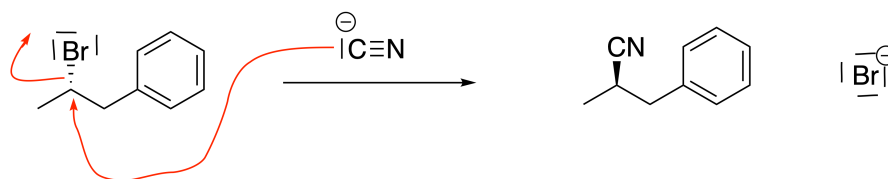


## Corrigé exercices : $S_N2$

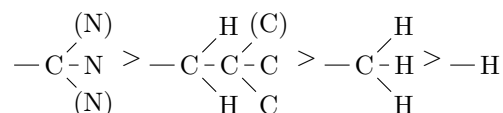
### Exercice 1 :

Sachant que l'on réalise des  $S_N2$  (dont on rappellera le mécanisme), donner les stéréodescripteurs des produits obtenus dans les cas suivants :

1. *(2S)*-2-bromo-1-phénylpropane +  $^-|C \equiv N|$  (ion cyanure)

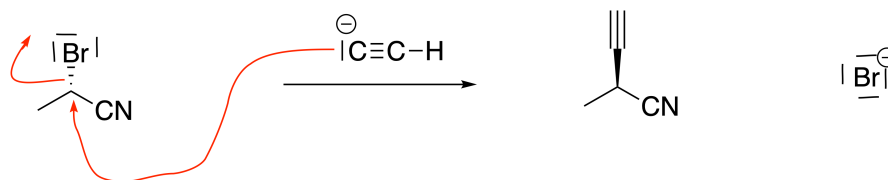


Le produit obtenu est de configuration *R* car :

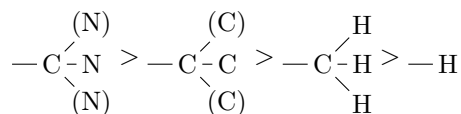


On a bien une inversion  $R \rightarrow S$  car le nucléofuge et le nucléophile sont les groupes prioritaires dans les réactif et produits respectivement.

2. *(2S)*-2-bromopropanenitrile +  $\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}^-$



Le produit obtenu est de configuration *S* car :



On n'a pas l'inversion  $R \rightarrow S$  car le nucléofuge ( $-Br$ ) était prioritaire devant  $-C \equiv N$  le nucléophile mais pour le produit on  $-C \equiv C-H$  n'est pas prioritaire. On a donc physiquement une inversion de Walden mais qui ne se traduit pas par une inversion de configuration. La nomenclature CIP est une convention.

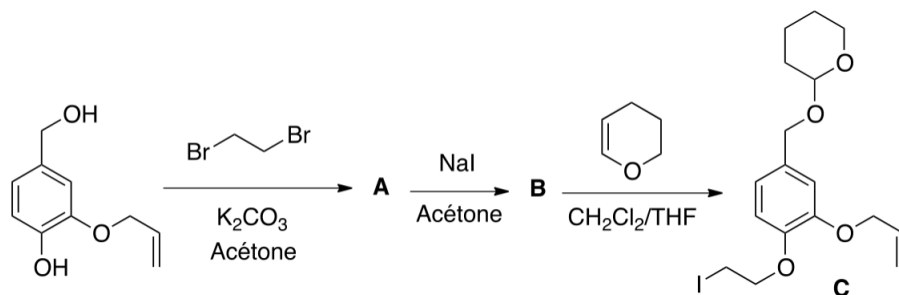
3. *(2S)*-2-bromopropanenitrile +  $^-|C \equiv N|$



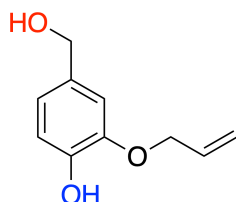
Le produit obtenu est achiral.

## Exercice 2 :

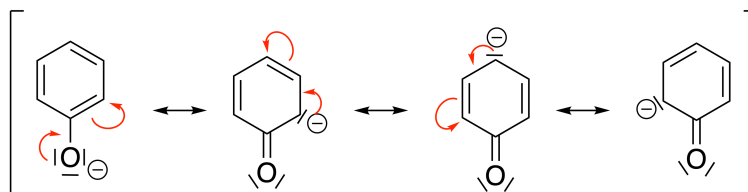
On étudie ici la séquence réactionnelle suivante à partir d'un composé possédant deux fonctions alcool de nature différente.



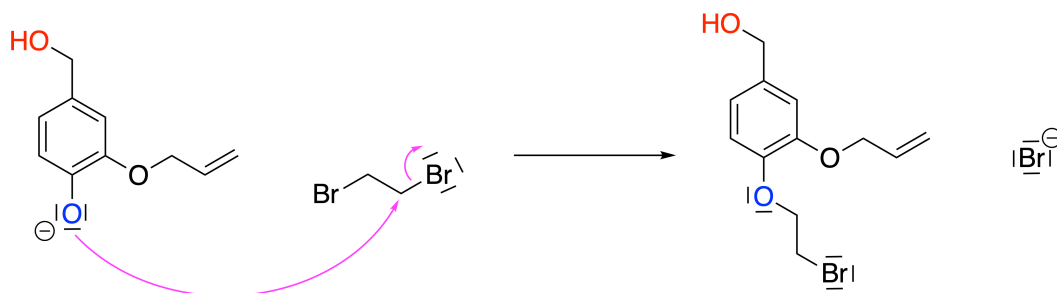
1. Donner la structure des produits A et B.



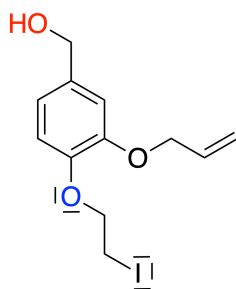
Le réactif possède deux sites possiblement acides pouvant potentiellement être déprotonés par la base  $K_2CO_3$  ( $pK_a \sim 10$ ). L'alcool (en rouge) a un  $pK_a$  type alcool classique (16-20) il ne sera donc pas déprotoné. En revanche l'alcool en bleu est un phénol, il est lié à un cycle aromatique et donc sa base conjuguée est fortement stabilisée par mésomérie ce qui a pour conséquence d'abaisser fortement son  $pK_a$ , le phénol a un  $pK_a$  de 9,2.



La forme déprotonée présente donc un site nucléophile bien meilleur que l'autre. Le 1,2-dibromoéthane étant un électrophile le produit **A** obtenu par  $S_N2$  est le suivant :

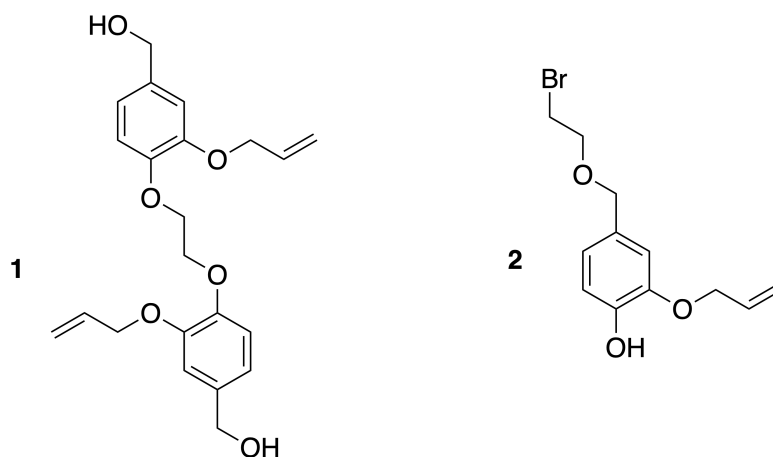


Le produit **A** contient un site électrophile : le carbone portant le brome, celui-ci peut subir une deuxième  $S_N2$  avec l'iodure (meilleur nucléophile que le bromure) pour donner **B** :



2. La première réaction a un rendement assez faible ( $< 30\%$ ) qui peut s'expliquer par la formation de produits secondaires. En donner deux de différentes natures.

Il est possible que deux nucléophiles réagissent sur le 1,2-dibromoéthane donnant le sous produit **1** ou alors que ce soit l'autre alcool qui joue le rôle du nucléophile parasite.

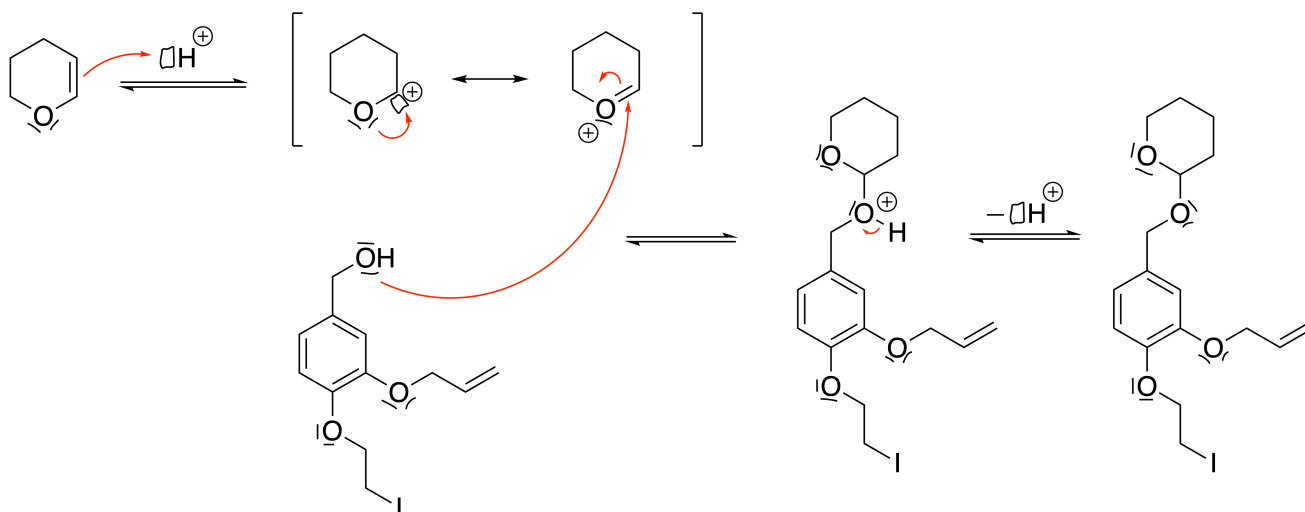


3. Lors de la formation de **B**, on observe l'apparition progressive d'un précipité dans le milieu réactionnel. Quel est la nature de ce précipité ?

Il s'agit de NaBr.

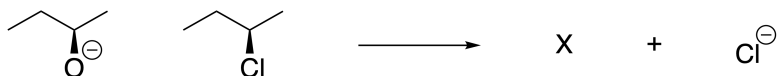
4. Proposer un mécanisme pour la formation de **C**, sachant que la première étape est la création du carbocation de l'hétérocycle.

L'énoncé ne précise pas la source de proton pour former le carbocation. Cependant il faut une source de proton pour que la transformation soit possible.



### Exercice 3 :

On considère la réaction ci-dessous. Cette réaction a lieu dans un solvant adapté dont on ne précise pas la nature ici.

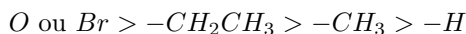


La molécule X formée a pour formule brute C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O.

1. Nommer les deux réactifs et donner les stéréodescripteurs des carbones asymétriques.

Les réactifs sont le 2-butanolate et le 2-chlorobutane.

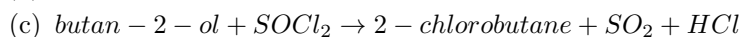
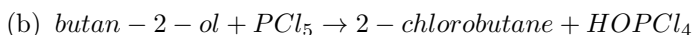
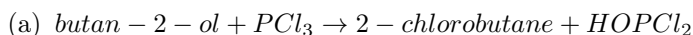
Les règles CIP donnent le classement relatif suivant pour les deux réactifs :



Les deux réactifs sont donc *R*.

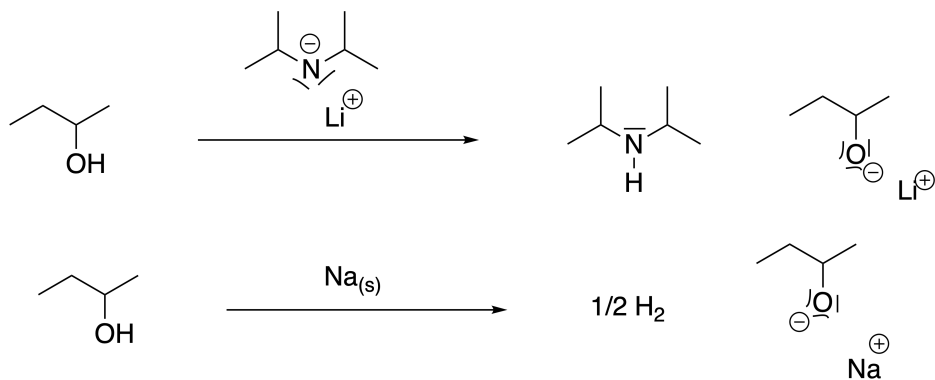
2. Proposer un réactif permettant de transformer le butan-2-ol en dérivés chloré correspondant. Donner le bilan détaillé correspondant.

Le butan-2-ol peut être transformé en 2-chlorobutane grâce aux réactifs suivants : PCl<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub> ou SOCl<sub>2</sub> ; les équations bilan sont les suivantes :



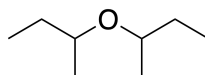
3. Proposer deux réactifs permettant de transformer le butan-2-ol en alcoolate correspondant. Donner les bilans détaillés correspondants et la nature de la réaction réalisée.

Il faut prendre une base de pK<sub>a</sub> supérieur à celui de l'alcool soit supérieur à 20. On peut prendre le LDA ou utiliser le sodium solide pour faire une réaction d'oxydoréduction les bilans sont les suivants :



4. Indiquer le groupe fonctionnel présent dans X et donner la formule semi-développée plane de X sans tenir compte de la stéréochimie.

Il s'agit d'un éther :



5. Dans l'hypothèse d'un mécanisme S<sub>N</sub>1, préciser la stéréochimie de X. Le(s) produit(s) obtenu(s) est-il (sont-ils) optiquement actif(s) ?

Si le mécanisme est de type S<sub>N</sub>1 alors la stéréochimie du centre qui subit la substitution nucléophile n'est pas définie en revanche celle du centre nucléophile reste *R*. On obtient donc un mélange (pas nécessairement racémique car le réactif est chiral) de (R,S), le composé *meso* et de (R,R).

6. Même question dans l'hypothèse d'un mécanisme S<sub>N</sub>2.

Si le mécanisme est de type S<sub>N</sub>2 alors la stéréochimie du centre qui subit la substitution nucléophile est inversée (inversion de Walden avec nucléophile et nucléofuge prioritaire dans les règles CIP) On obtient donc uniquement le (R,S), le composé *meso*.

7. Lors de cette synthèse, des sous-produits hydrocarbonés sont à redouter. Préciser lesquels et les nommer. Indiquer en justifiant le mécanisme par lequel ils se forment dans le milieu.

L'alcoolate étant une base relativement forte, et un nucléophile assez encombré, on peut obtenir le produit d'élimination de manière compétitive à la  $S_N2$  à savoir le (*E*)-but-2-ène.