivé halogéné est primaire. Cependant, la formation d'un carbocation est favorisée par la possibilité de le stabiliser par mésomérie, comme le montrent les formes ci-dessous. Ainsi, la  $S_N1$  est favorisée.



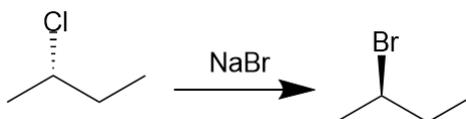
Le bilan est :



**Réaction c) :** Le dérivé halogéné est tertiaire. La  $S_N1$  est alors favorisée :



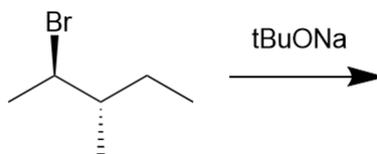
**Réaction d) :** Le dérivé halogéné est secondaire. Le nucléophile est un très bon nucléophile. La  $S_N2$  est sans doute favorisée. On s'attend donc à une inversion de Walden selon :



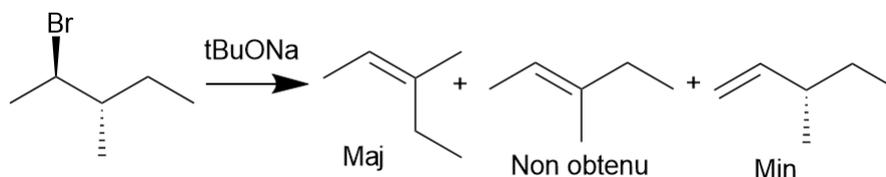
### Exercice 7: Elimination $E_2$



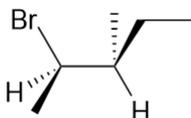
Justifier que les conditions suivantes résultent en une élimination  $E_2$  plutôt qu'une  $E_1$  ou une  $S_N$  et donner la structure du produit majoritaire. Préciser la nature de la sélectivité observée.



On peut obtenir les trois produits suivants par élimination :



La réaction se déroule en présence d'une base forte encombrée. C'est donc le mécanisme  $E_2$  qui est favorisé, d'autant plus que le carbocation est peu stable. Côté, régiosélectivité, on peut obtenir deux régioisomères car il y a deux H en  $\beta$  différents. Cela suggère l'existence des produits 1/2 d'un côté et 3 de l'autre. Reste à se poser la question de la stéréosélectivité. On sait que l' $E_2$  nécessite le passage par la conformation antipériplanaire suivante :



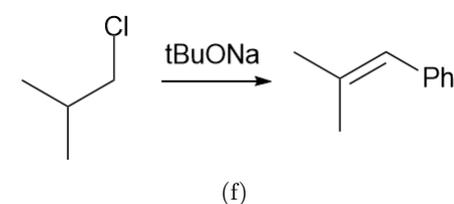
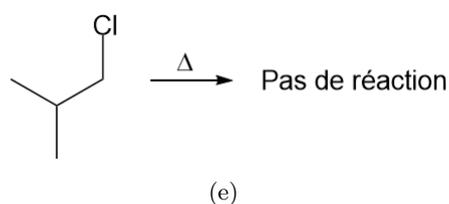
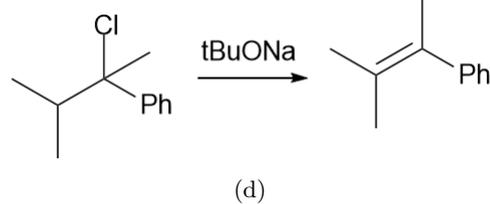
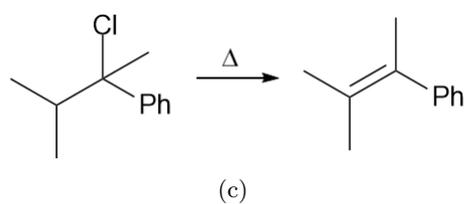
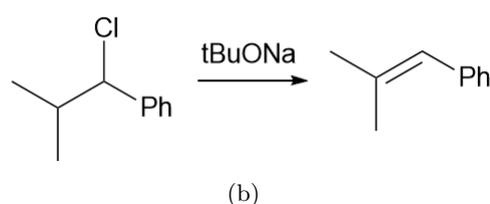
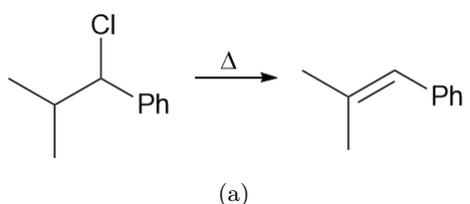
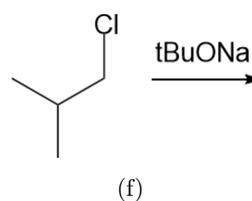
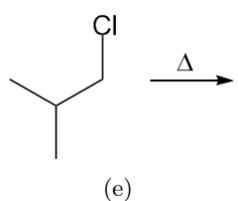
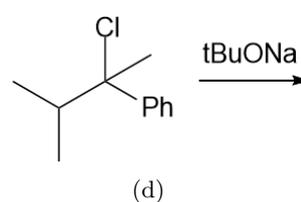
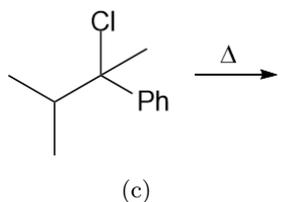
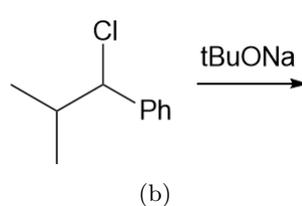
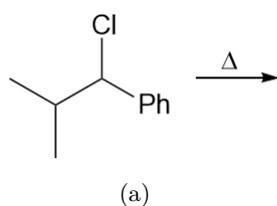
On obtient donc uniquement le produit de configuration Z pour ce régioisomère. Pour le 2e régioisomère, au vu de la symétrie le problème de stéréosélectivité ne se pose pas.

Au final, 1 est obtenu majoritairement (Regio + stéréo favorable) ; 2 n'est pas obtenu du tout (Stéréo impossible) et 3 est obtenu un peu (Régio défavorable et pas de problème de stéréo).

### Exercice 8: Mécanisme $E_1$ ou $E_2$ ?



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



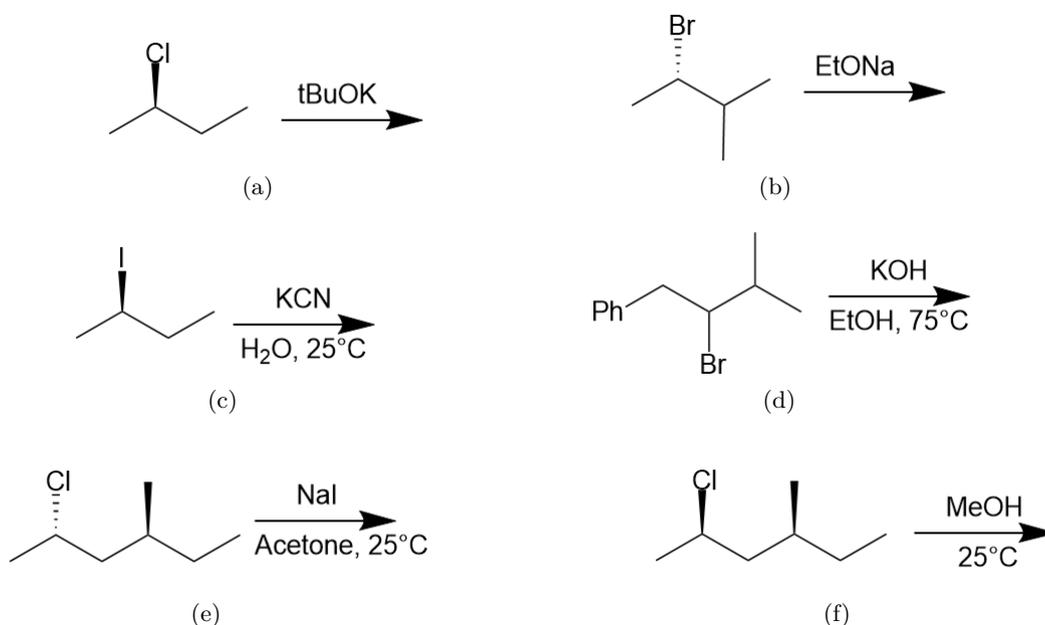
- a) En absence de base forte et avec un carbocation stabilisé, la  $E_1$  est favorisée.
- b) En présence d'une base forte, la  $E_2$  est favorisée. Comme le carbocation envisageable est stabilisé par mésomérie, la  $E_1$  est envisageable mais moins favorable quand même que la  $E_2$ .
- c) En absence de base forte et avec un carbocation stabilisé, la  $E_1$  est favorisée.
- d) En présence d'une base forte, la  $E_2$  est favorisée. Comme le carbocation envisageable est stabilisé par mésomérie et est tertiaire, la  $E_1$  est en compétition. On aura un mélange des deux mécanismes.
- e) Avec un chauffage seul, et donc en absence de base, c'est la  $E_1$  qui est favorisée. Comme elle est en revanche impossible pour l'exemple e, car le carbocation formé serait primaire, il ne se passe rien dans ce cas.

f) En présence d'une base forte, la  $E_2$  est favorisée. De plus, la  $E_1$  est impossible sur un dérivé halogéné primaire non stabilisé.

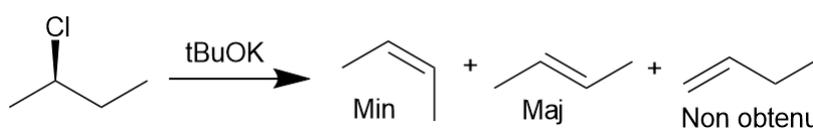
### Exercice 9: Elimination ou Substitution ?



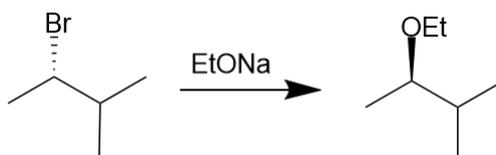
Déterminer le ou les produit(s) majoritaire(s) des réactions suivantes et préciser le mécanisme de leur formation.



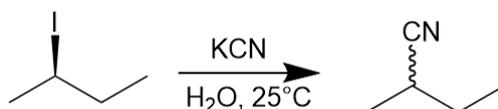
**Réaction a) :**  $t\text{BuOK}$  est une base forte et encombrée. Elle est donc peu nucléophile. Il y aura donc une élimination. Le dérivé halogéné est secondaire, la base est forte, c'est probablement une  $E_2$ . D'un point de vue régiosélectivité, on forme la double liaison la plus substituée d'après la règle de Zaitsev. D'un point de vue stéréosélectivité, on peut proposer deux conformations antipériplanaires donc on obtient deux produits possibles, le E étant attendu majoritaire :



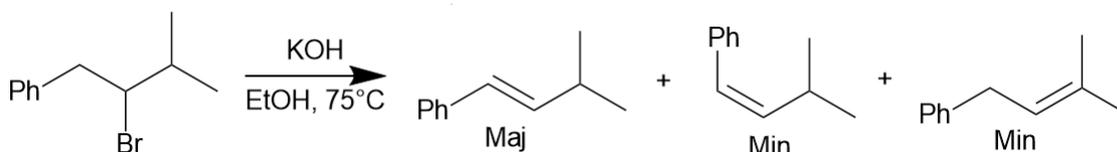
**Réaction b) :** Le dérivé halogéné est primaire. La base est forte et très nucléophile car peu encombrée. On s'attend donc à une substitution de type  $S_N2$ . Le produit est donc :



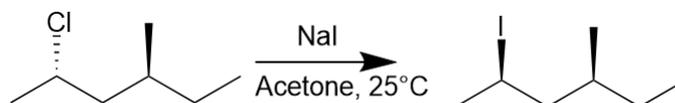
**Réaction c) :**  $\text{KCN}$  n'est que très peu basique. On s'attend donc à une substitution. Le dérivé halogéné est secondaire, le nucléophile est un bon nucléophile. Il y aura sans doute un mélange  $S_N1$  et  $S_N2$ . On obtient :



**Réaction d) :** La base est une bonne base et on chauffe. L'élimination est donc favorisée. Le dérivé halogéné est secondaire, on attend donc un mélange de  $E_1$  et  $E_2$ . Le produit majoritaire obtenu d'après la règle de Zaitsev est celui où il y a conjugaison de la double liaison formée avec le cycle aromatique. On favorisera de plus la configuration E de l'alcène. On a donc :



**Réaction e) :** L'ion iodure est un très bon nucléophile peu basique. On favorise donc une substitution. Le dérivé halogéné est secondaire avec un très bon nucléophile. La  $S_N2$  sera favorisée. On obtient donc majoritairement un stéréoisomère :

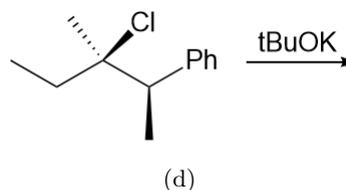
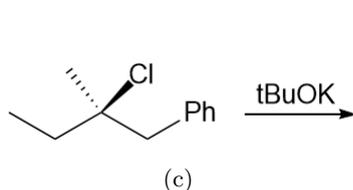
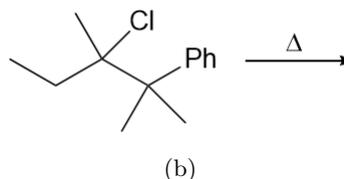
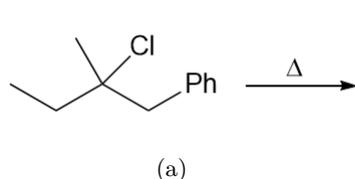


**Réaction f) :** Le méthanol n'est pas basique ce n'est pas une élimination. Il est de plus peu nucléophile, donc la substitution n'a pas lieu. Rien ne se passe donc.

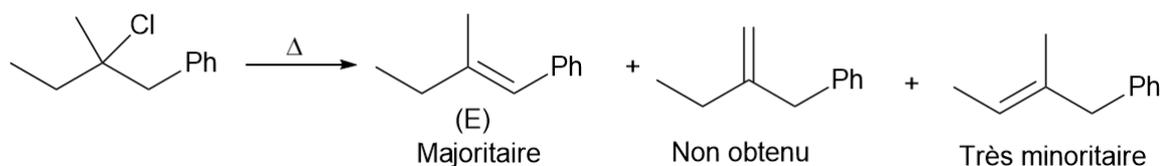
### Exercice 10: Régiosélectivité des éliminations



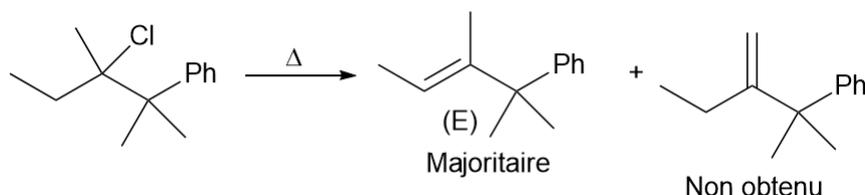
On considère les réactifs et conditions suivantes. Préciser le produit majoritaire obtenu et le mécanisme.



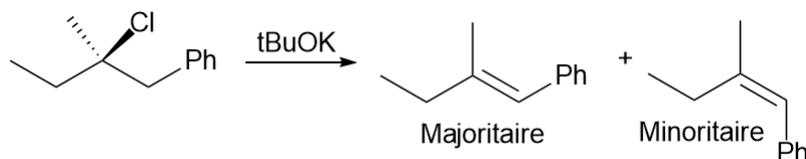
**Réaction a) :** En l'absence de base, le mécanisme est de type  $E_1$ . On peut obtenir différents isomères mais en vertu de la règle de Zaitsev, c'est l'isomère le plus stable que l'on obtient majoritairement. En particulier, le produit indiqué majoritaire propose une conjugaison entre la double liaison et le cycle benzénique. Enfin, on obtient a priori la configuration (E) majoritaire par rapport à la (Z).



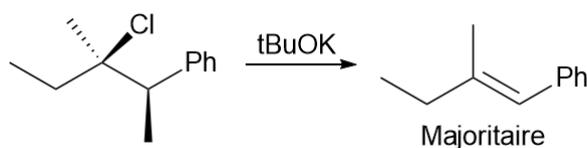
**Réaction b) :** En l'absence de base, le mécanisme est de type  $E_1$ . On peut obtenir différents isomères mais en vertu de la règle de Zaitsev, c'est l'isomère le plus stable que l'on obtient majoritairement. En particulier, le produit indiqué majoritaire propose une double liaison plus substituée que celle du régioisomère minoritaire. Enfin, on obtient a priori la configuration (E) majoritaire par rapport à la (Z).



**Réaction b) :** En présence d'une base forte, le mécanisme est de type  $E_2$ . Côté régioisomérisation, rien de neuf par rapport au a). Le mécanisme  $E_2$  nécessite la conformation dite antipériplanaire. Comme il y a 2H qui permettent d'aboutir au produit identifié, il y a deux conformations antipériplanaire possibles. A priori, celle favorisée est celle conduisant au produit (E).



**Réaction b) :** En présence d'une base forte, le mécanisme est de type  $E_2$ . Côté régioisomérisation, rien de neuf par rapport au a). Le mécanisme  $E_2$  nécessite la conformation dite antipériplanaire. Ainsi, seul le produit dessiné est obtenu.



## 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.

On est dans le cas d'un dérivé halogéné secondaire. Les deux mécanismes sont alors envisageables. Ici, si on dessine le carbocation issu du 4-méthoxyphénylchlorométhane, on observe une délocalisation possible du carbocation et donc une stabilisation. On va donc conclure sur un mécanisme  $S_N1$ . Ensuite,

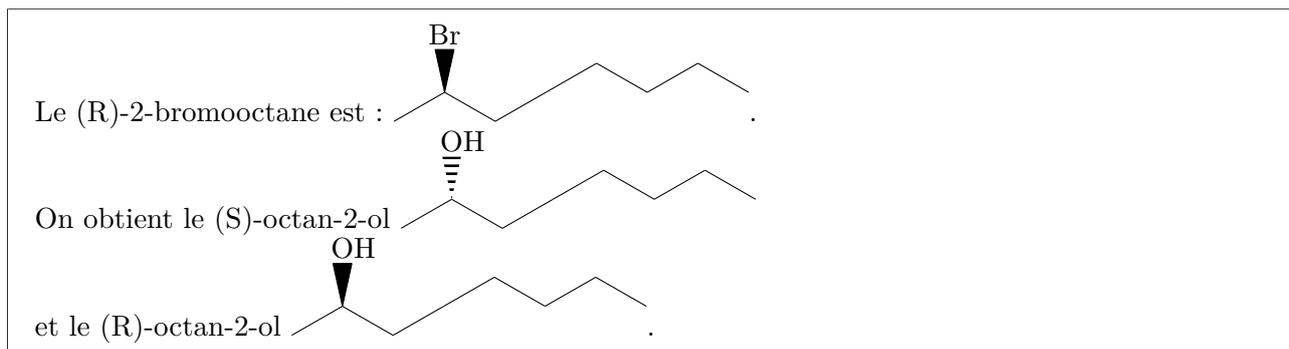
on remarque que le groupe OMe peut également participer à la délocalisation dans le cycle avec un effet donneur. Il stabilise d'autant plus le carbocation vis-à-vis d'une forme sans ce substituant (phénylchlorométhane). Au contraire, le groupe nitro a un effet attracteur fort. Il déstabilise le carbocation, d'où la diminution de vitesse.

### 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-1phénylethane conduit à la racémisation complète.

- 1) Dessiner les réactifs et les produits obtenus.



- 2) Donner les mécanismes possibles.

On peut faire une  $S_N1$  ou une  $S_N2$  (voir cours).

- 3) Expliquer l'observation réalisée.

Le dérivé halogéné est secondaire donc les deux mécanismes sont envisageables, d'où les proportions obtenues comme produits. En revanche, lorsque c'est le (R)-1-bromo-1phénylethane qui réagit, le carbocation obtenu peut être stabilisé par effet mésomère. Ainsi, la  $S_N1$  est grandement favorisée et on obtient un mélange racémique.

### 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.

On fait partir uniquement le meilleur groupe partant, c'est-à-dire le brome. On obtient alors le 3-chloropropan-1-nitrile. Il s'agira d'une  $S_N2$  car c'est un dérivé halogéné primaire qui réagit.

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

On fera la substitution sur les deux halogènes pour obtenir le propan-1,2-dinitrile. Il s'agira une fois encore de deux  $S_N2$ .

### Exercice 14: $S_N1$ et $S_N2$

■ ■ □ □

L'action de la soude sur le (R)-2-chlorobutane se fait simultanément selon un mécanisme  $S_N1$  et  $S_N2$ .

- 1) Quels produits obtient-on ?

On obtient le (S)-butan-2-ol et le (R)-butan-2-ol.

- 2) Expliquer pourquoi on peut obtenir ces deux produits. Comment pourrait-on en favoriser plus l'un que l'autre ?

Le S peut être obtenu par  $S_N1$  ou  $S_N2$  et le R uniquement par  $S_N1$ . On peut favoriser la  $S_N1$  en se mettant dans un solvant protique polaire. On favorise la  $S_N2$  dans un solvant aprotique apolaire.

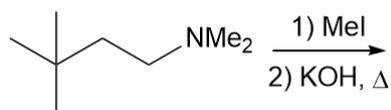
3) On obtient les proportions (S)/(R) : 70 :30. Estimer le pourcentage de  $S_N1$  et de  $S_N2$ .

On sait que le R est obtenu uniquement par la  $S_N1$ . Il y a donc 60% de  $S_N1$  au total et 40% de  $S_N2$ .

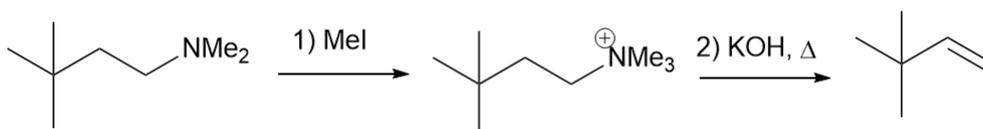
### Exercice 15: Synthèse en deux étapes

■ ■ □ □

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



On peut proposer :

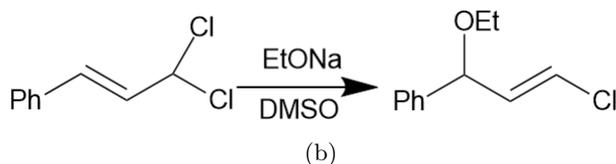
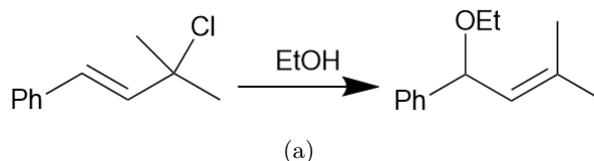


La première étape est une  $S_N2$ . Cela permet de former un ammonium quaternaire qui est un bon groupe partant. On peut donc ensuite envisager une  $E_2$  avec le chauffage.

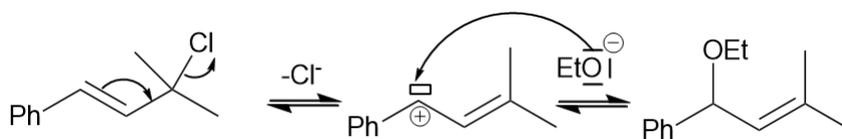
### Exercice 16: Détermination de mécanisme

■ ■ □ □

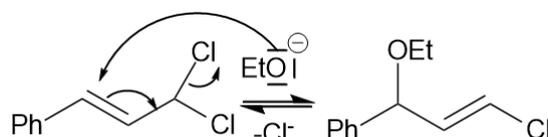
On observe les deux réactions ci-dessous. Dans le premier cas, la cinétique est d'ordre global 1. Dans le second, la concentration en ethanolate de sodium influence sur la vitesse de la réaction. Déterminer et justifier le mécanisme dans chaque cas.



**Réaction a) :** Quand on regarde le produit et qu'on le compare au réactif, on observe le départ du chlore et l'ajout du groupement ethoxy. On s'attend donc à un mécanisme de type substitution mais les emplacements ne correspondent pas. On peut néanmoins observer que le carbocation formé par le départ du chlore est conjugué avec la double liaison adjacente. La formation d'un carbocation serait l'ECD et correspondrait donc bien à une cinétique d'ordre 1. On peut donc proposer :



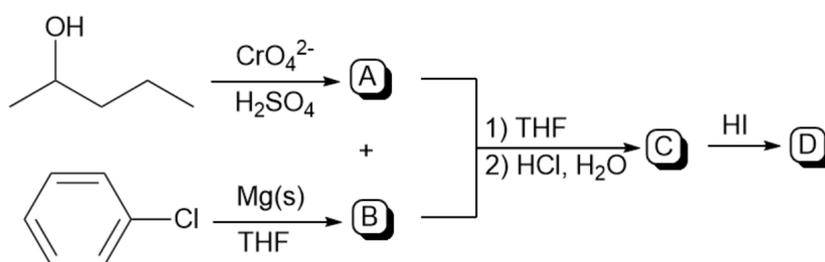
**Réaction b) :** On pourrait imaginer le même mécanisme que précédemment, mais il ne justifierait pas de la dépendance entre la cinétique et le concentration en éthanolate de sodium. On imagine donc un mécanisme en une étape :



### Exercice 17: Courte séquence réactionnelle



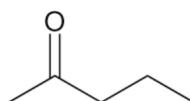
On étudie la séquence réactionnelle ci-dessous :



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

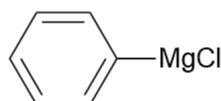
1) Proposer la structure de A à l'aide des informations données.

Au vu des informations données, A possède une double liaison  $\text{C}=\text{O}$  (pic à  $1720\text{ cm}^{-1}$ ) et plus de liaison  $\text{O}-\text{H}$  (absence de bande vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ ). On propose donc :



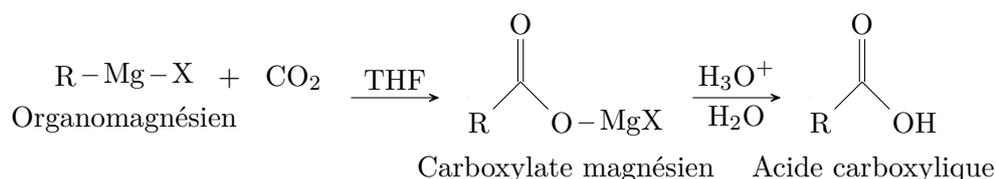
2) Donner la structure de B et préciser les précautions expérimentales à mettre en œuvre pour cette étape.

B a pour structure :

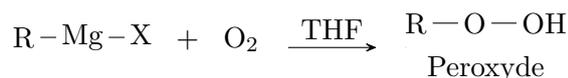


Les précautions sont les suivantes :

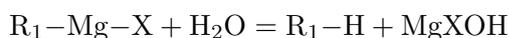
- Il faut se placer à l'abri du  $\text{CO}_2$  pour éviter de faire réagir le dioxyde de carbone selon le bilan ci-dessous. On place alors quand c'est possible le montage sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ).



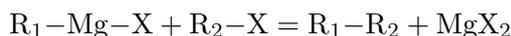
- Idem pour le dioxygène. On obtiendrait un peroxyde ou un alcool selon la température. On aurait la réaction :



- Verrerie sèche et anhydre pour éviter la réaction acido-basique avec de l'eau.



- Ajout goutte à goutte lent de l'halogénoalcane pour éviter le couplage de Würtz. En effet, cela permet à l'halogénoalcane d'être toujours en forte dilution. C'est également pour cela qu'on ne le verse jamais pur lors de l'addition.



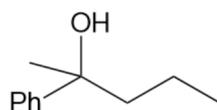
- Présence d'un bain eau-glace à portée de main en cas d'emballement de la réaction.

3) Justifier le choix du solvant dans la synthèse de B.

Le THF est un solvant polaire aprotique. Il est inerte en présence d'organomagnésien. De plus, l'oxygène peut stabiliser l'organomagnésien en formant un adduit de Lewis.

4) Donner la structure de C et le mécanisme de sa formation.

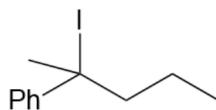
La structure de C est :



Il s'agit du mécanisme d'addition d'un organomagnésien sur une cétone tel que décrit dans le cours.

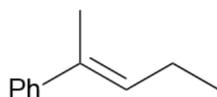
5) Déterminer la structure du produit majoritaire D en précisant le mécanisme de sa formation.

Il s'agit d'un milieu acide et on peut proposer une  $\text{S}_{\text{N}}1$ , en raison du carbocation particulièrement stabilisé, pour obtenir :



6) Dessiner le sous-produit majoritaire que l'on peut envisager dans cette dernière étape.

On peut également envisager une  $\text{E}_1$  et obtenir :

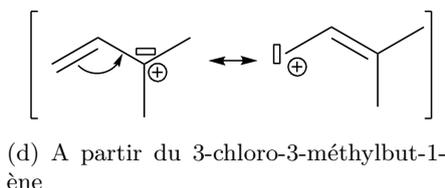
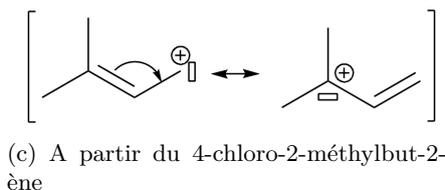


### Exercice 18: Action de l'oxyde d'argent



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.

On dessine les carbocations obtenus et éventuellement leurs formes mésomères.

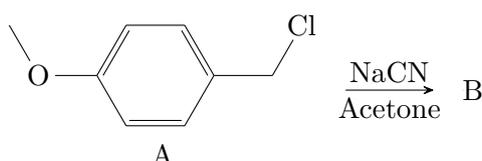


On peut déjà affirmer que c'est un mécanisme de  $S_N1$  vu la stabilité par mésomérie des deux carbocations. On peut aussi dire que le produit majoritaire obtenu est issu de la forme mésomère la plus représentative de chaque carbocation. Il s'agit de la 2e pour le 1er carbocation et de la 1ere pour le 2e carbocation. Ces deux formes conduisent bien au produit majoritaire annoncé, le 2-méthylbut-3-én-2-ol.

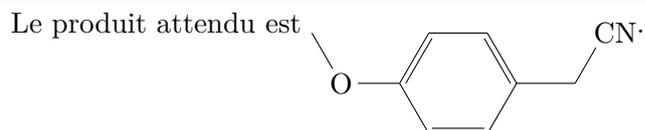
### Exercice 19: Influence des ions iodures



On réalise la réaction suivante :

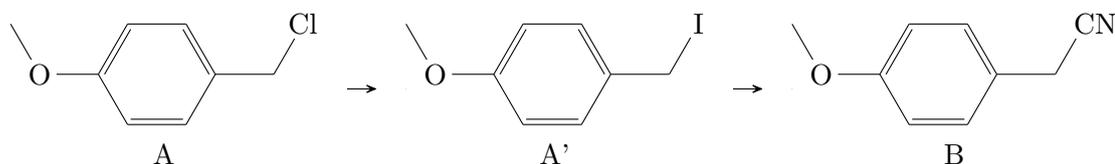


1) Donner la structure du produit attendu.



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 ?

On sait que les iodures sont des bons nucléophiles. En particulier meilleurs de les cyanures. Ils vont donc réagir en premier selon la séquence :



Il s'agit d'une catalyse nucléophile.

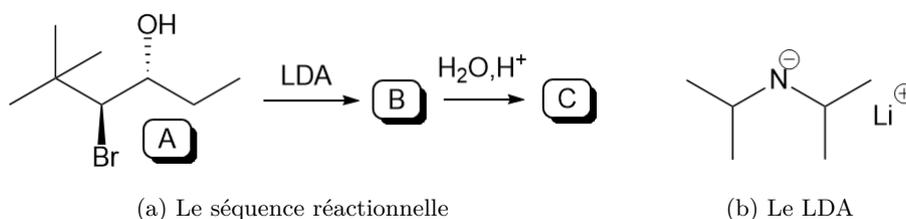
3) Pourrait-on faire la même réaction à partir du 4-chloroéthylphénol ?

Le phénol étant nucléophile, il pourrait y avoir des réactions parasites de substitution, d'autant plus qu'il est facile de déprotoner le phénol en phénolate ce qui le rend encore plus nucléophile.

## Exercice 20: Synthèse d'un diol

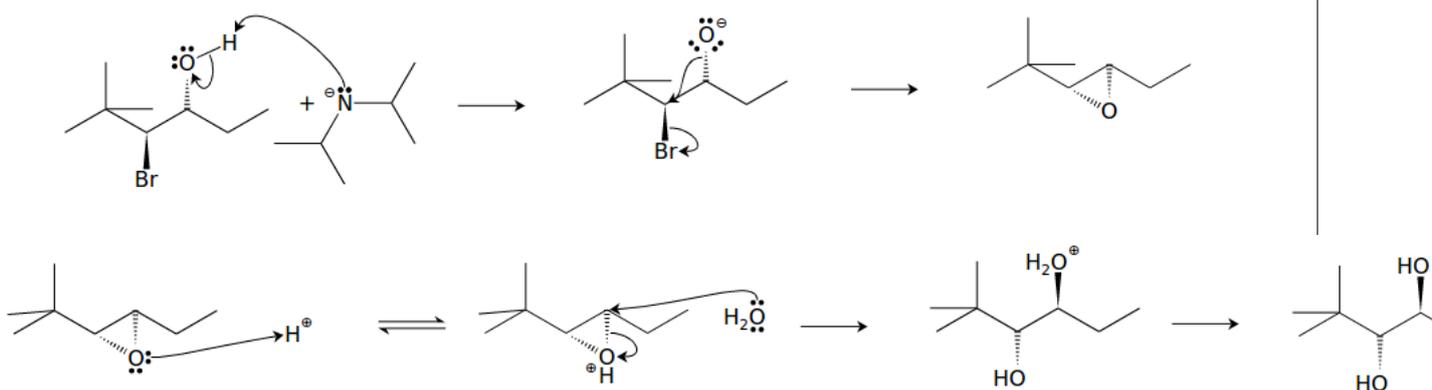


On considère la séquence réactionnelle suivante :



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

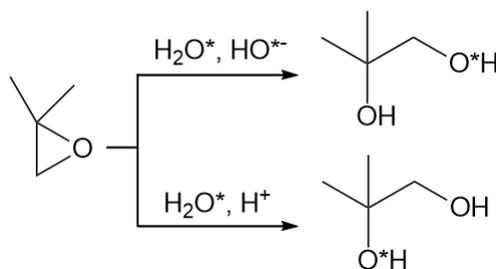
Il faut déjà identifier la réactivité des molécules proposées. Le réactif est un alcool bromé, l'autre est une base forte de type amidure ( $pK_a \approx 35$ ). On trouve donc facilement que la première étape est une déprotonation. On obtient un composé qui va encore évoluer. En effet, on sait maintenant que les halogènes sont des bons groupes partants. On obtient ainsi un cycle à 3 avec un oxygène, fonction appelée epoxyde. Ensuite, l'acidité du milieu protone l'oxygène. On peut le trouver en cherchant les sites nucléophiles du réactif. Enfin, on peut faire une substitution nucléophile avec une molécule d'eau sur le cycle. Celui-ci s'ouvre donc pour former deux alcools, suite à la déprotonation de ce qui était la molécule d'eau.



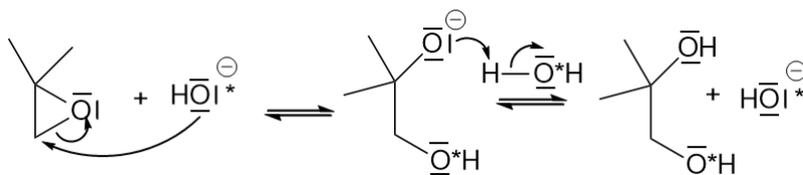
## Exercice 21: Ouvertures des epoxydes



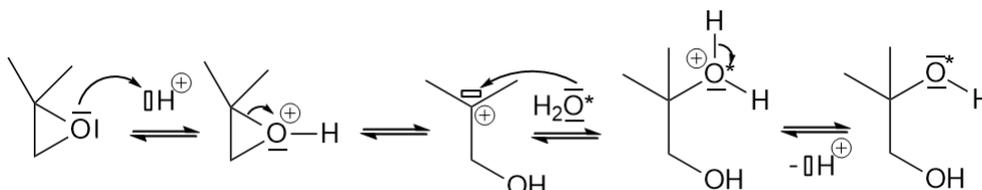
- 1) On considère les deux bilans ci-dessous. Il s'agit de faire réagir un epoxyde dans un milieu contenant uniquement des isotopes 18 de l'oxygènes, indiqués par une \* après l'oxygène. Expliquer les deux epoxydes obtenus en précisant le mécanisme de formation.



En milieu basique, le nucléophile est  $HO^-$ . Il va réagir selon une  $S_N2$  et va donc se substituer sur le côté le moins encombré. On a le mécanisme suivant :

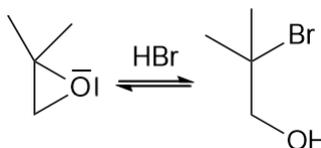


En milieu acide, l'époxyde va se protoner ce qui va entraîner la formation d'un carbocation. Le plus stable, donc le plus encombré sera obtenu. L'eau marquée par l'isotope pourra par la suite s'ajouter sur ce carbocation et finalement l'époxyde sera globalement substitué du côté le plus encombré. On a donc le mécanisme :



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

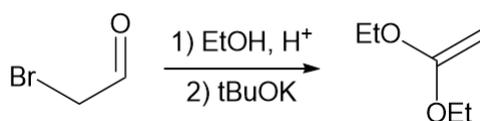
On est en milieu acide. On attend donc le produit selon le mécanisme acide mais avec  $\text{Br}^-$  comme nucléophile. On a donc le bilan :



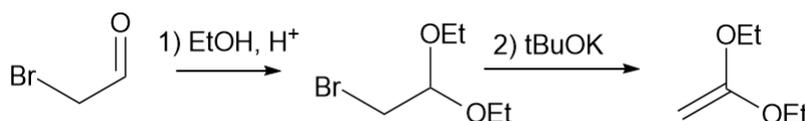
## Exercice 22: A partir d'un aldéhyde



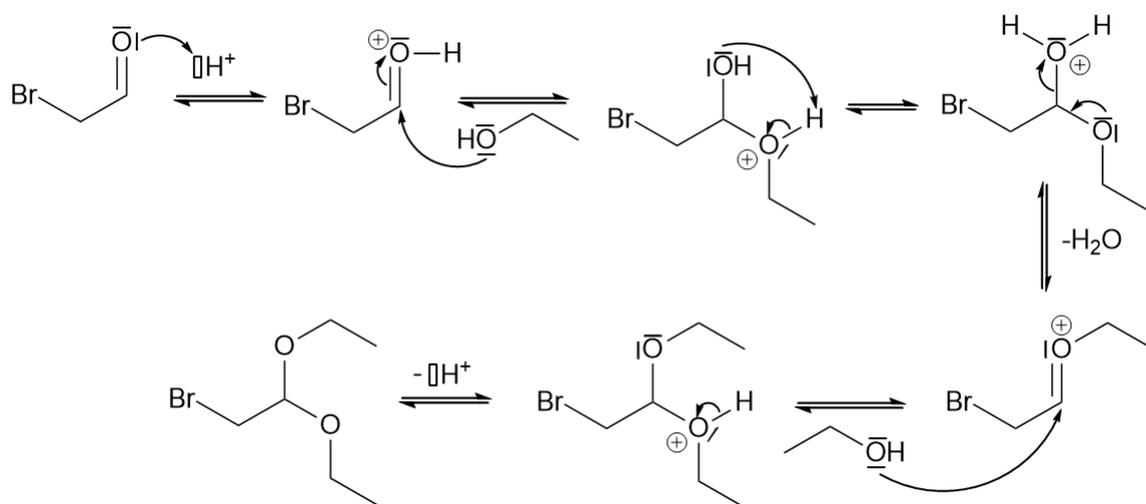
Expliquer la séquence réactionnelle suivante, préciser les espèces intermédiaires et les mécanismes.



On identifie :



On peut préciser le mécanisme de la 1ère étape :



La 2e étape est du type  $\text{E}_2$ .

### Exercice 23: Influence du solvant sur la compétition $\text{S}_{\text{N}}1$ / $\text{S}_{\text{N}}2$ ■■■■

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  $\text{S}_{\text{N}}1$  et de  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

#### Données :

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

L'eau est plus polaire et plus dispersive que l'acétone. Ainsi, elle solubilise mieux les ions que l'acétone. Le solvant 2 stabilise donc mieux les ions que le solvant 1. Ainsi, l'iodure formé par les deux mécanismes  $\text{S}_{\text{N}}1$  et  $\text{S}_{\text{N}}2$  est stabilisé, ce n'est donc pas lui qui est déterminant. La  $\text{S}_{\text{N}}1$  forme un carbocation qui sera plus stabilisé par le solvant 2. Ainsi, ce solvant favorise la  $\text{S}_{\text{N}}1$ . C'est cohérent avec les données. On a donc pour le 1er solvant 100% de  $\text{S}_{\text{N}}2$  et pour le 2e solvant on a  $\text{S}_{\text{N}}2 / \text{S}_{\text{N}}1 : 20/80$ .