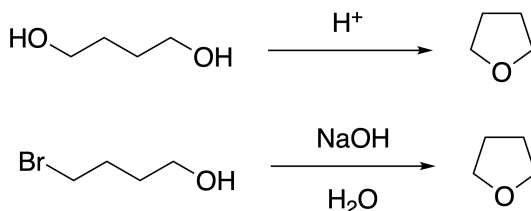


## Exercices : S<sub>N</sub>1–S<sub>N</sub>2

### Exercice 1 :

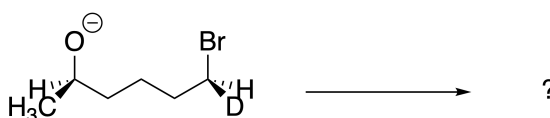
1. Le THF peut être préparé selon les deux méthodes suivantes :



- (a) Proposer des mécanismes expliquant ces réactions  
 (b) Comment favoriser expérimentalement ces réactions intramoléculaires par rapport aux réactions intermoléculaires ?
2. Proposer un mécanisme pour la réaction suivante



3. Du 5-chloro-3,3-diméthylpentan-1-ol est versé dans une suspension d'hydrure de sodium NaH dans le toluène (solvant apolaire aprotique). Il se forme un composé A (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O) et un dégagement gazeux est observé. Le spectre IR de A ne présente aucune bande au-dessus de 3200 cm<sup>-1</sup>, ni entre 1600 et 1700 cm<sup>-1</sup>.
- (a) Donner la formule topologique de A et proposer un mécanisme pour cette réaction.  
 (b) Quelle réaction parasite pourrait-il se produire ? Pourquoi devient-elle majoritaire avec le 5-chloro-3,3,5-triméthylhexan-1-ol ?
4. Indiquer le type de mécanisme et la loi de vitesse de la réaction suivante. Représenter, en justifiant le (ou les) stéréoisomère(s) obtenu(s) et nommer les configurations.



### Exercice 2 :

1. L'hydrolyse du (1R,3R)-1-bromo-1,3-diméthylcyclopentane donne deux alcools. Déterminer la structure de ces alcools. Sont-ils optiquement actifs séparément ? Leur mélange est-il optiquement actif ?
2. Interpréter les observations suivantes :
- (a) Le (R)-3-bromo-3-méthylhexane dissous dans le solvant propanone (non nucléophile) perd son activité optique.  
 (b) L'hydrolyse du 1-chloro-1-phényléthane donne un produit racémique.

### Exercice 3 :

1. Donner les produits majoritairement obtenus dans les différents cas suivants. Justifier la réponse.
- (a) Ph-CHCl-CH<sub>3</sub> + éthanoate de sodium  
 (b) 3-chloroprop-1-ène + NH<sub>3</sub>
2. Un composé A, le (S)-1-chloro-1-phényléthane est traité par de la soude. La solution obtenue est sans activité optique : elle contient un produit B.
- (a) Représenter A et nommer B

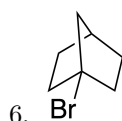
(b) Quelle réaction a eu lieu? Comment justifier le type de mécanisme?

3. Dans certaines conditions, le (R)-1-bromo-1-phényléthane, traité par du méthanolate de sodium NaOCH<sub>3</sub> dans le méthanol donne un mélange 77,5% d'un isomère S et 22,5% de l'isomère R. Que peut-on déduire du point de vue du mécanisme de la réaction? Chiffrer l'importance relative des processus impliqués?

#### Exercice 4 :

Les composés suivants réagissent avec l'éthanol selon un mécanisme S<sub>N</sub>1. Proposer un classement de ces composés par ordre de réactivité décroissante. Justifier.

1. 2-bromopropane
2. 2-bromo-2-méthylpropane
3. 2-iodo-2-méthylpropane
4. bromodiphénylméthane
5. 1-bromo-2,2-diméthylpropane



#### Exercice 5 :

Le 2-bromo-2-méthylpropane est engagée dans la réaction lente suivante dans le solvant acide éthanoïque :  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{H}_3\text{C}-\text{COO}^- = (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{Br}^-$ . Si des ions éthanoate sont ajoutés au milieu réactionnel, la vitesse de réaction n'est pratiquement pas modifiée :  $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$ . Si de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel, la vitesse de formation de l'ester est sensiblement augmentée, mais elle reste du premier ordre par rapport au 2-bromo-2-méthylpropane.

1. Définir le type de réaction réalisée.
2. Proposer un mécanisme réactionnel en accord avec ces résultats expérimentaux.
3. Justifier l'influence de l'addition d'eau au milieu réactionnel.

Données à 25°C : permittivité relative : 78,5 pour l'eau, 6,2 pour l'acide éthanoïque

#### Exercice 6 :

On utilise une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol comme réactif test des halogénures d'alkyle : dans un tube à essai contenant quelques gouttes de dérivé halogéné, on ajoute 1 à 2 mL de solution à 1% de nitrate d'argent dans l'éthanol. On observe la formation d'un précipité (on précise que les ions nitrate sont des ions spectateurs) :

- halogéné tertiaire : réaction immédiate à froid,
- halogéné secondaire : réaction lente à froid,
- halogéné primaire : aucun précipité à froid, réaction lente avec chauffage à 60°C.

1. Quelle est la nature du précipité qui se forme?
2. Écrire le mécanisme de la réaction en fonction de la classe du dérivé halogéné en précisant le rôle des ions Ag<sup>+</sup>. Expliquer pourquoi les différentes classes de dérivés halogénés ne réagissent pas à la même vitesse.
3. Un composé de formule brute C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl donne très rapidement un précipité lorsqu'il est mis en présence d'une solution de nitrate d'argent dans l'éthanol. Interpréter cette observation et en déduire la structure du composé.