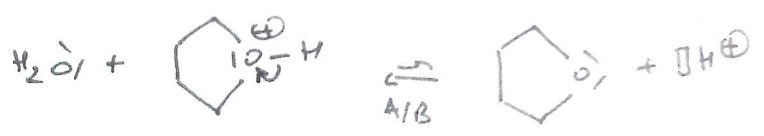
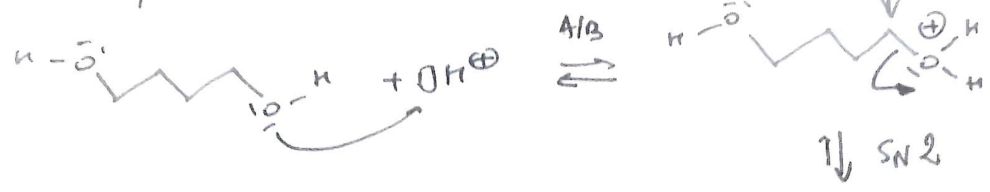


Ex 1

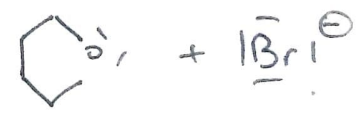
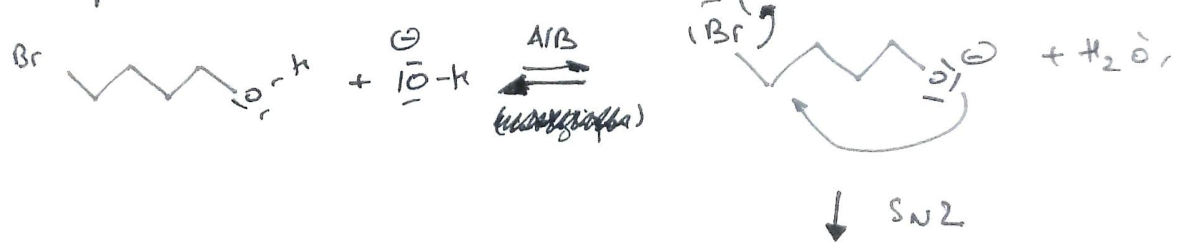
1. a $[H^+]$: activation électrophile

R-OH primaire \Rightarrow S_N2



NaOH: activation nucléophile:

R-Br primaire \Rightarrow S_N2



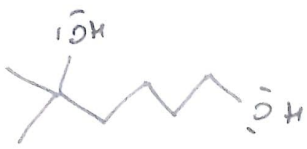
Remarque: Dans les deux cas la première étape d'activation n'est pas énergétiquement favorable mais l'équilibre se déplace par la réaction de S_N2 (entropiquement et énergétiquement) favorable qui suit ou la réaction A/B finale.

b. Processus intramoléculaires: cinétique $\propto k[R]$

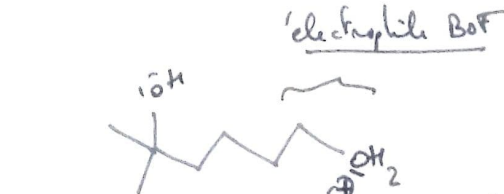
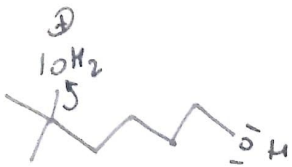
intermoléculaires: cinétique $\propto k[R]^2$

Donc et travailler en conditions diluées ($[R]$ faible) on favorise les processus INTRA par rapport aux processus INTER.

2. OH^\oplus : activation électrophile

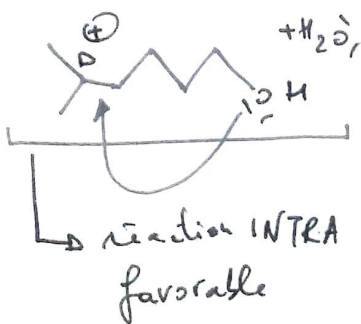


2 sites nucléophiles (mauvais)
2 sites électrophiles (mauvais mais actifs).



pas de possibilité de former un C^\oplus

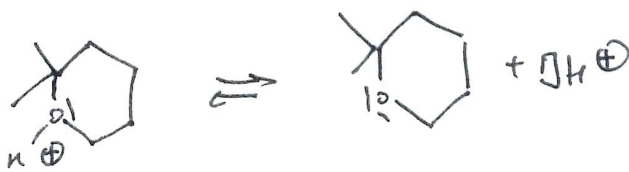
possibilité de former C^\oplus



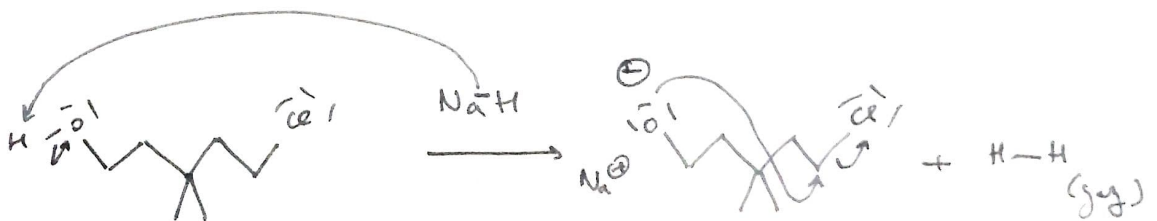
très mauvais Nucléophile

réaction INTRA peu favorable

\searrow $\text{S}_\text{N}1$

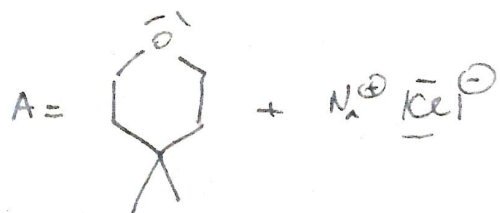


3. a.



$\text{NaH} \equiv \text{H}^\ominus$ hydrure, peu nucléophile car très peu polarisable donc joue essentiellement le rôle de base ($\text{pK}_\text{a} \approx 50$)

\searrow $\text{S}_\text{N}2$ (bon nucléophile et R-X primaire)

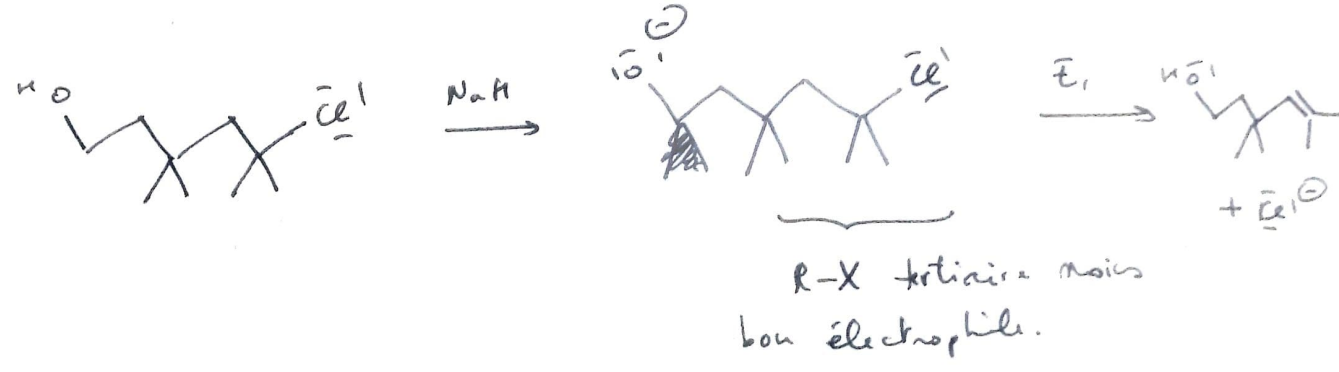


→ Il s'agit d'une S_N2 car R-X primaire.

→ Pas d'élimination cf résultats spectroscopiques:

IR: - rien au dessus de 3200 cm^{-1} \Rightarrow pas de $-\text{O}-\text{H}$
- rien entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ \Rightarrow pas de $\text{C}=\text{C}$ donc pas d'élimination.

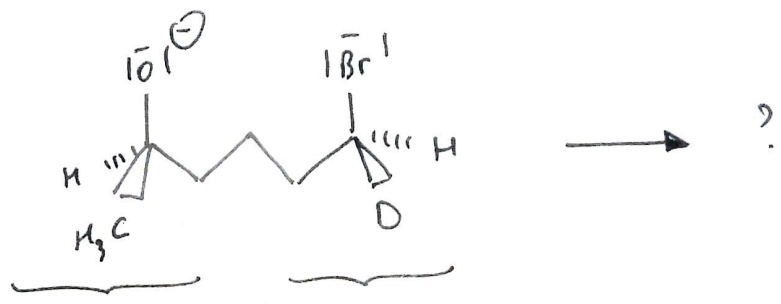
6. l'alcolate formé est une base forte susceptible de conduire à une élimination.



On a donc un mécanisme de type E_1 prépondérant.

(base forte + R-X tertiaire).

4.



base forte
nucléophile moyen
cour en carbocée

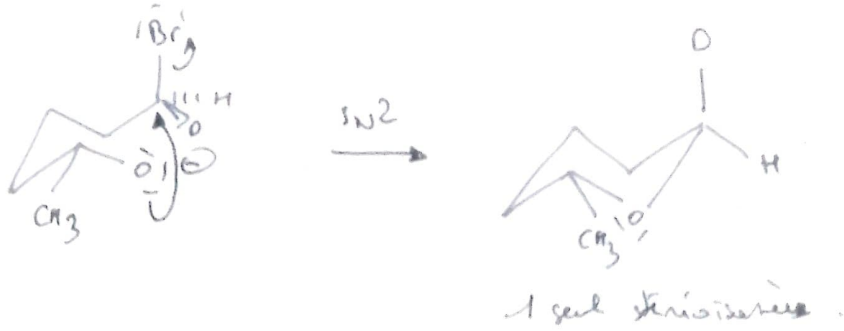
R-X
primaire

E_2 ou S_N2

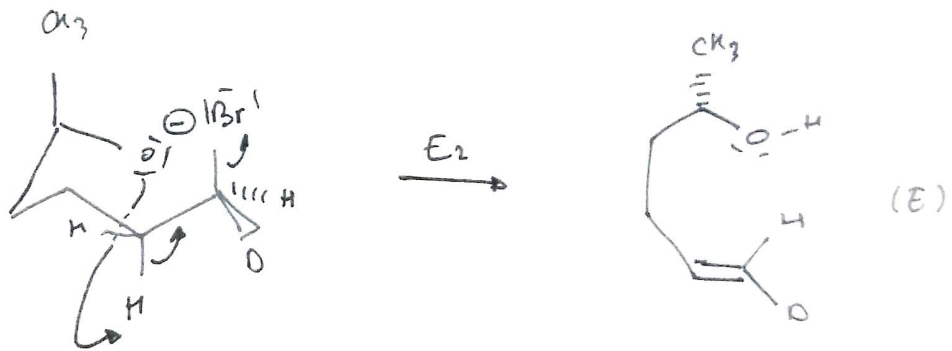
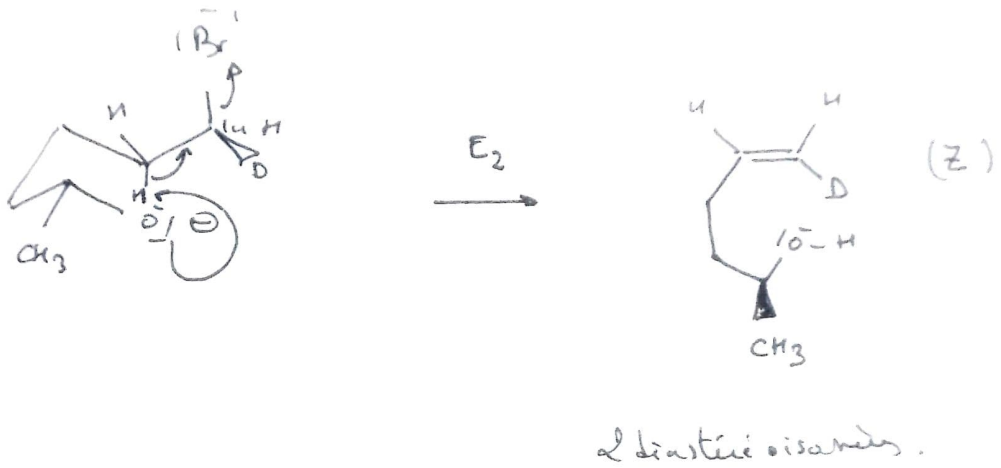
plutôt orienté vers une ~~S_N2~~ E_2 .

On écriv les deux mécanismes:

S_N2:

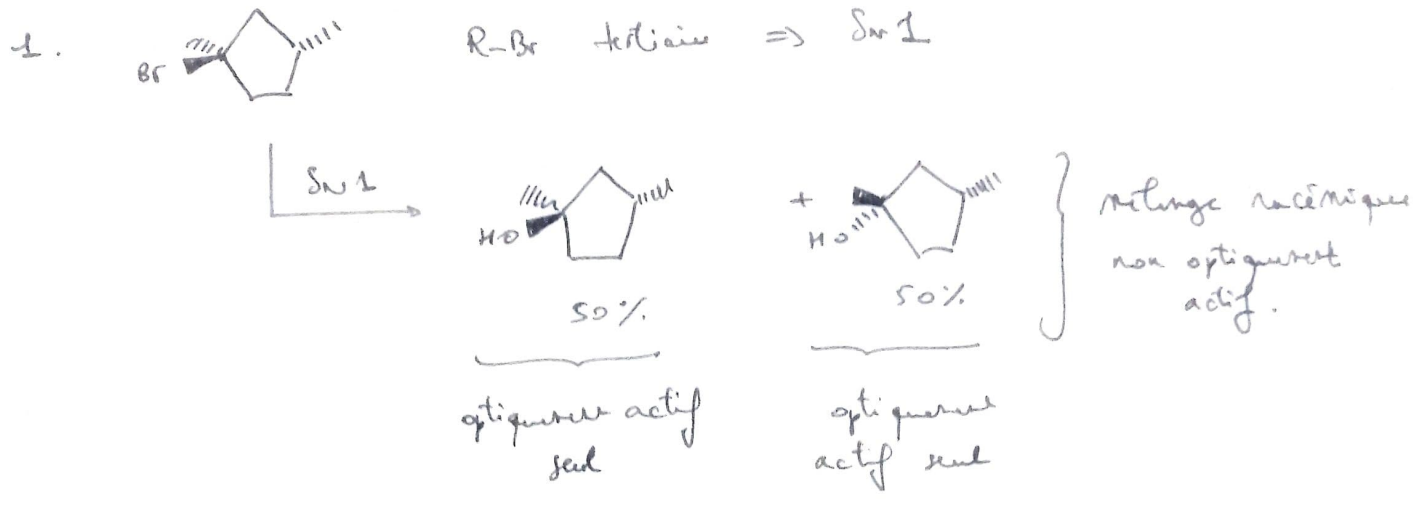


E₂:



A priori 2 diastéréoisomères. Cependant le (E) est plus difficile à former puisque l'état de transition fait intervenir un -CH₃ en axial contrairement à l'état de transition menant au (Z) où il est en équatorial.

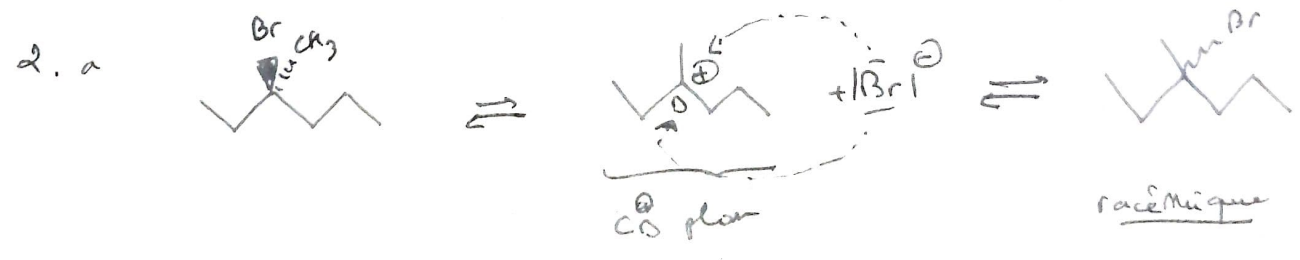
Ex 2



Remarque:

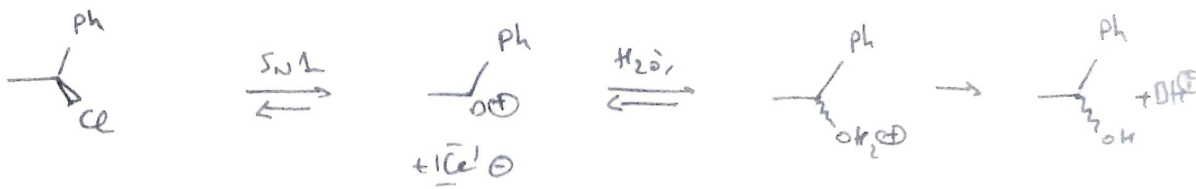


Carbocation plan mais environné des deux faces différents. Il est possible que l'approche de nucléophile soit favorisée d'un côté par rapport à l'autre et le cycle bloque la libre rotation. Certains fois on a donc pas 50/50 pour les deux diastéréoisomères obtenus.



l'acétone solvant polaire dissociant facilite la formation de carbocation et la séparation des charges.

b.



Mécanisme par S_N1 car H_2O , mauvais nucléophile et R-X secondaire stabilisé par effet +M du groupe phényle.



Ex 3

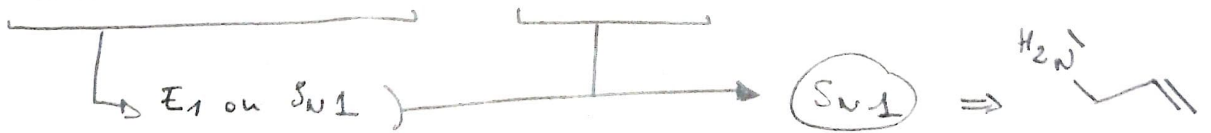
1. a. substant R-X secondaire mais carbocation stabilisé par mésomérie donc mécanisme E_1 ou S_N1 .

réactif: éthérate de sodium : base forte mais bon nucléophile moyen.

On privilégie un mécanisme de type $E_1 \Rightarrow Ph-CH=CH_2$ mais S_N1 reste envisageable donnant $Ph-CH_2-CH_2-CH_3$. Les conditions chauffage ou non permettraient de trancher clairement.



R-X primaire mais carbocation stabilisé par mésomérie. bon nucléophile de faible base.



Remarque: dans le cas où $1NH_3$ est en excès on peut aller jusqu'à



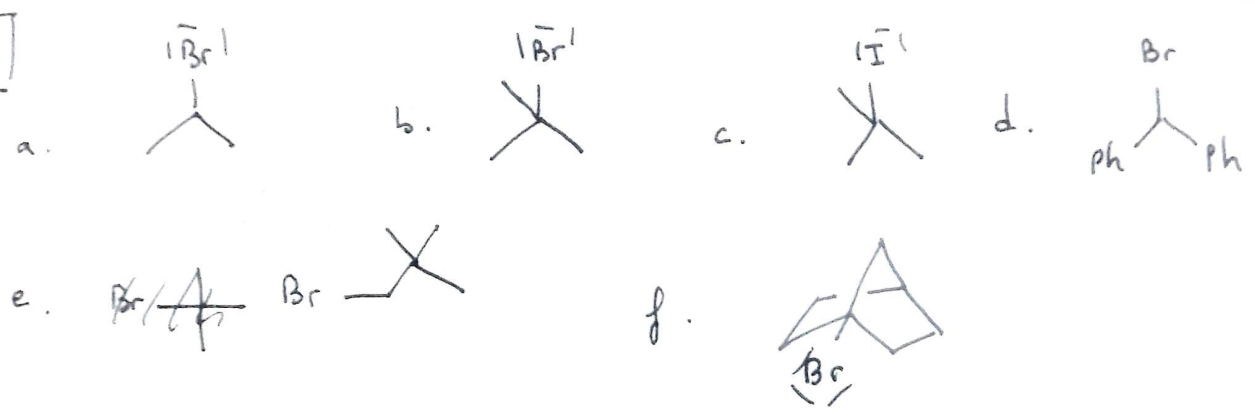
2). a.



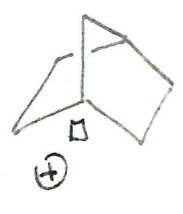
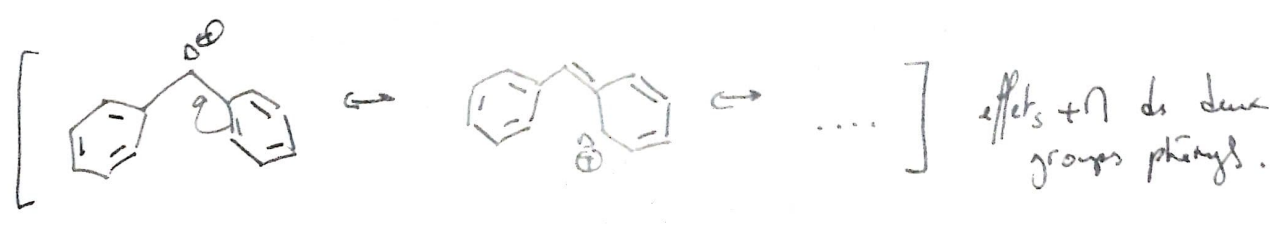
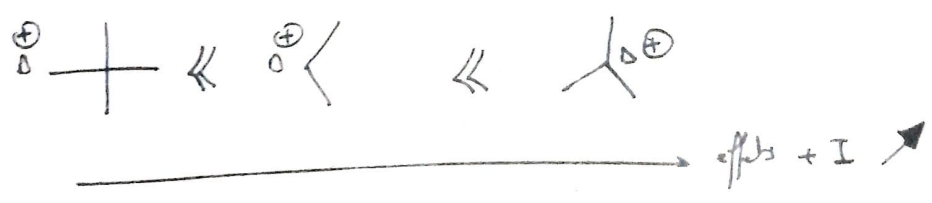
b. bon nucléophile ⇒ S_N
 RX secondaire stabilisé par mésomérie ⇒ S_N1

3). cf. D1

Ex 4

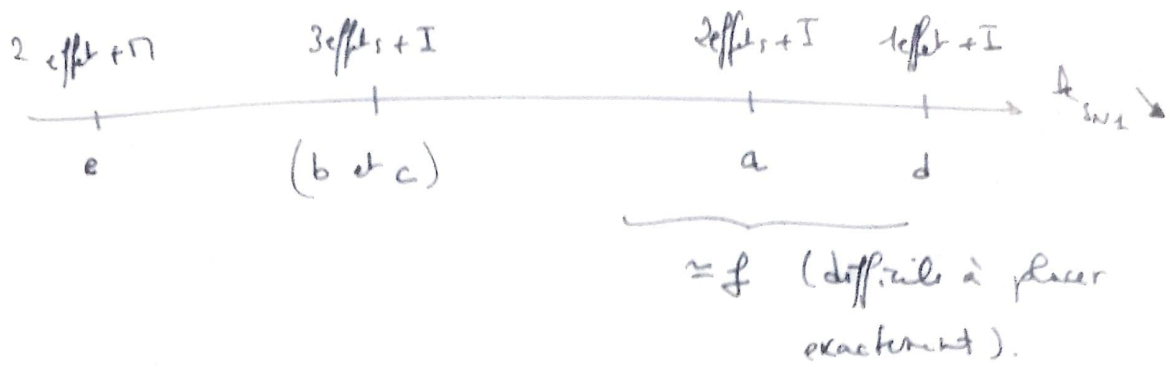


réaction selon mécanisme de type S_N1 donc il faut comparer les vitesses des différents ECR soit de la formation des différents carbocations. On compare donc la stabilité des différents carbocations.



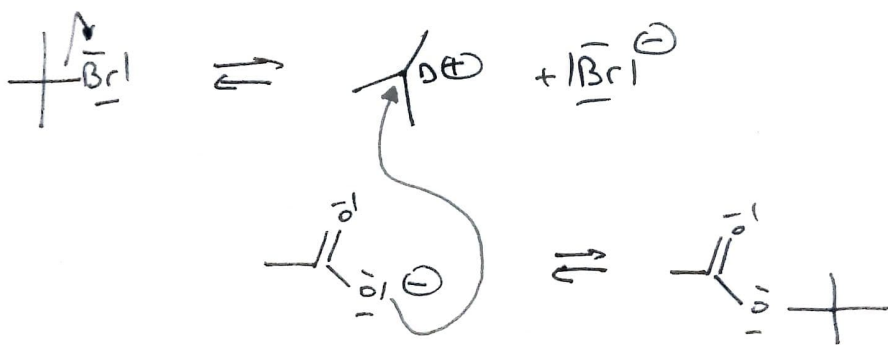
carbocation tertiaire mais contraint à cause des cycles, il ne peut pas être plan et donc stabilisé correctement par les groupements adjacents.

Conclusion:



Ex 5 1. Le bilan de la réaction est une stérification.

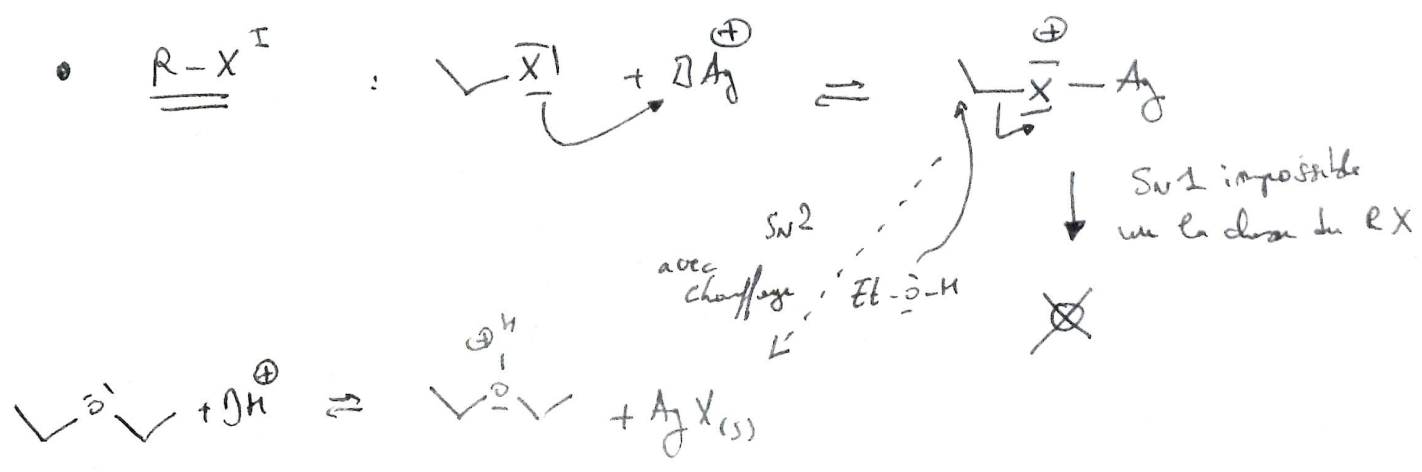
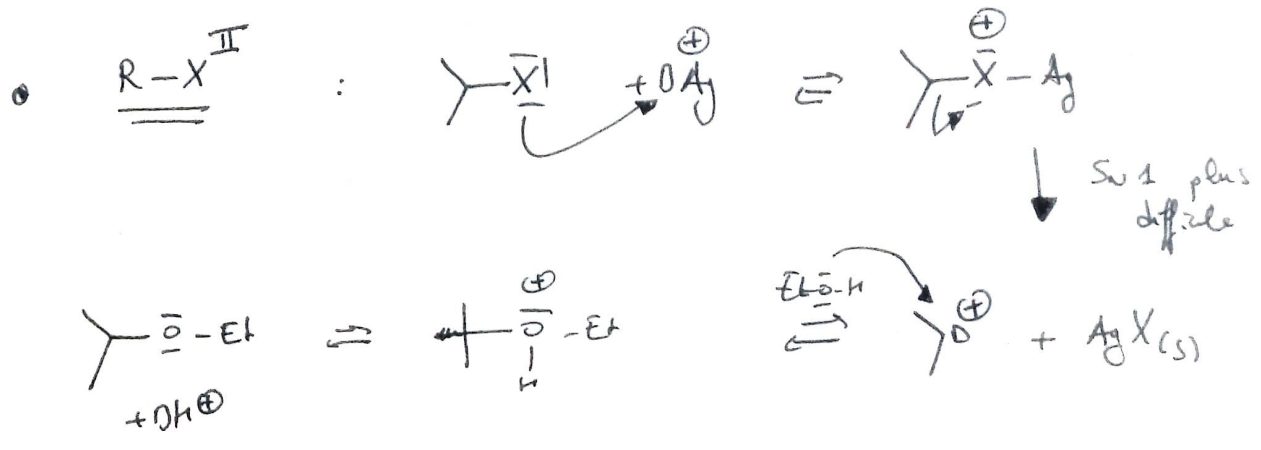
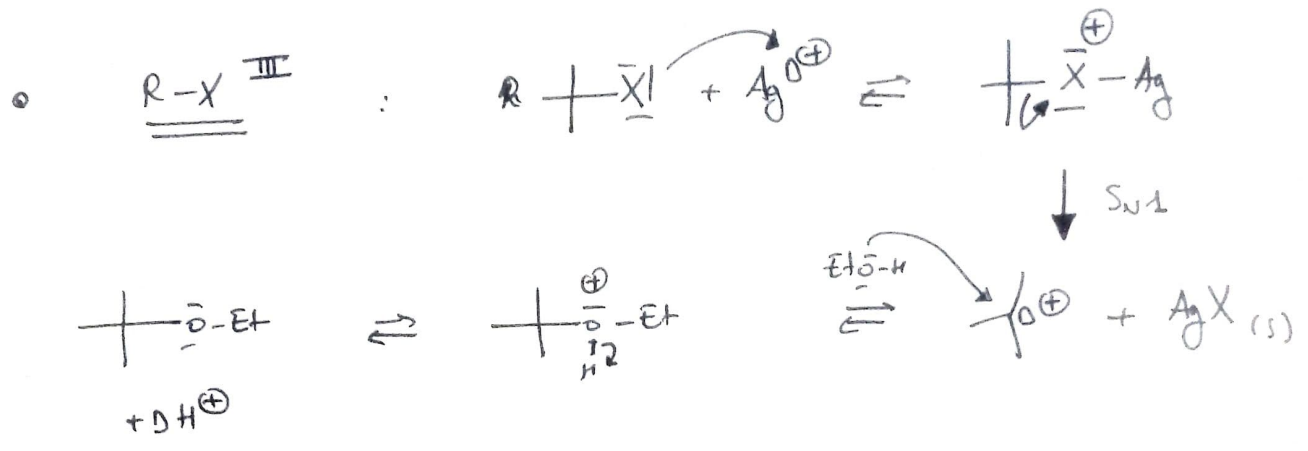
2. Cinétique unimoléculaire avec ECD dépendant de la concentration en R-Br. On propose donc une SV1 à l'étape limitante et l'étape de formation du carbocation: R^{\oplus} .



3. L'eau est beaucoup plus polaire que l'acide éthanoïque ($\epsilon_{\text{eau}} = 78,5 \gg \epsilon_{\text{ac}} = 6,2$) donc en rajoutant de l'eau dans le milieu on augmente la polarité et le caractère dissociant du solvant résultant du mélange. On stabilise ainsi le carbocation et donc sa formation dans l'hypothèse d'un état de transition tardif. Ainsi on diminue l'énergie d'activation de l'ECD ce qui accélère le processus sans modifier le mécanisme. La séparation de espèces chargées est aussi favorisée.

1. Le précipité est du type AgX où X est l'halogène du réactif.

2. Ag^+ joue le rôle d'assistance électrophile; $Et-OH$ est un mauvais nucléophile



$RX^{III} > RX^{II}$ car S_N1 plus rapide dans le cas d'un carbocation plus substitué.

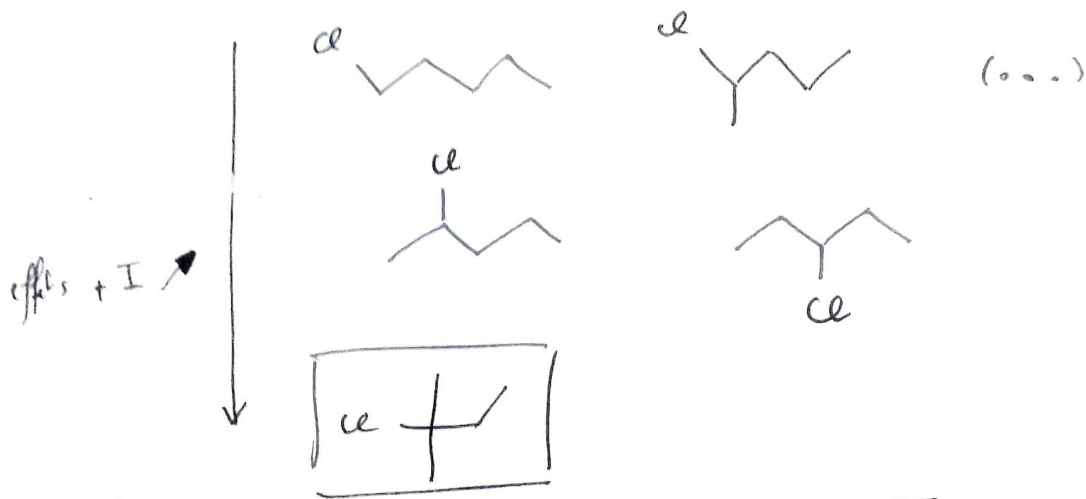
RX^I très lent car $EtOH$ très mauvais nucléophile et mécanisme S_N1 impossible, donc mécanisme type S_N2 mais très très lent.

3. On suppose que pour ce composé la formation du carbocation est très facile. Donc effets +I ou +M forts.

Identification de la structure:

$C_5H_{11}Cl$: nombre d'insaturations = 0

⇒ il n'y a ni cycles, ni double liaison.



On cherche à maximiser les effets +I ⇒ C^{III} d'où le composé identifié.
