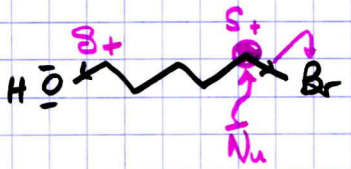
# CORRECTION Exercice SN/E

## Exercice 1

● désigne un site électrophile.

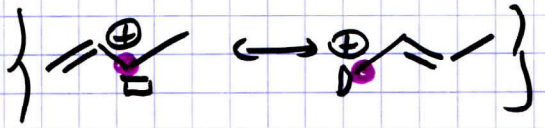
(a) 

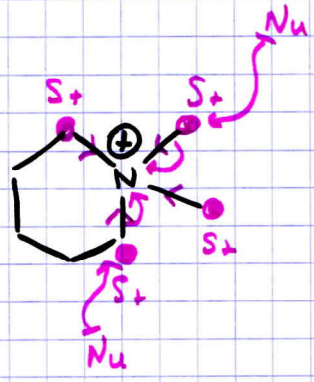
car O + EN que C et liaison π partante

(b) 

car Br + EN que C et $\overline{I}\overline{Br}|$ Bon GP.

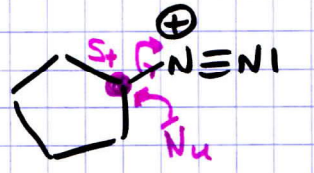
⚠ $\overline{I}\overline{O}H$ N'est PAS un bon groupe partant

(c) 
2 sites électrophiles dans cette chaine carbonée, par délocalisation de la charge (2 formes mésomères, $\overset{\oplus}{C}l$ stabilisé par résonance).

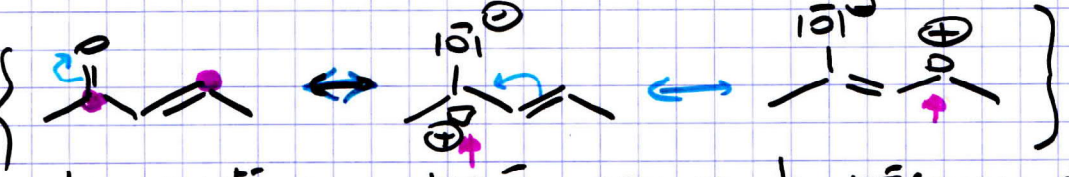
(d) 

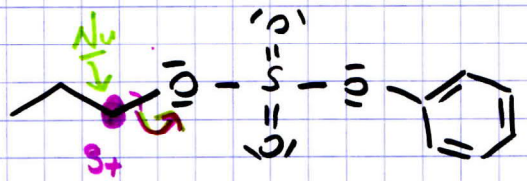
4 C électrophiles. Le groupe partant est une amine neutre $R_1-\underset{R_2}{\overset{R_3}{N}}-H$, BON Partant.

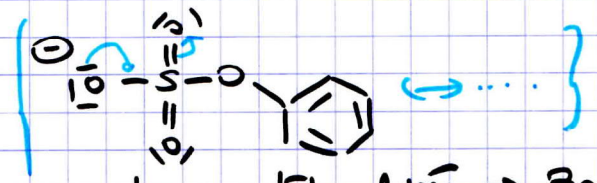
$\overset{\oplus}{N}$ N'est PAS électrophile car $\overset{\ominus}{C}l$ N'est PAS un groupe partant.

(e) 

$N_2$ (g) excellent groupe partant.

(f) 
La délocalisation du système conjugué prouve la présence de 2 sites électrophiles, les liaisons π étant partantes.

(g) 


Charge délocalisée ⇒ BON gpe partant.

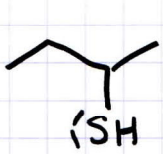
(h) 

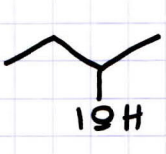
ouverture du cycle → gpe Alcool neutre partant.

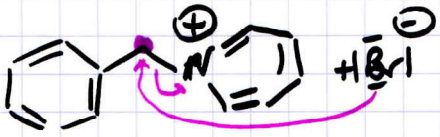
(i) 

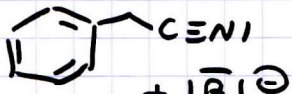
2 sites électrophiles, π partante

## Exercice 2.1

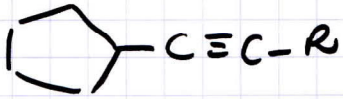
(1) + (c) $\xrightarrow{SN}$  + $[Cl]^{\ominus}$

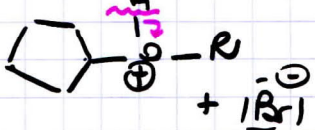
(1) + (a) $\xrightarrow{SN}$  + $[Cl]^{\ominus}$

(2) + (f) $\underset{SN}{\rightleftharpoons}$  + $[Br]^{\ominus}$

(2) + (b) $\xrightarrow{SN}$ 

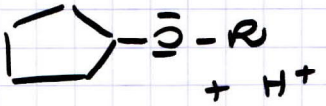
⚠ : (réaction inverse majoritaire ⇒ (f) MAUVAIS Nucléophile).

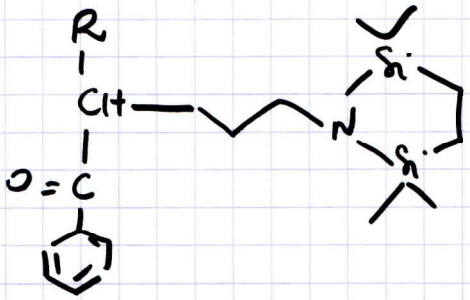
(3) + (j) $\xrightarrow{SN}$ 

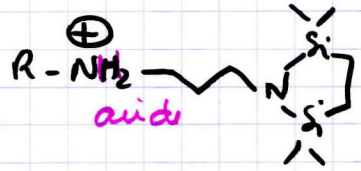
(3) + (c) → 

acide fort

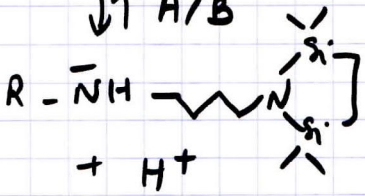
$\downarrow\uparrow$ A/B spontané



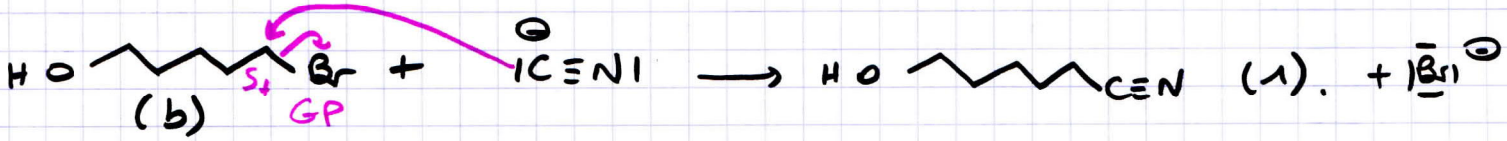
(4) + (i) $\xrightarrow{SN}$ 

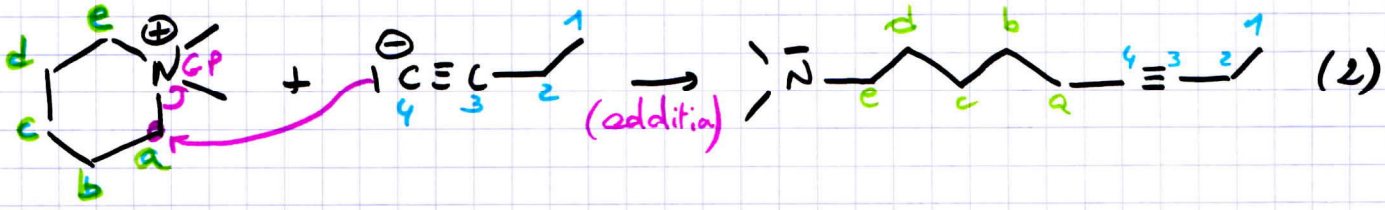
(4) + (h) → 

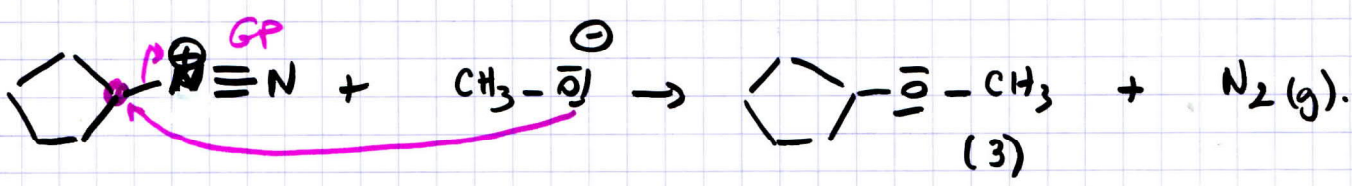
$\downarrow\uparrow$ A/B

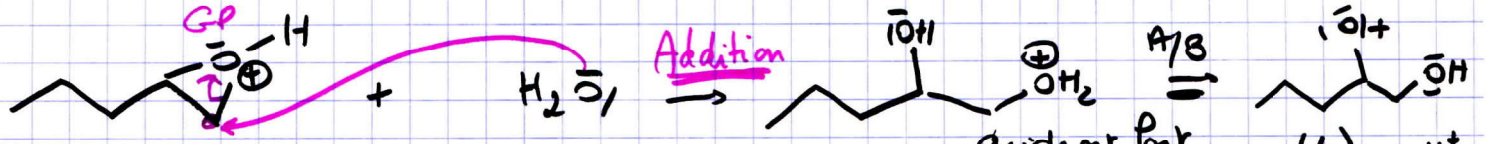


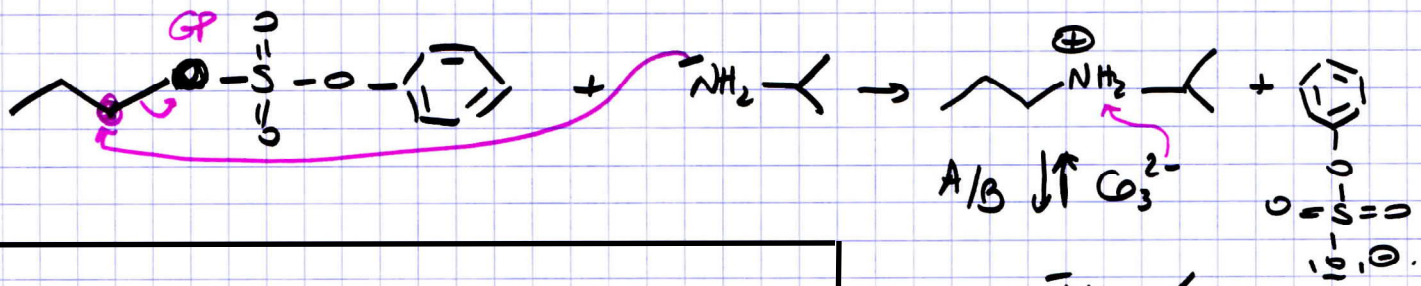
## Exercice 2.2







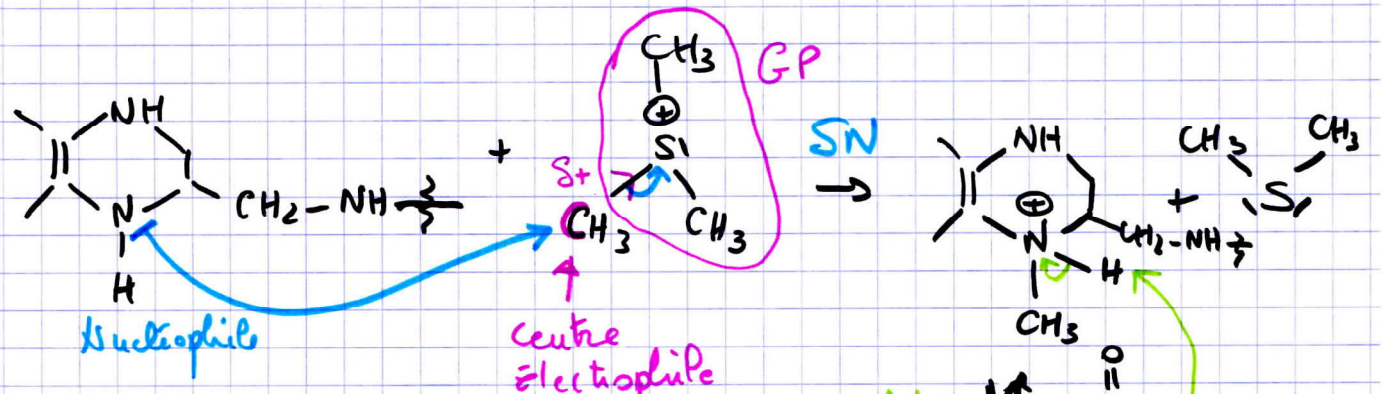


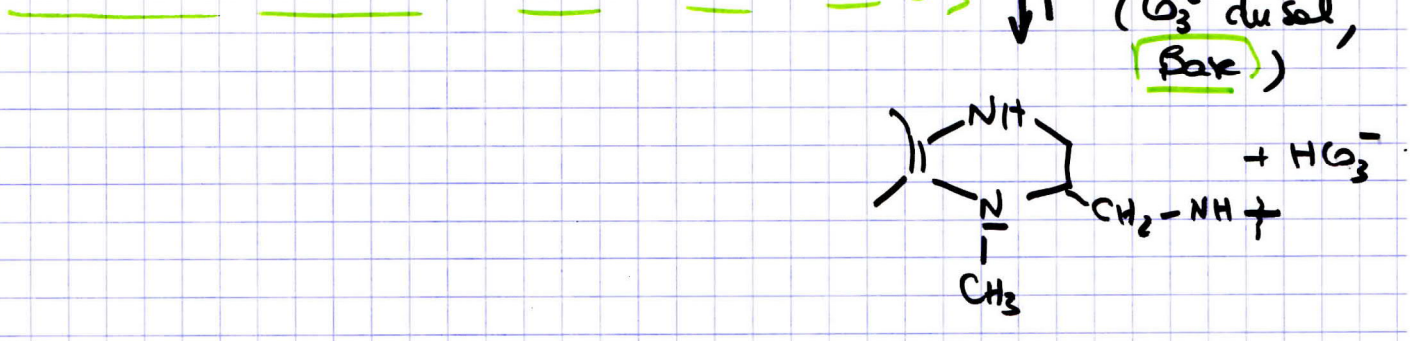

**Ex 2-3 : voir p6**

## Exercice 2.4

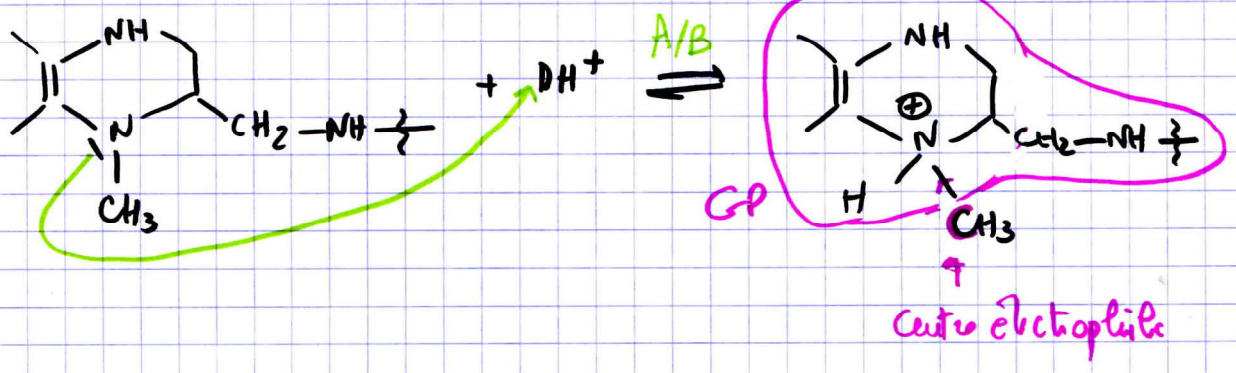
(1)

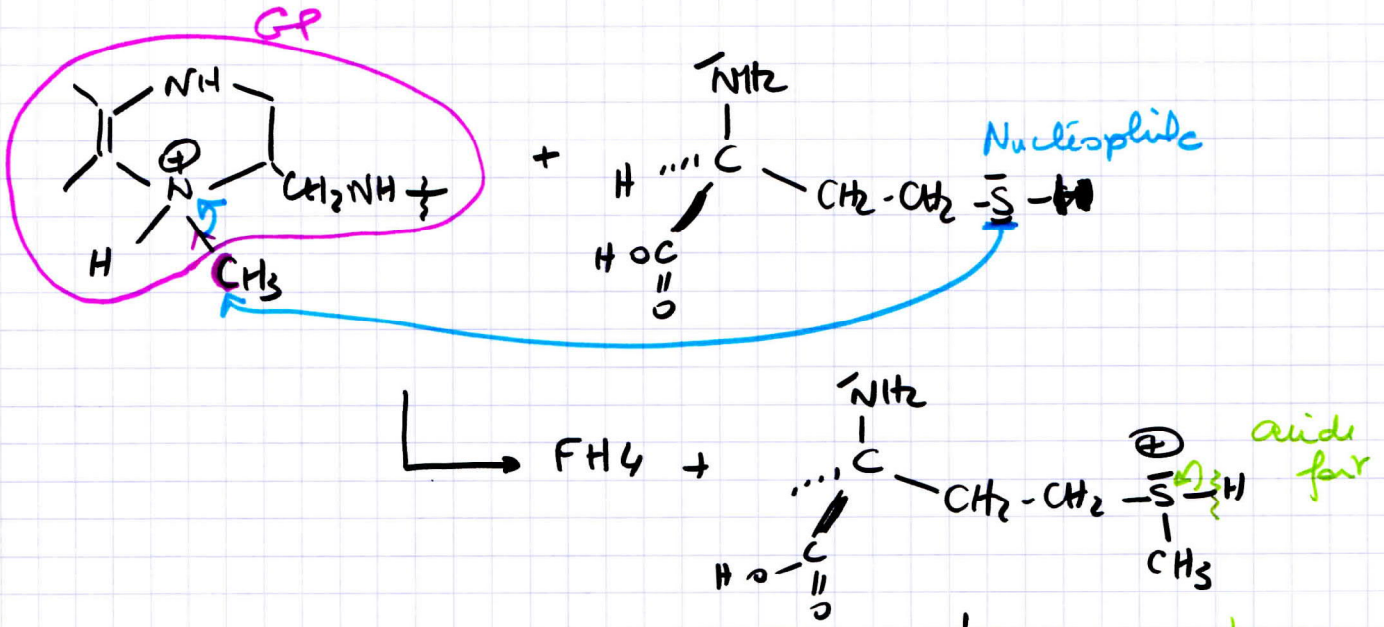



(2)

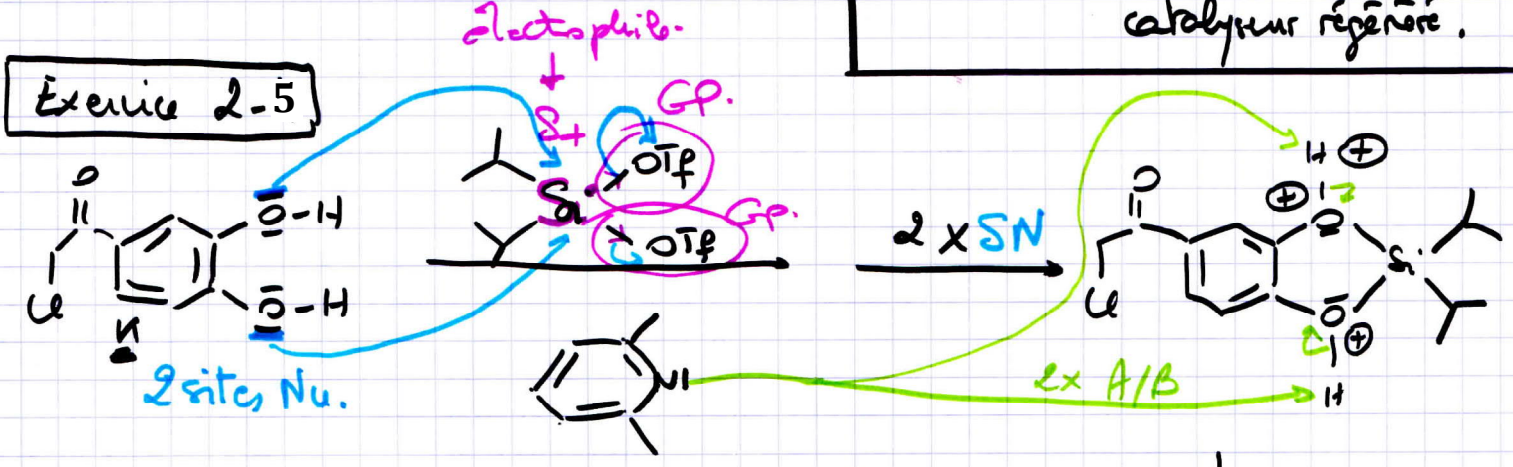


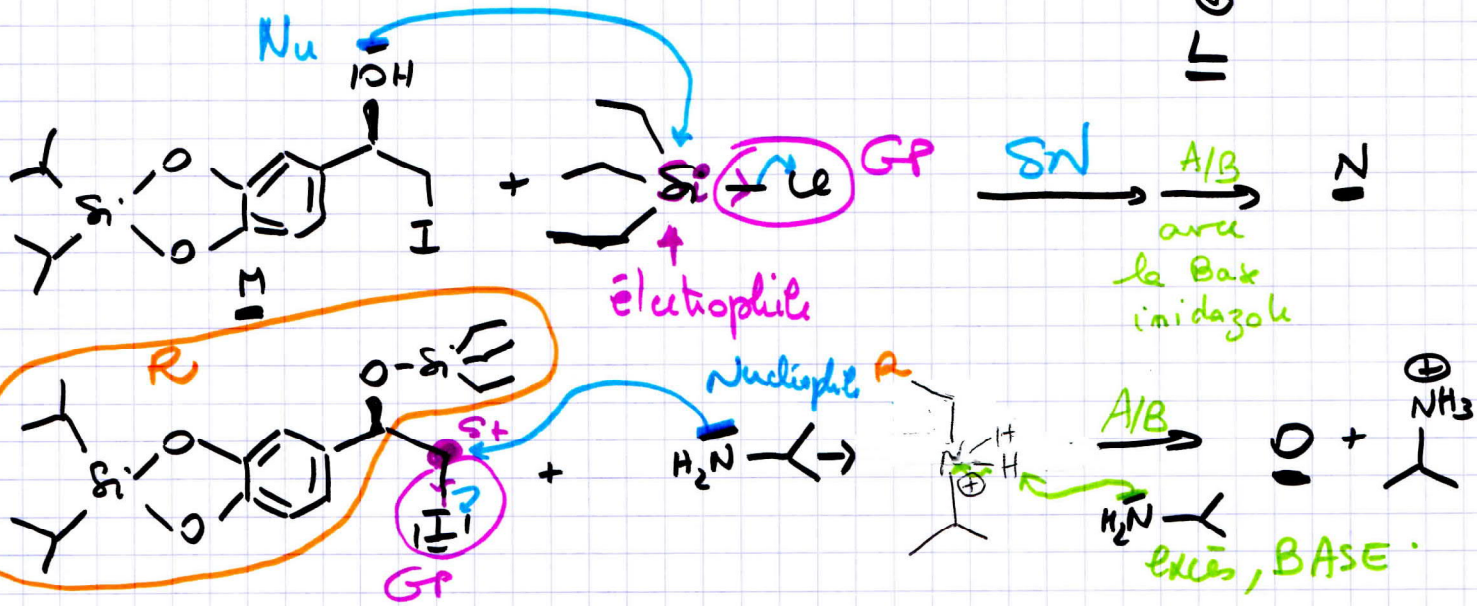

(3) Milieu Acide ⇒ (R) A/B rapide en étape 1.






**Exercice 2-5**



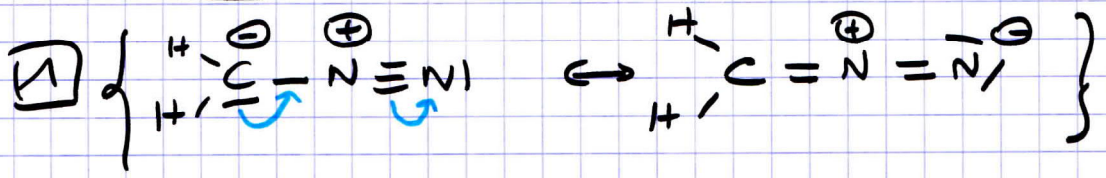




Les 3 étapes 1, 2 et 3 sont donc des SN.

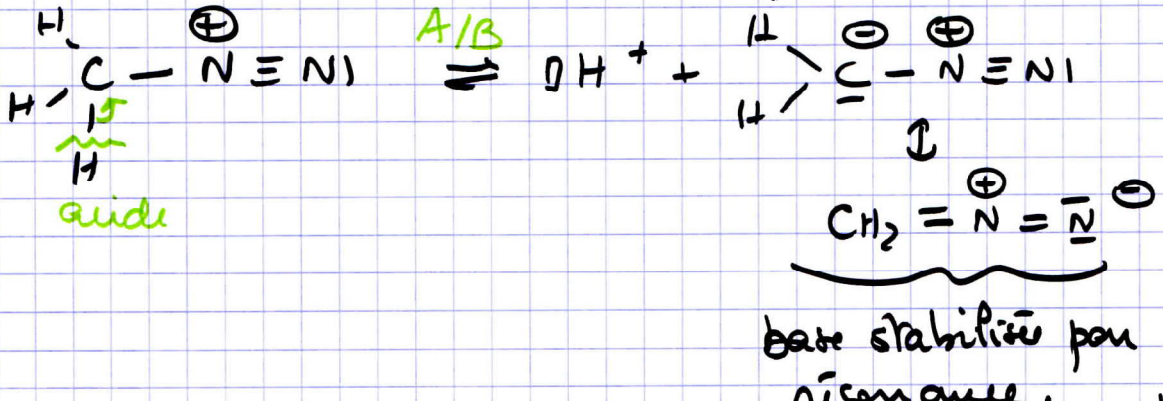
Dans l'étape 3, $NH_2$ joue d'abord le rôle de Nucléophile puis le rôle de base pour éliminer $H^+$ de l'amine O.

## Exercice 2-6 IMPORTANT

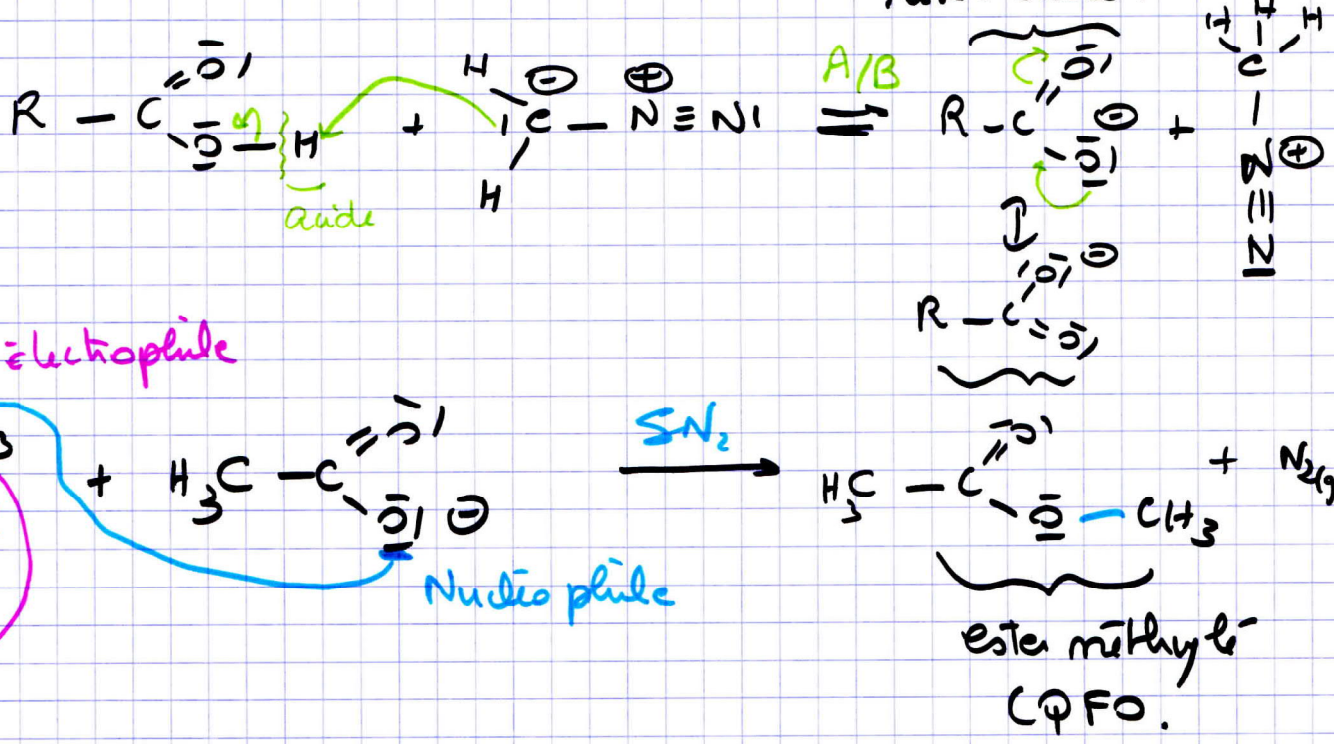
1



Acide :

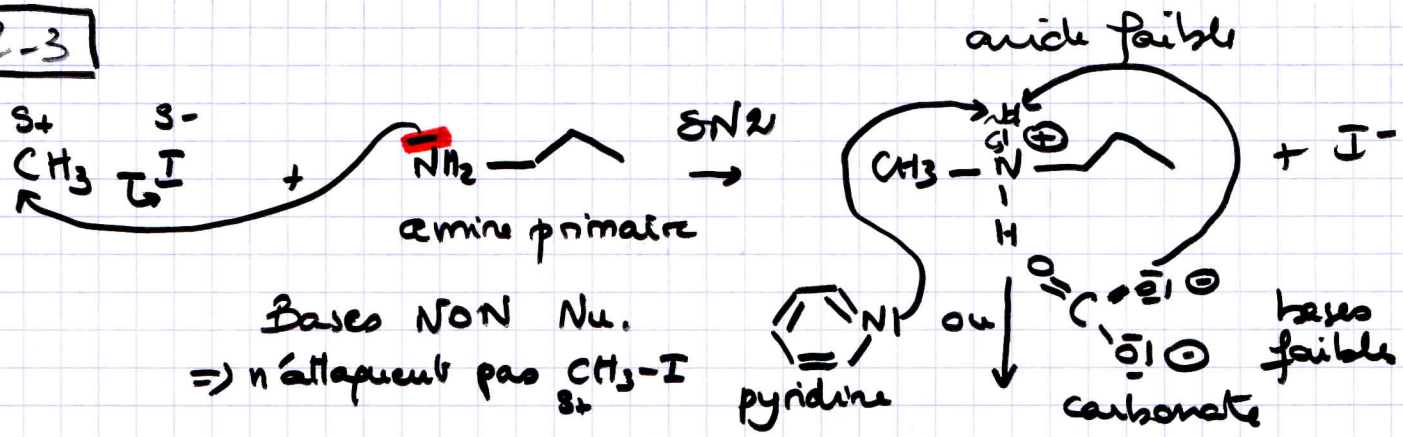


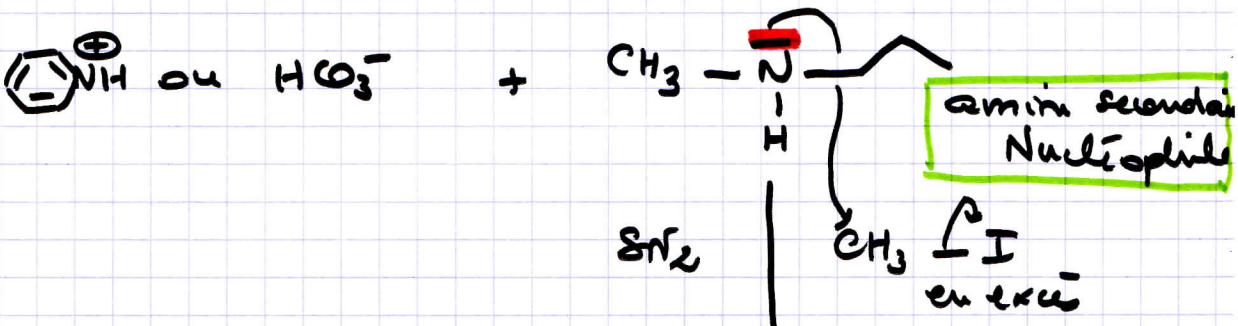

2

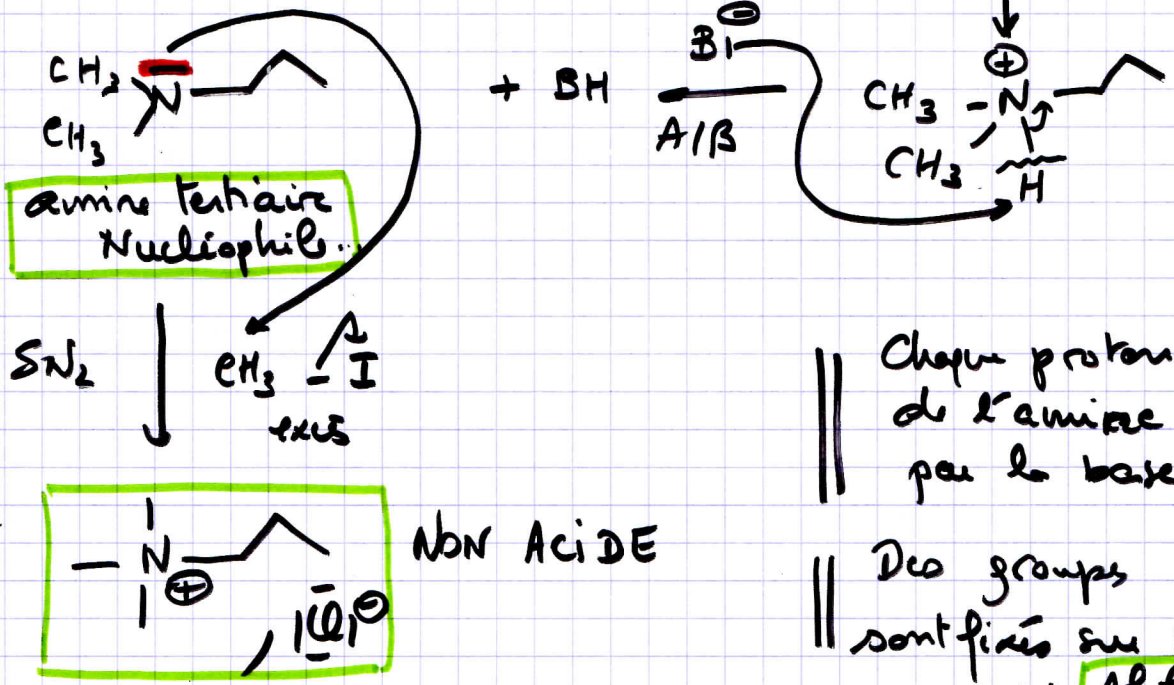



Le seul sous-produit est le gaz sans danger aucun, propre $N_2$, diazote, présent naturellement à 80 % dans l'air.

2-3




Chaque proton épinné de l'amine est fixé par la base

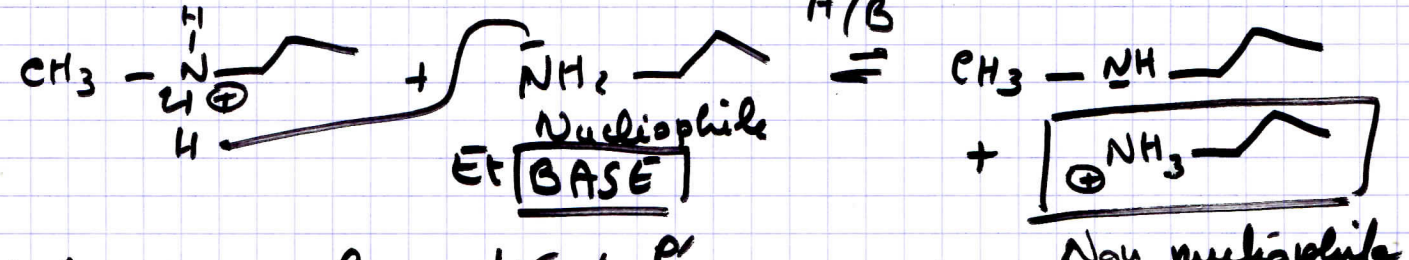
Des groupes $CH_3$ (alkyle) sont fixés sur N ⇐ Alkylation

Sel d'halogénure d'ammonium quaternaire (4 liaisons de N avec C)

Lien associé

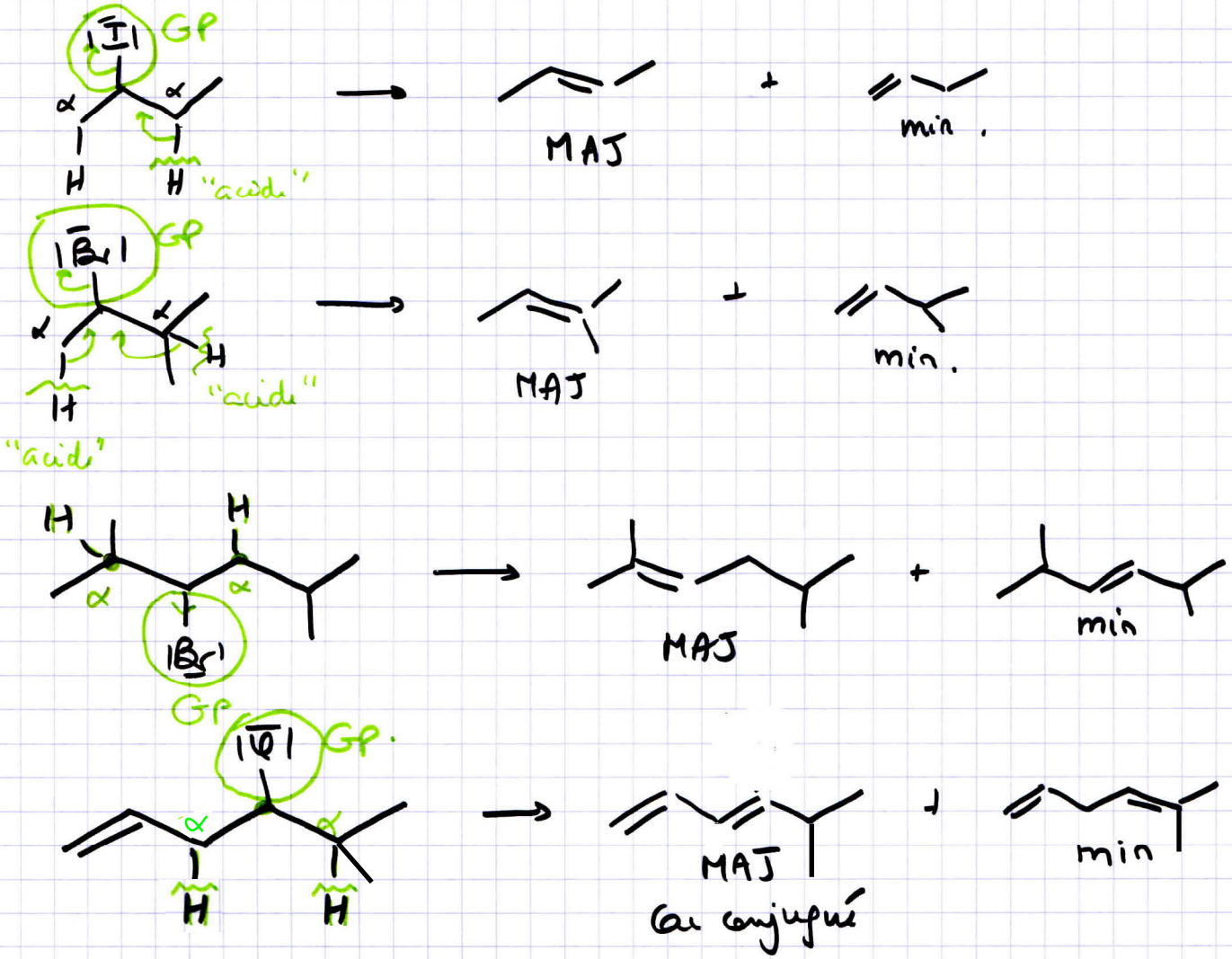
Retour Ex 2-4 p 3

Si absence de base :

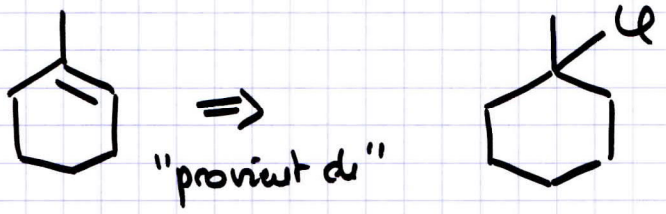



⇒ Au mieux, la moitié de l'amine sera transformée

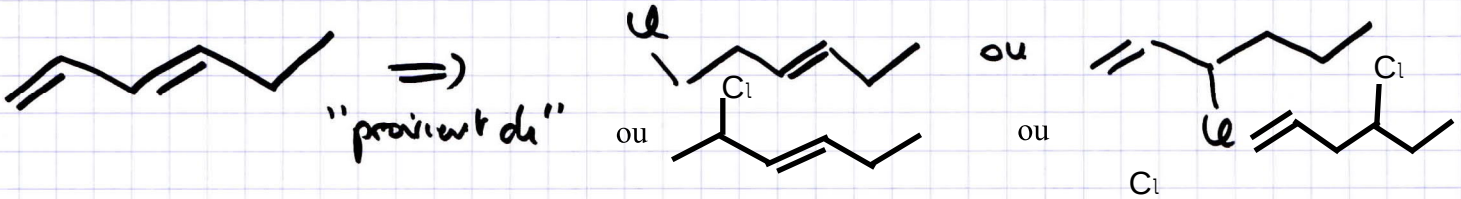
# Exercice 3.1




# Exercice 3.2




aucune des 2 solutions ne donnera uniquement le produit souhaité, mais un mélange

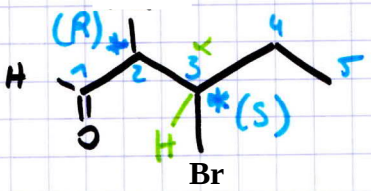


le produit souhaité serait minoritaire

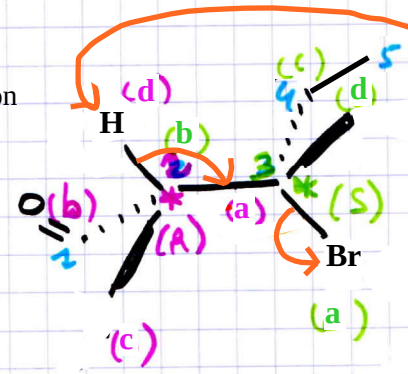
**Exercice 4-1** Analyse du texte :

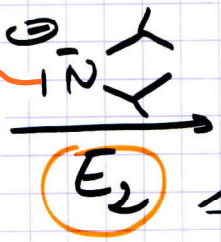
LDA = base très forte, Champflège } ⇒ élimination

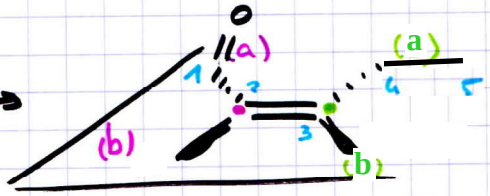
UNIQUE alcène ⇒ mécanisme $E_2$.




H, $C_{réf}$, $C_\alpha$ et $Br^-$ doivent être placés en anti-périplanaire :




**Z** (E non obtenu).

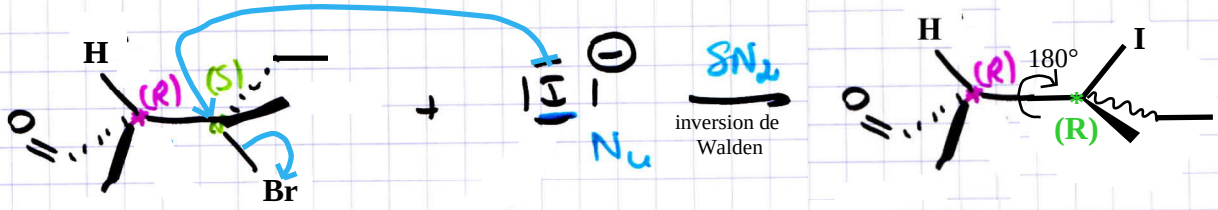
réaction diastéréospécifique car énantiomères (S)(R) → Z aussi.

MAIS : (R)(R) et (S)(S) → E.

diastéréoisomères

(2) Il faut transformer le réactif de départ en son diastéréoisomère

⇒ 1°) $SN_2$ par $I^\ominus$ par exemple, en excès.

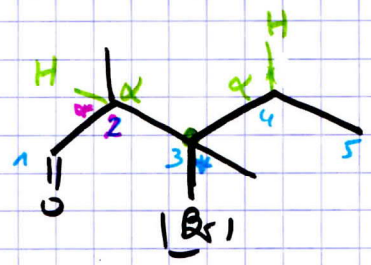


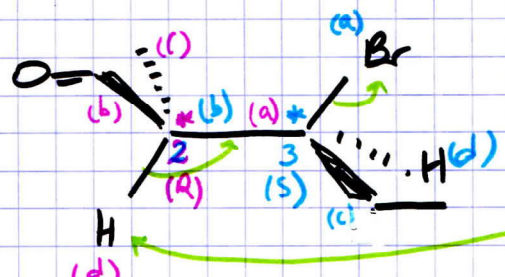

≡


H et I en position antipériplanaire

**E** (Z non obtenu).

3)

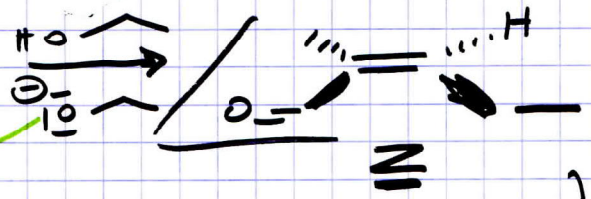




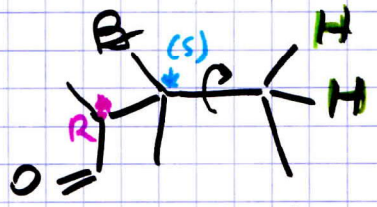
avec (d) à l'arrière

avec (d) vers le bas (arrière)

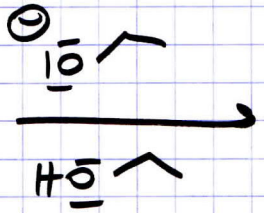
MAJ car conjugué

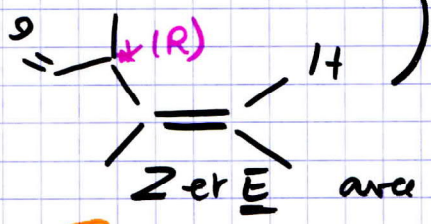


2 alcènes dont 1 en Z et E.



perspective inutile car 2 H interchangeables par rotation



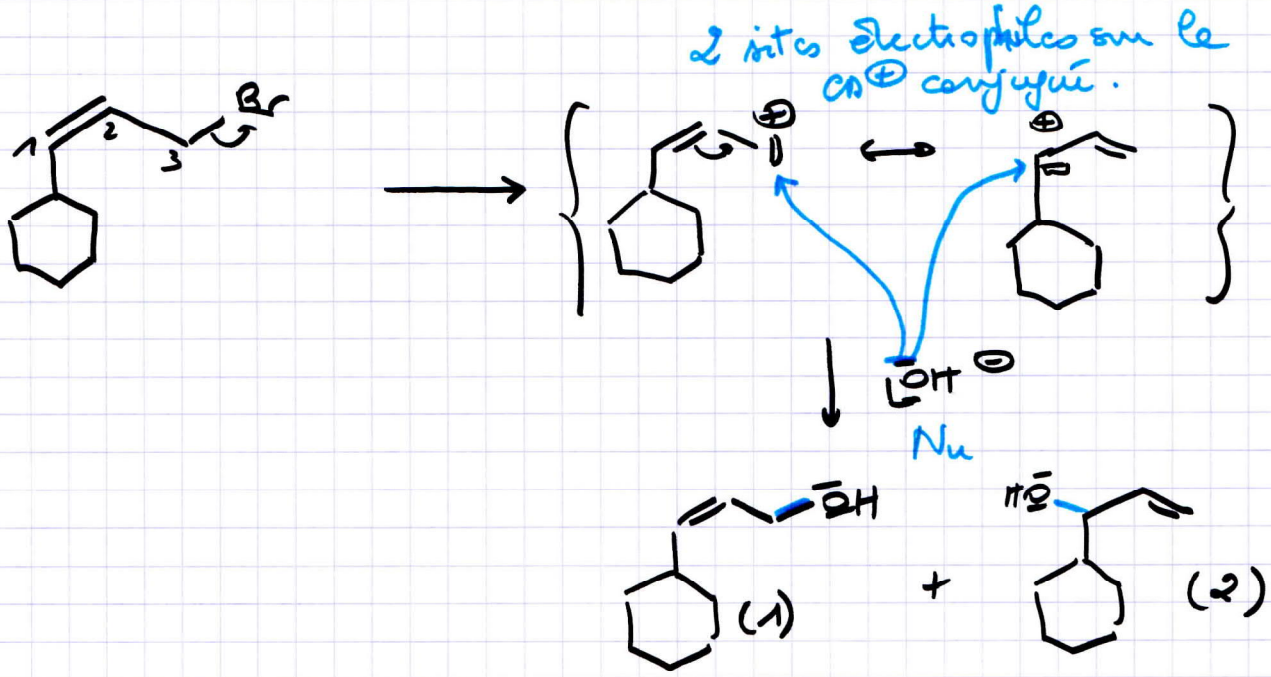


2 et E avec E maj car + stable

min car NON conjugué

Le mécanisme reste diastéréospécifique, mais cette propriété ne s'exprime que pour l'obtention de l'alcène majoritaire.

## Exercice 4-2



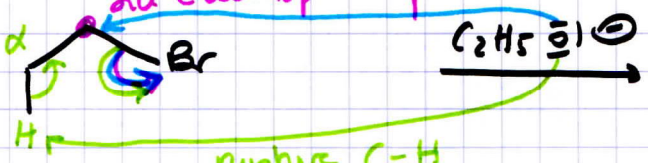

Une $S_N2$ n'aurait donné que l'alcool (1)

Seul le mécanisme $S_N1$, via un CS⊕ conjugué permet de justifier le mélange.

(Il se peut que l'alcool ait réagi simultanément selon les 2 mécanismes $S_N1$ ET $S_N2$.)

## Exercice 4_3

- $S_N2$ + rapide que $E_2$ sur dérivé halogéné primaire

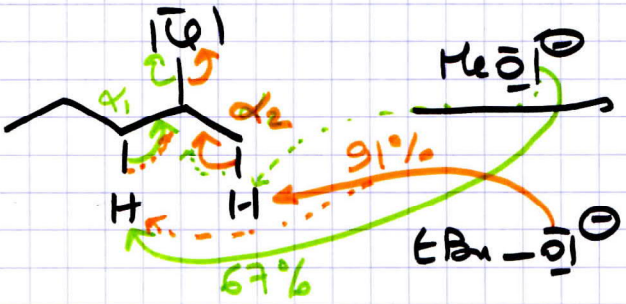




+ lente que l'attaque Nu d'autant que T reste faible.

- $S_N2$ + lente que $E_2$ par encombrement (secondaire).


que l'attaque Nucléophile sur le site + encombré (Secondaire).

- 

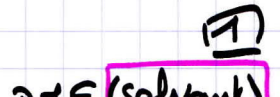

base peu encombrée
attaque du H → alcène le + stable, ici + encombré.

base encombrée
attaque du H le - encombré, sans contrôle stérique au lieu du contrôle thermodynamique

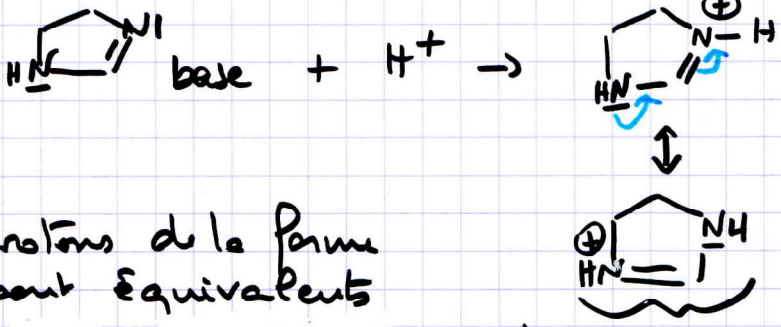
---

## Exercice 4_4


16,2 g ⇔ 0,105 mol



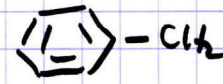

(2)



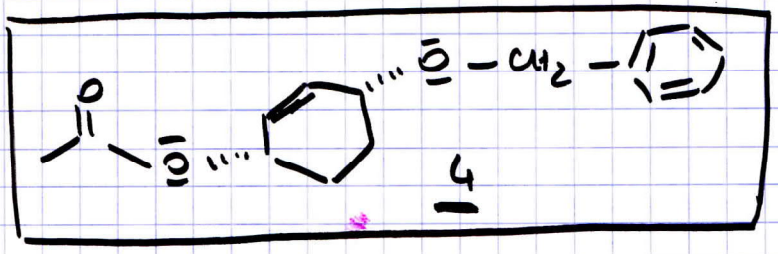

Les 2 protons de la forme acide sont équivalents

Acide stabilisé par résonance

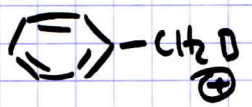
[3] La formule brute de 4 montre que 4 a 7 carbones de plus que 3, le même nombre d'oxygène que 3.

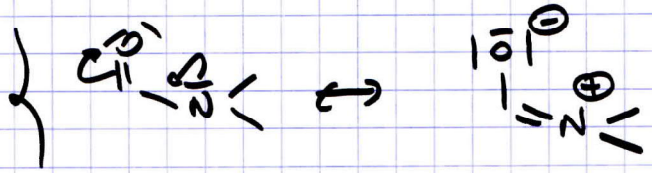
7C proviennent de  dont Cl disparaît
⇒ SN.

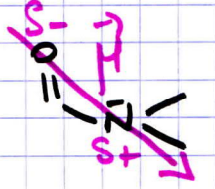
Gr :  présente 1 seul site nucléophile : $\ddot{O}$-H (alcool).

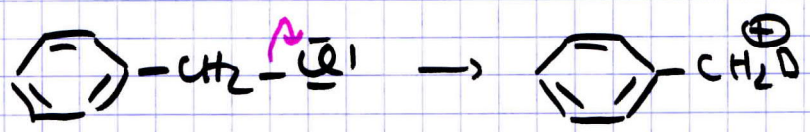
⇒ 
4

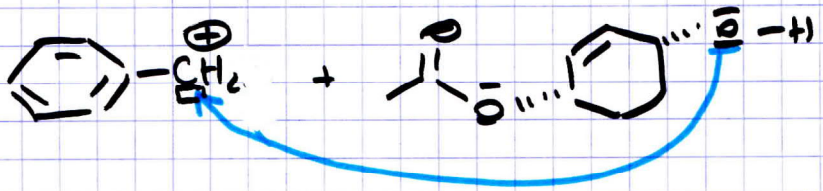
[4] Mécanisme : 1°) L'imidazole n'est pas une base suffisamment forte pour arracher le H d'un alcool ($pK_A \approx 16$).

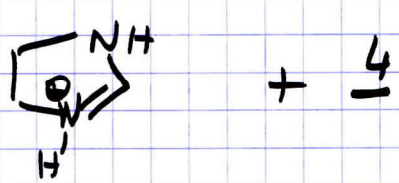
2°)  est stabilisé par résonance

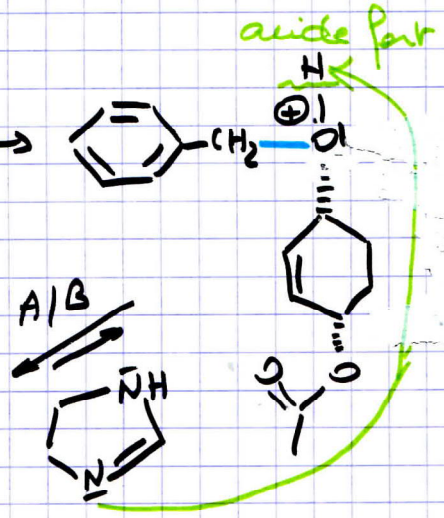
3°) 

 est un solvant POLAIRE qui solvate bien les cations par $\ddot{O}$ → ⊕.

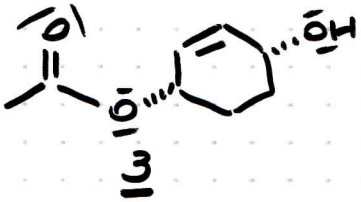
⇒ $S_N1$ : 




4



5



$\xrightarrow{MnO_2}$ 5

IR ⇒ ① "plus de bande large au delà de 3000 $cm^{-1}$"

⇒ Alcool -O—H a disparu

② " 2 raies fines et intenses ≈ 1710 et 1695 $cm^{-1}$ "

ester maintenu ; nouvelle C=O

③ " décalage de 1653 $cm^{-1}$ → 1620 $cm^{-1}$ "

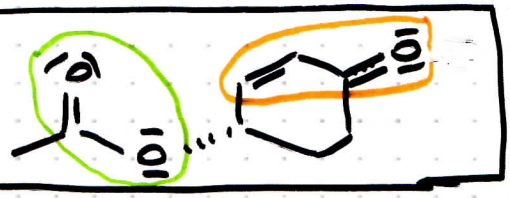
C=C

ν a diminué

⇒ C=C conjugués.

① + ② + ③ ⇒ $MnO_2$ a oxydé ···OH → =O.

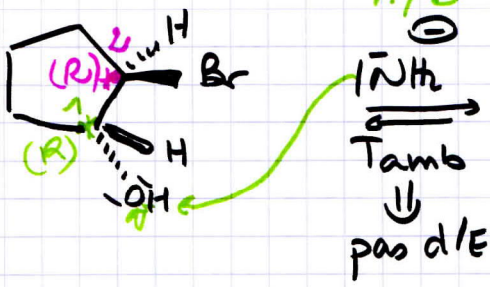
⇒ 5 :

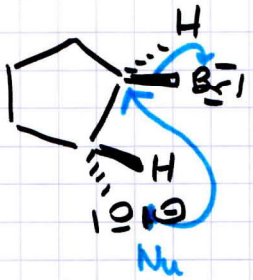


- type de Réaction : OXYDATION

# Exercice 5.1

(1)



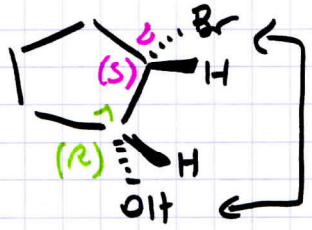




inversion de Walden
$S_N2$
(Williamson)


plan de symétrie
⇒ molécule MÉSO
aucune activité optique.

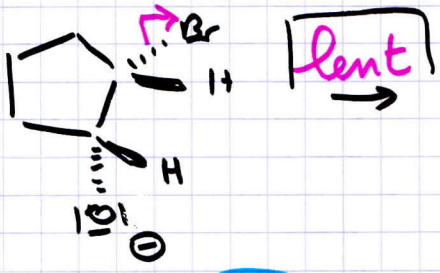
Le Nucléophile $\overline{I}$ et le groupe partant $\overline{I}Br$ sont DE PART et D'AUTRE du plan du cycle, position FAVORABLE à l'attaque ANTI de la $S_N2$.

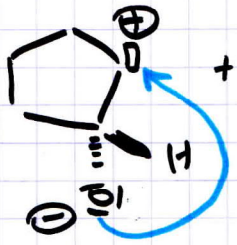
MAIS :



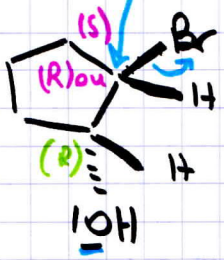

ne sont pas en ANTI
⇒ seule $S_N1$ possible

or $C_{\oplus}^{D}$ est secondaire et leur à former



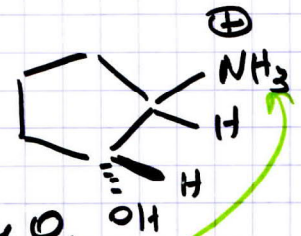



(2)



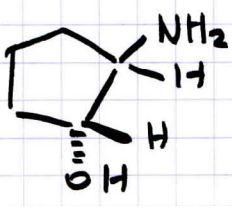

+ Nucléophile $\overline{I}NH_3$

$S_N2$ ou $S_N1$



N est meilleur nucléophile que O.

La vitesse de $S_N2$ ou $S_N2$ ne dépend pas de la configuration (R) ou (S) du C–Br.



A/B

$\overline{I}NH_3$ excès
Base

3) $\bar{N}H_2$ ⊖ Base très forte ⇒ Activité basique + rapide que l'activité nucléophile.

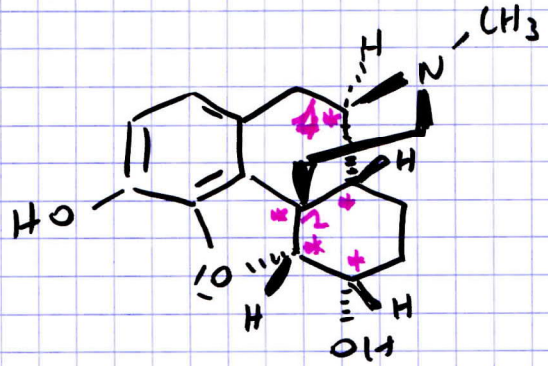
$NH_3$ base trop faible pour agir sur un alcool de ($pK_A \approx 10$)

$pK_A \gtrsim 16$ ⇒ l'activité nucléophile s'exprime (+ lentement).

---

## Exercice 5.2

1)

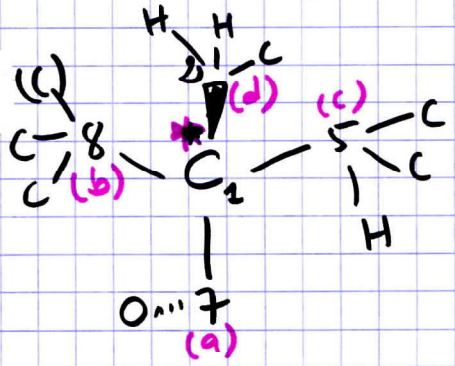



La molécule a 5 $C^*$ et aucun plan de symétrie.

Toutefois le PONT  divise par 2 le nbe de stéréoisomères possibles car les $C^*_4$ et $C^*_1$ doivent être inversés simultanément.

⇒ $\frac{2^5}{2} = 2^{5-1} = 2^4$ stéréoisomères possibles de la morphine.
↑ pont

2)

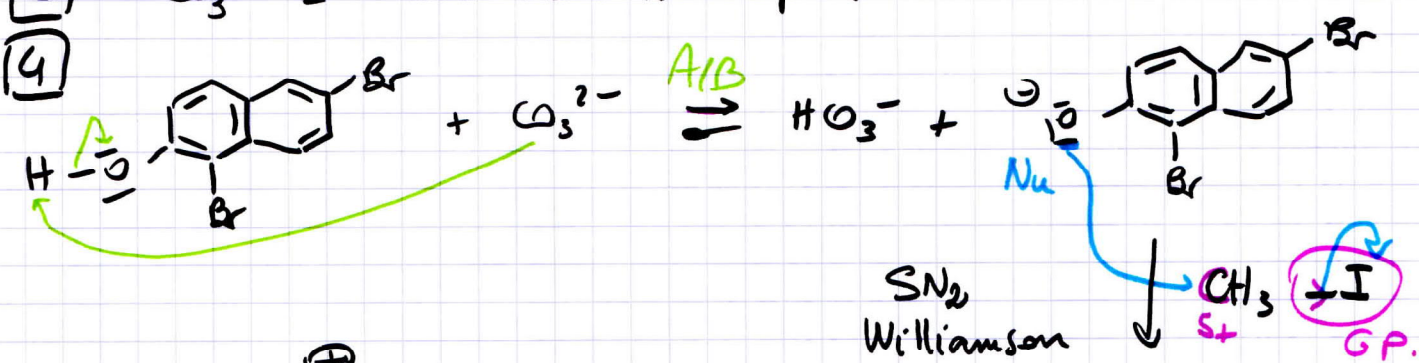



avec (d) devant

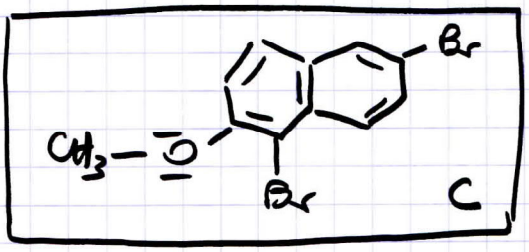
⇒ $C_1$ (S)

3) $CO_3^{2-}$ = Base non nucléophile

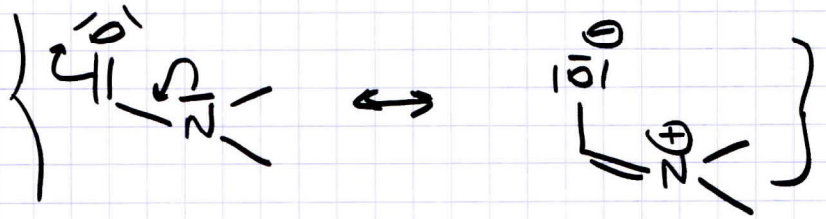
4)



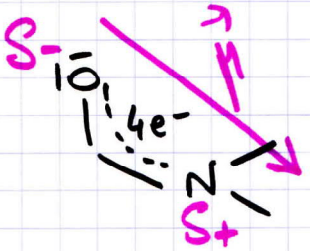

$SN_2$ car $CH_3\overset{\oplus}{O}$ trop instable et inenvisageable.




5)



$\Leftrightarrow$

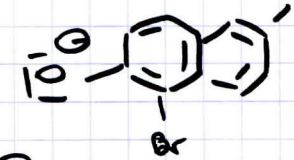



La résonance justifie la polarité de la molécule.

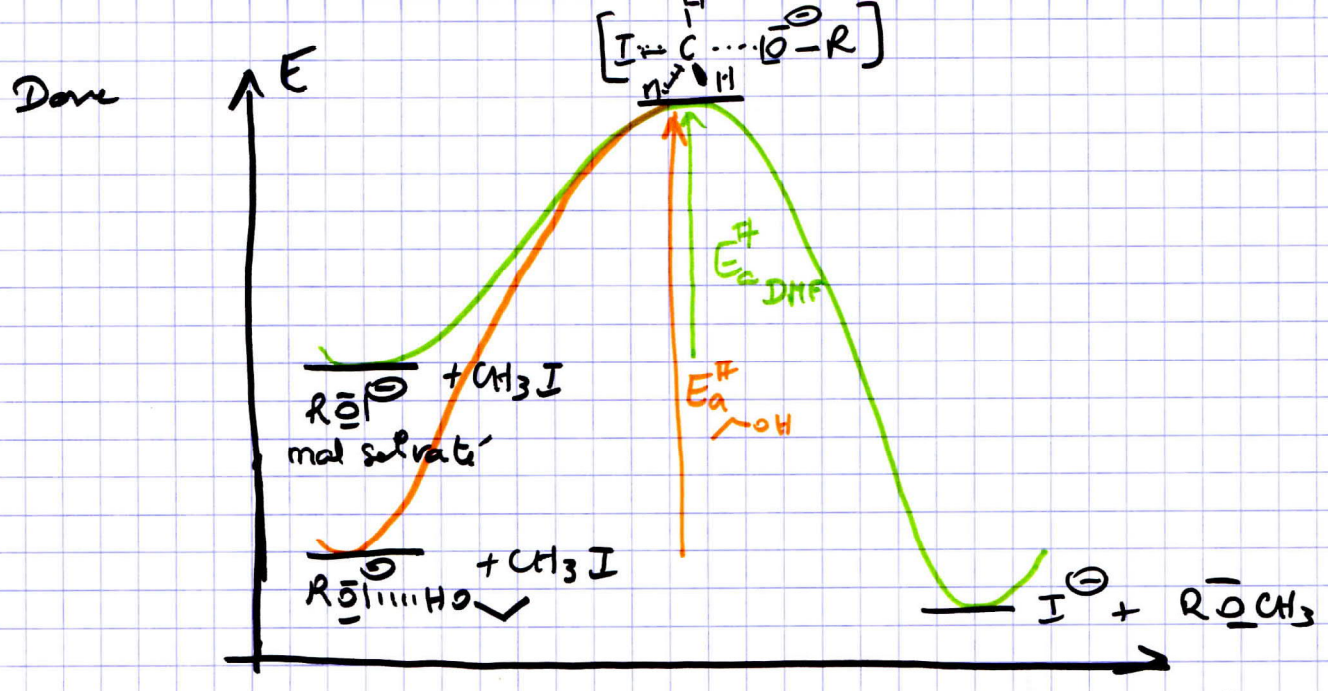
$|\bar{O}|^{\ominus}$ atome peu encombré $\Rightarrow$ $\oplus$ facilement solvaté par les doublets de O.

$(=\overset{\oplus}{N}<$ encombré $\Rightarrow$ $\ominus$ approche difficilement.

6) Notons $R-\bar{O}|^{\ominus}$ le Nucléophile




Dans ce solvant, les paires d'ions $K^+$, $\bar{O}-R$ sont bien séparés car $K^+$ est très bien solvaté, alors que $R-\bar{O}|^{\ominus}$ ne l'est pas.
Au contraire dans l'éthanol $R-\bar{O}|^{\ominus}\cdots H-\bar{O}-$ est très bien solvaté par liaison H




(la solvatation STABILISE une espèce ⊖ ⇒ E plus faible):

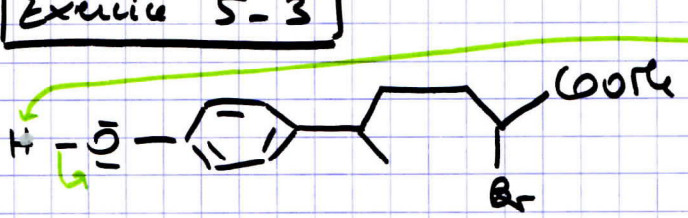
Donc $E_{a\ DMF}^{\#} < E_{a\ HO^-}^{\#}$ ⇒ $v_{SN_2\ DMF} > v_{SN_2\ HO^-}$

La solvatation stabilise le nucléophile, ce qui le rend ⊖ efficace ie réaction + lente.

7 Raisonnement sur $E_a^{\#}$ ⇝ CINÉTIQUE.

---

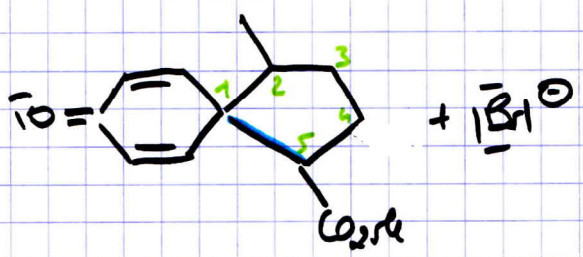
**Exercice 5-3**



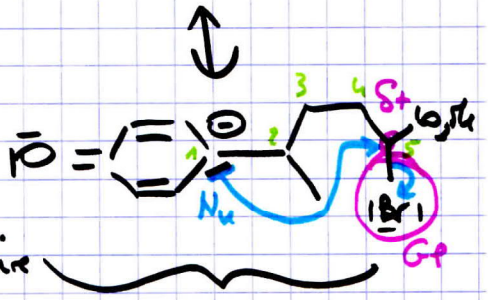

$t\text{-Bu}\bar{O}^{\ominus}$

Base forte encombrée

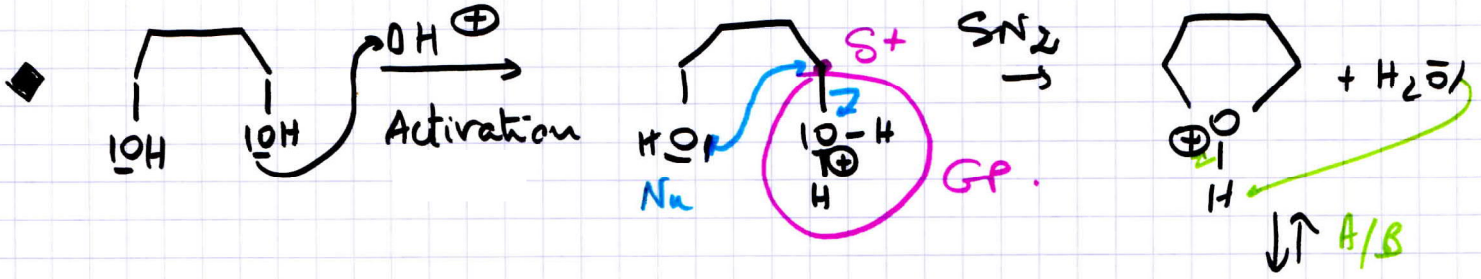
A/B


SN2 intramoléculaire



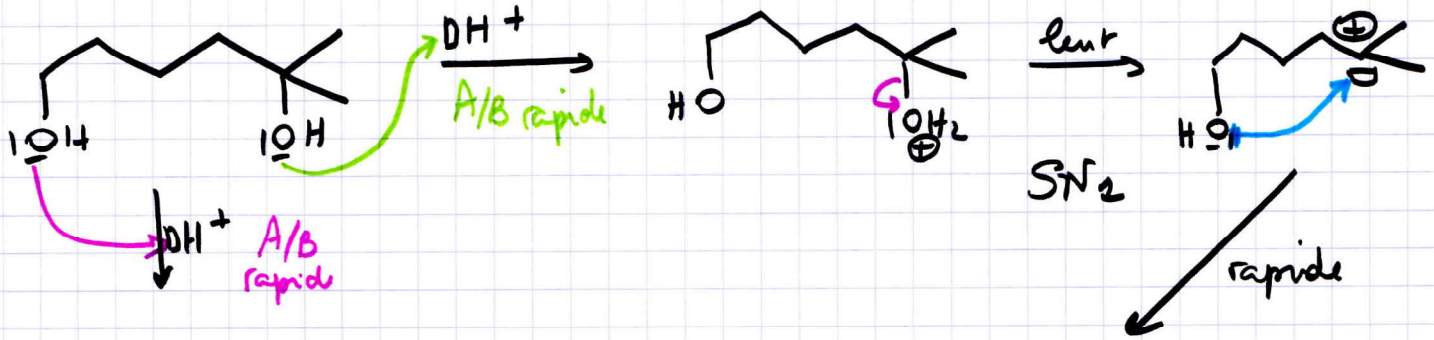
# Exercice 6.1

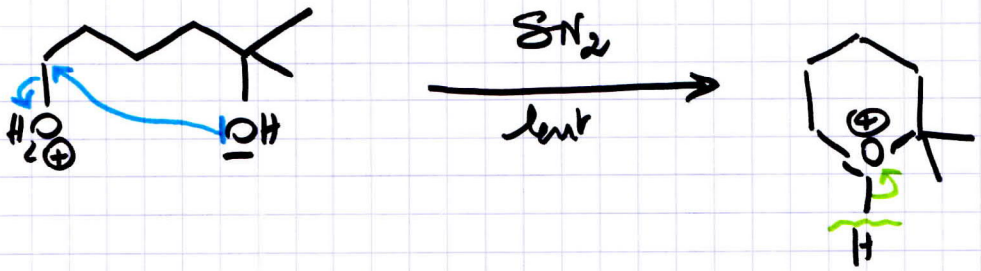



CQFO

oxacyclopentane

ou THF (solvant).

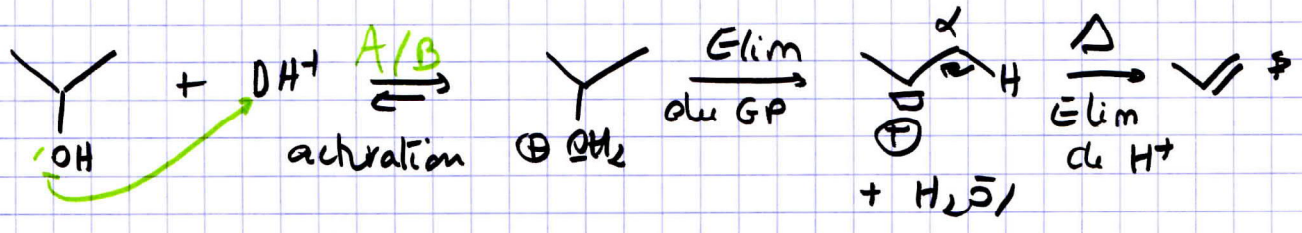



Difficile de prévoir a priori quel est le mécanisme majoritaire ....

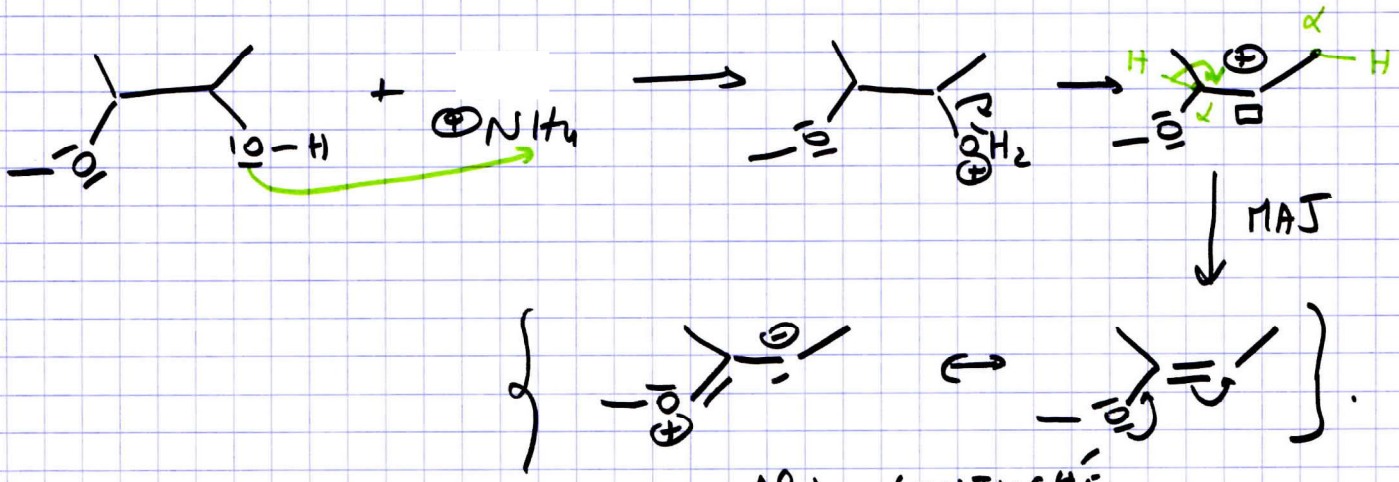
# Exercice 6-2

**1**



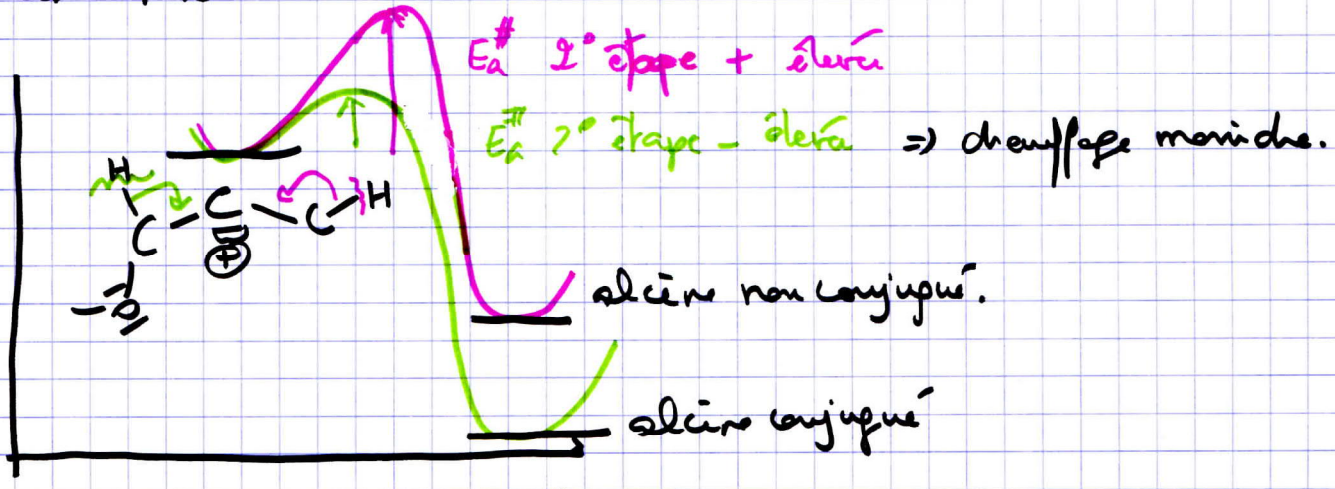

dans un milieu $H_2SO_4$ concentré, et par chauffage.

**2**

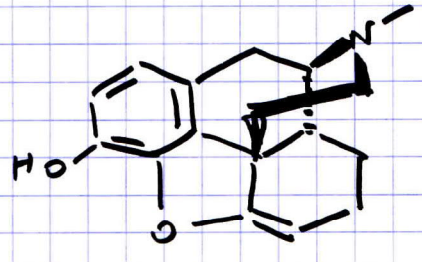



Alcène CONJUGUÉ avec l'Oxygène de l'éther

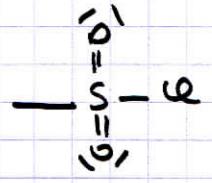
La deshydratation se fait sous contrôle thermodynamique, Elle est d'autant plus avancée que l'alcène obtenu est stable.
la liaison C-H est + faible à casser, car elle conduit à un alcène + stable.

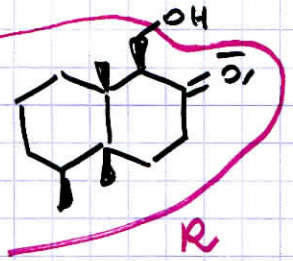



**3** (A) →

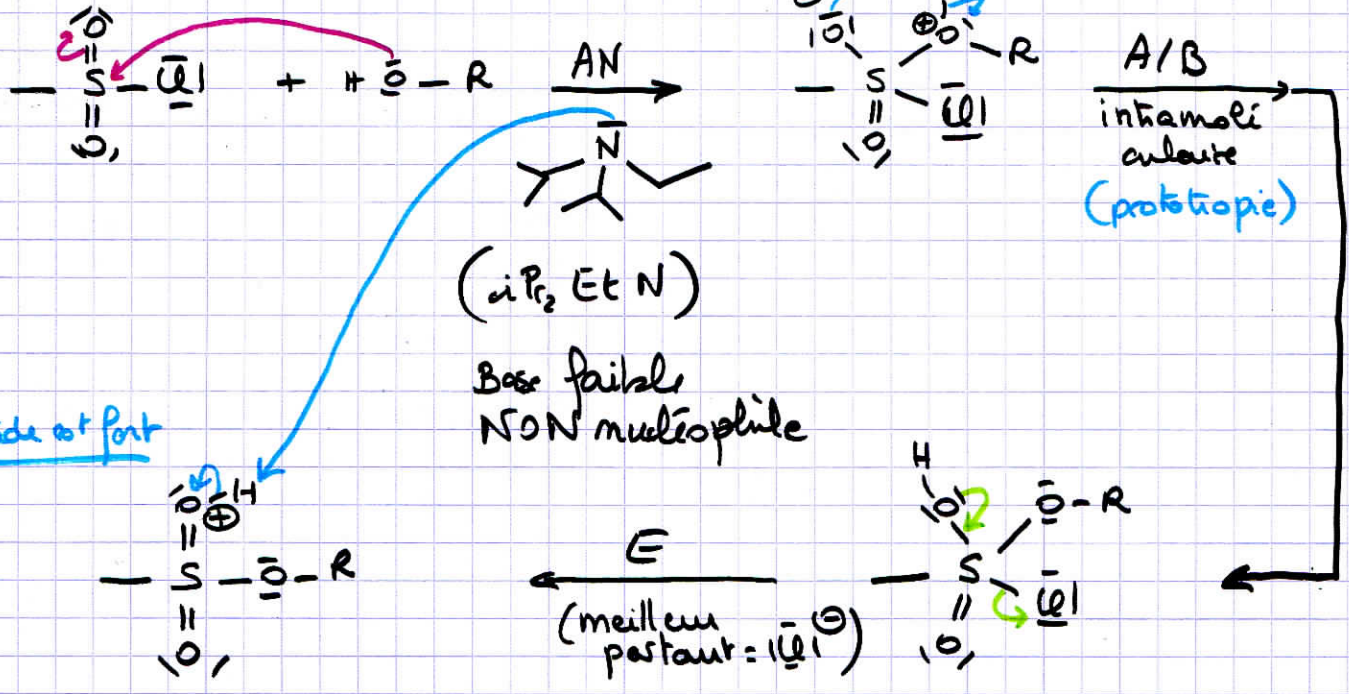


# Exercice 7.1

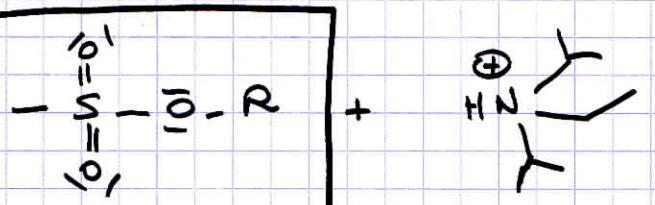
**IV.A.2** MsCl : 

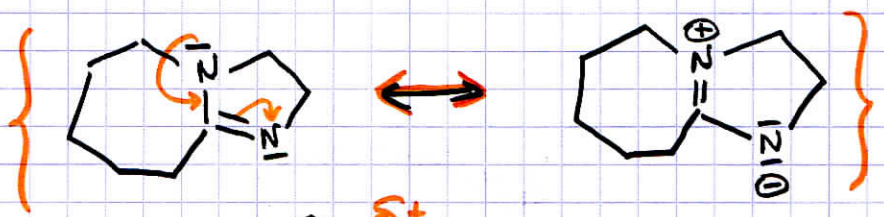
4 : 

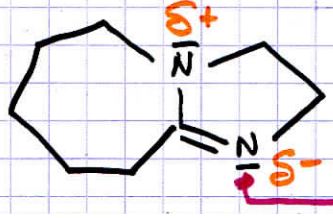
noté R – OH




S pentavalent, 3 atomes EN liés par liaison σ
⇒ instable

4b 

**IV.A.3** 

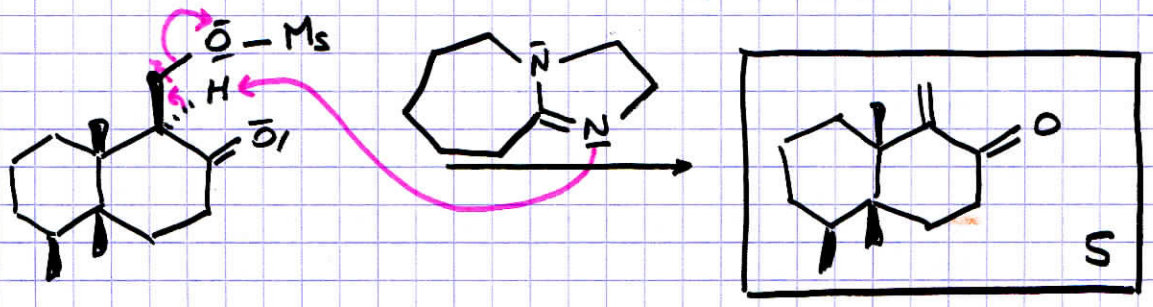
Pas de H éliminable
⇒ pas de prop. Nu.
⇒ 

doublet Basique

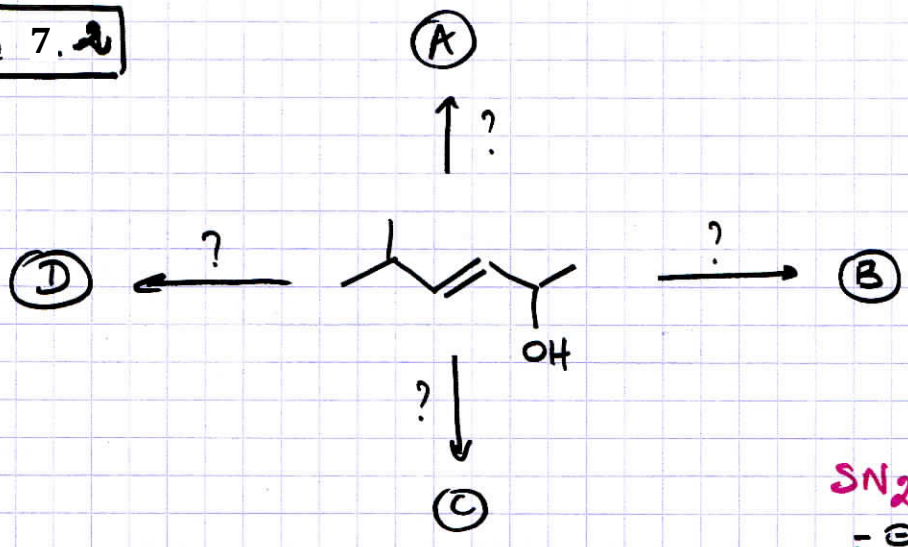
**IV.A.4** Action d'une **base** sur 4.b dont le groupe OH a été activé en tant que **Groupe partant**

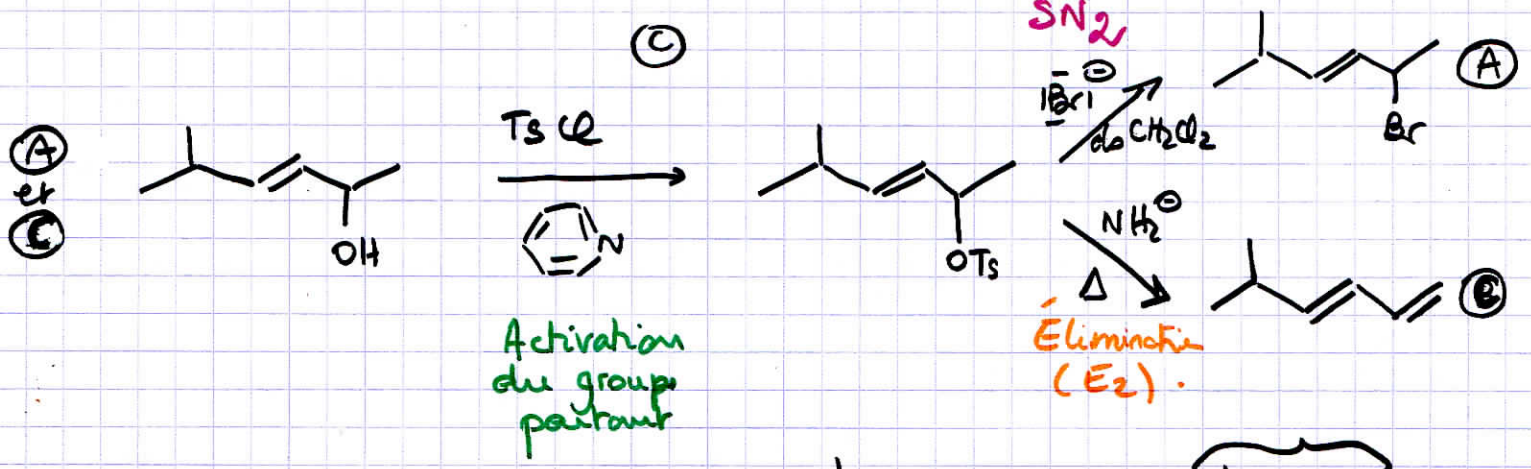
⇒ élimination

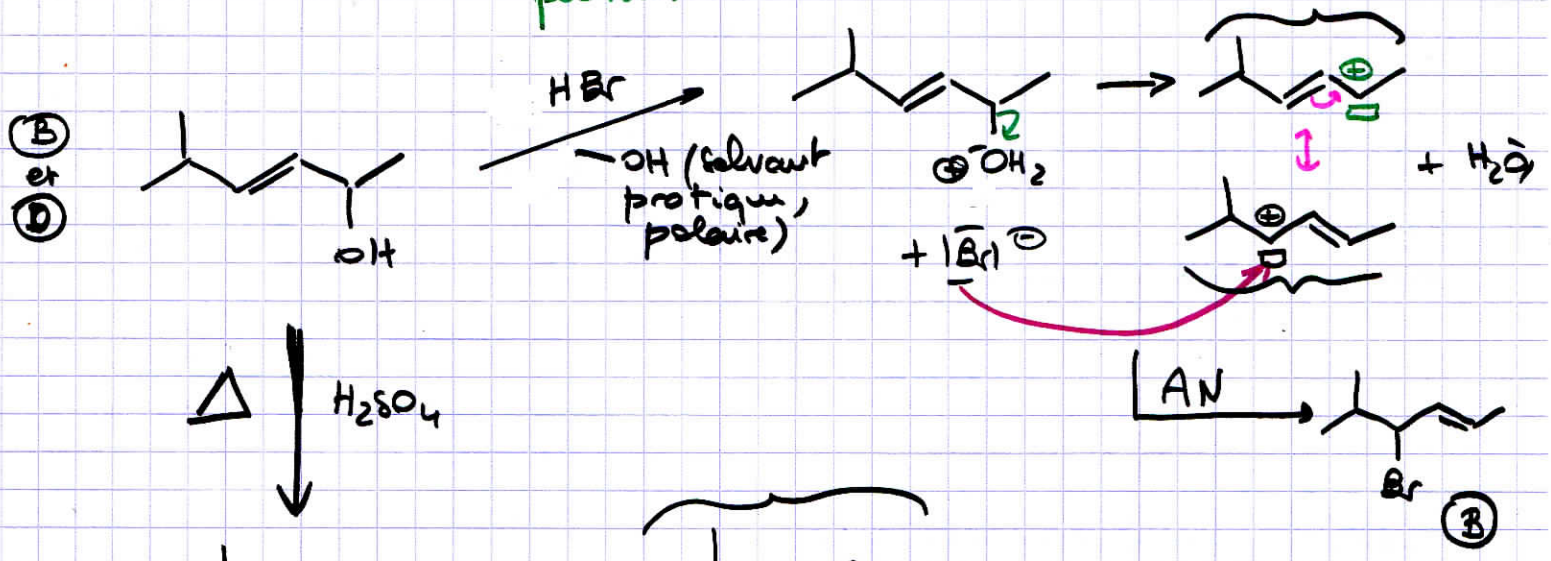
4.b :



# Exercice 7.2

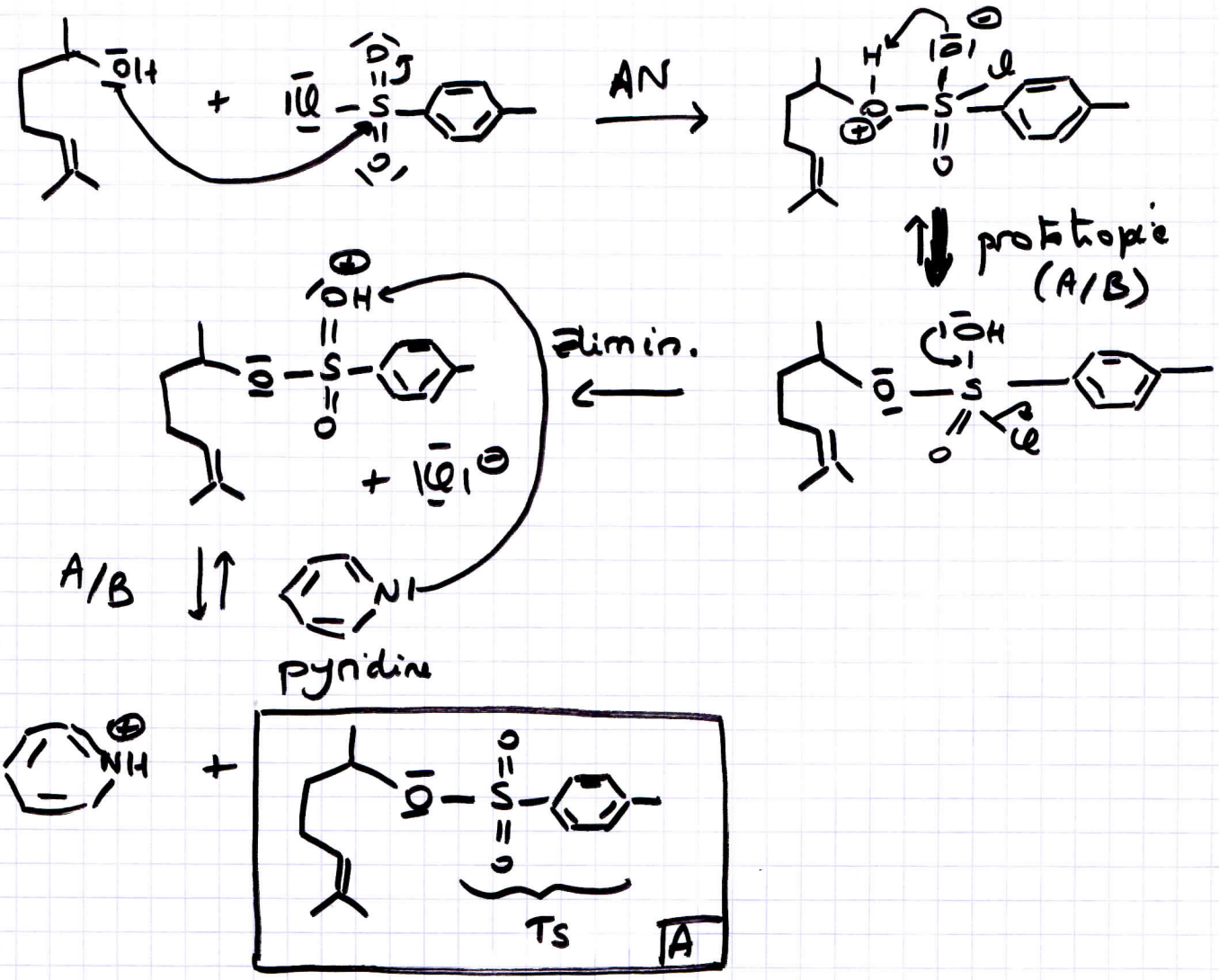

A
?
D
?
?
B
OH
?
C


A et C
OH
TsCl
N
OTs
Activation du groupe partant
SN2
$^{\ominus}$Br
dc CH2Cl2
A
Br
$NH_2^{\ominus}$
Δ
Élimination (E2).
B


B et D
OH
HBr
−OH (solvant protique, polaire)
$^{\oplus}OH_2$
+ $^{\ominus}$Br
+ H2O
Δ
H2SO4
$^{\oplus}OH_2$
AN
Br
B
H
D
Alcène & +stable

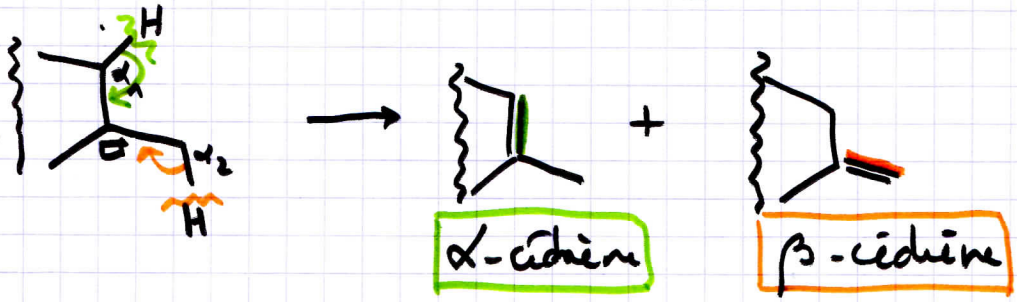
7-3

1




2 Le cédrène LE PLUS STABLE, ie, a priori le PLUS SUBSTITUÉ est obtenu majoritairement, soit le α-cédrène.

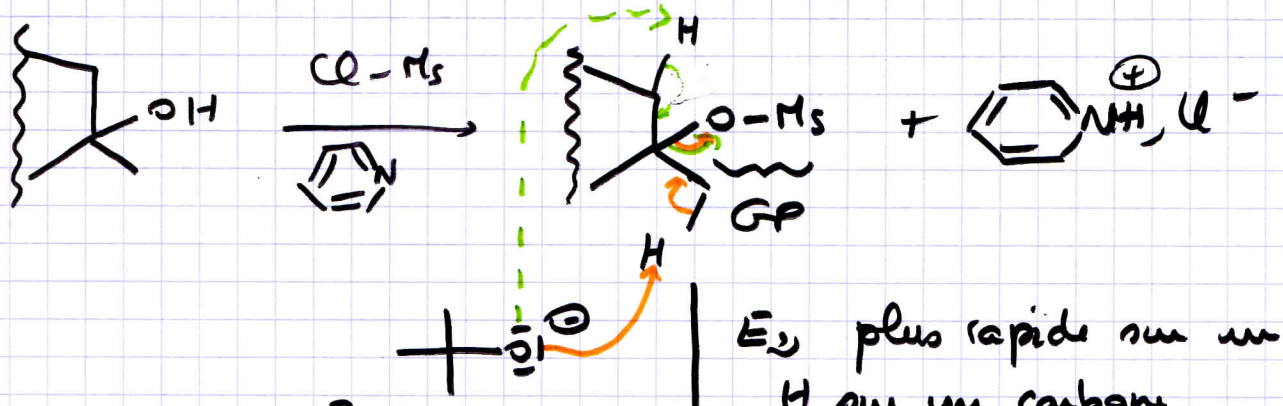
Notons l'alcool :


trisubstitué
+ stable
80 %

disubstitué
- stable
20 %

(3)

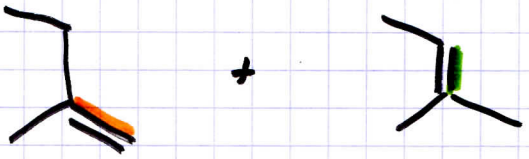






Base ENCOMBRÉE

$E_2$ plus rapide sur un H sur un carbone "terminal" (ie $CH_3$) peu encombré.

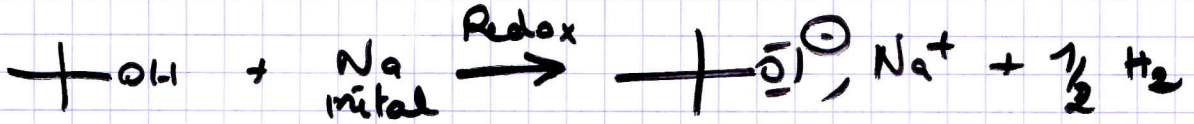


β cédrène MAJORITAIRE

α cédrène minoritaire

sous contrôle CINÉTIQUE (⇐ vitesse + élevée) STÉRIQUE (⇐ car - encombré).

(4)




$H^{\delta+}$ oxydant $\left(-O-\overset{\delta+}{H} / H_2\right)$ +I 0

réducteur $(Na^+/Na)$ +I 0