

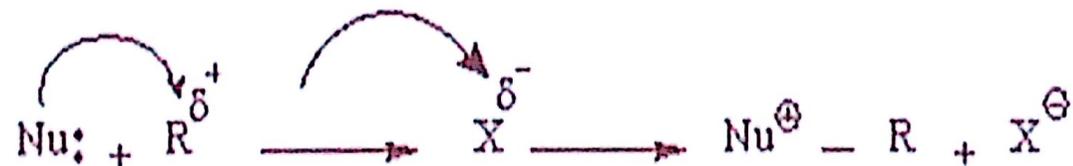
1/ Réactions de substitution nucléophile (SN)

La substitution de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes se fait selon 3 possibilités :

1- Le réactif nucléophile est un anion :



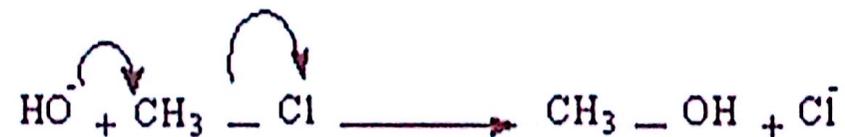
• Le réactif nucléophile est une molécule possédant un doublet libre.



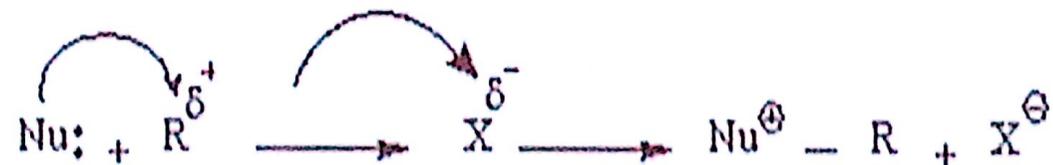
1/ Réactions de substitution nucléophile (SN)

La substitution de l'halogène par un autre atome ou groupe d'atomes se fait selon 3 possibilités :

1- Le réactif nucléophile est un anion :



• Le réactif nucléophile est une molécule possédant un doublet libre.



Exemple:



Le mécanisme de substitution nucléophile, selon les conditions expérimentales peut être :

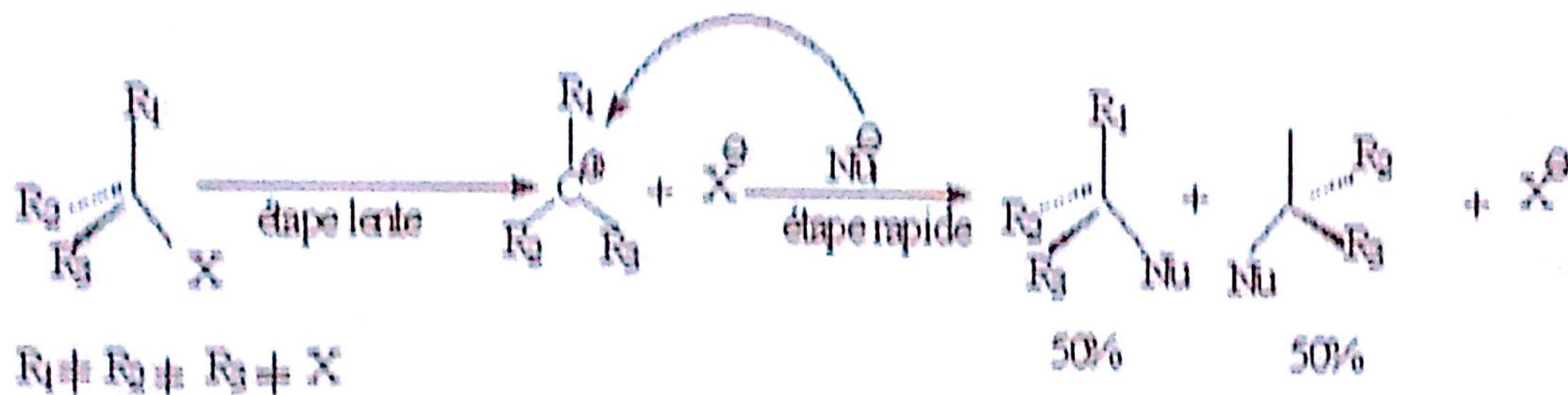
- mono moléculaire **SN1** (vitesse de réaction **d'ordre 1**)
- bi moléculaire **SN2** (vitesse du **2^{ème} ordre**).

a) Mécanisme de SN1

La réaction se fait en deux étapes :

1^{ère} étape : formation du carbocation.

2^{ème} étape : attaque du carbocation par le nucléophile.



Attaque du carbocation des 2 côtés du plan avec la même probabilité, on obtient un mélange racémique des deux énantiomères.

La réaction n'est pas stéréospécifique car si l'on part d'un composé R ou S, on obtient toujours un mélange racémique.

La vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration du nucléophile : c'est une cinétique d'ordre 1.

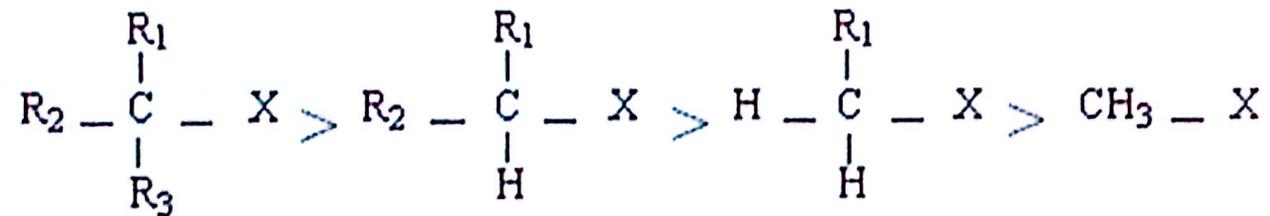
$$v = k [R-X]$$

Le diagramme énergétique est le suivant : voir séance de cours

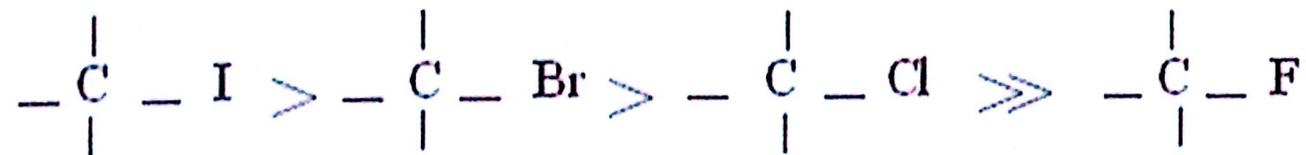
Un mécanisme SN1 est favorisé par :

✓ La nature de R

Plus le carbone est substitué, plus le ?? va être stable, plus on observe SN₁.

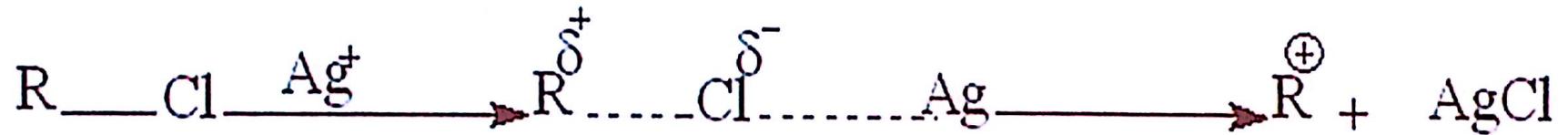


✓ La nature de X



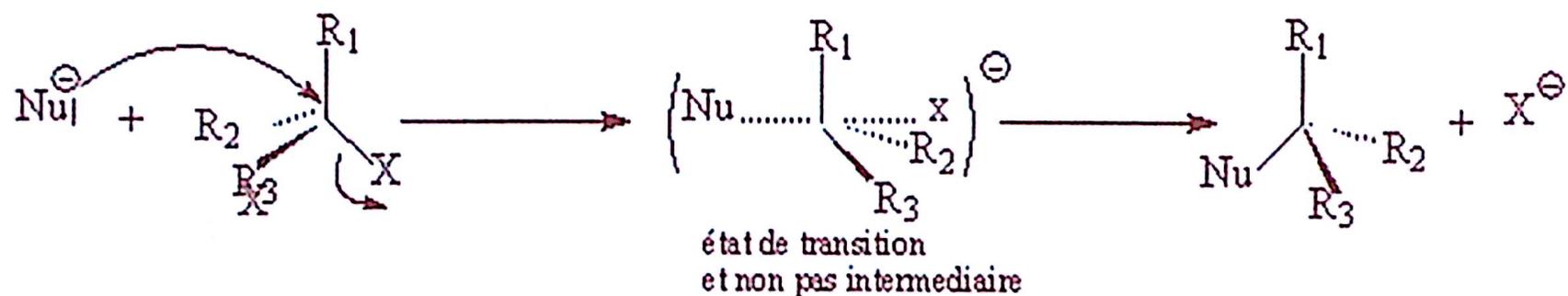
✓ La catalyse par un acide de Lewis augmente la vitesse de la R*

Exemples (Ag⁺, AlCl₃.....)



• favorisé par les solvants protique (H₂O, CH₃-OH,....) facilitent la formation du carbocation en formant de liaison hydrogène avec X

b) Mécanisme de SN2



La réaction est concertée (en une seule étape) ie pendant que le nucléophile (Nu) s'approche du carbone, le nucléofuge (X-) s'éloigne en même temps jusqu'à la formation de la liaison Nu-C et rupture de la liaison C-X.

La réaction s'accompagne une inversion de la configuration du C* (Inversion de Wlden).

La réaction est stéréospécifique $C^* (R) \blacktriangleright C^* (S)$.

$C^* (S) \blacktriangleright C^* (R)$.

La vitesse est une cinétique du 2^{ième} ordre

DIAGRAMME

Les mécanismes de SN2 sont favorisés par :

*La nature de R-X

Moins le carbone est substitué, plus il est accessible au nucléophile

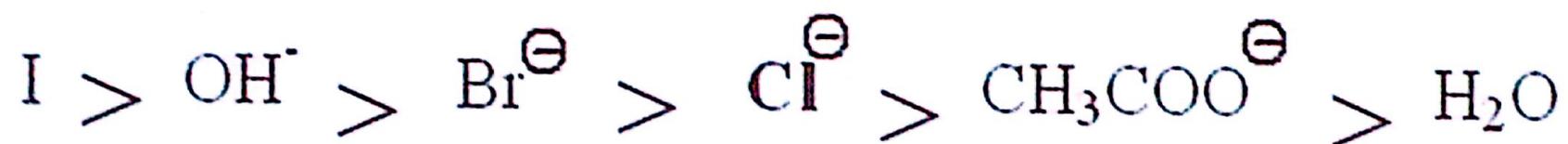


*La nature de X



Un bon nucléofuge ie un bon groupement partant

Nature du nucléophile

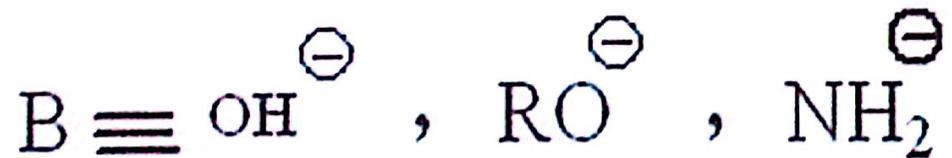
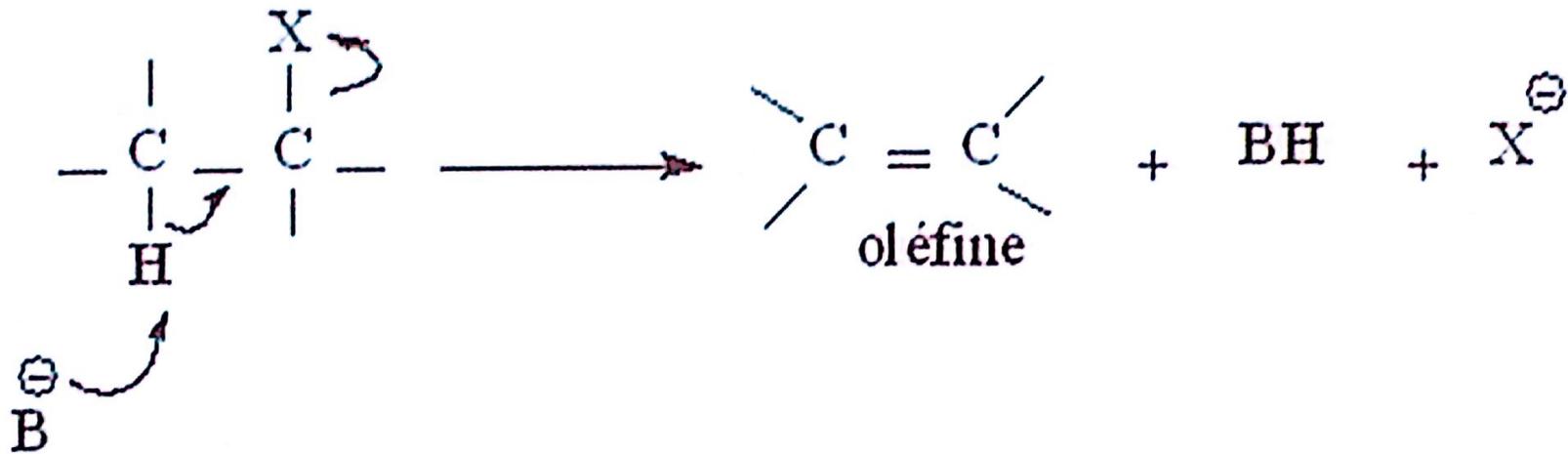


Concentration du nucléophile : si [Nu] \triangleright VSN2

*La vitesse de la réaction est favorisée par des solvants **aprotiques** (Acétone, DMSO,.....)

2/ Réaction d'élimination (E)

L'action d'une base sur un dérivé halogéné possédant un hydrogène en α de X conduit à l'élimination de HX



2 types de mécanismes

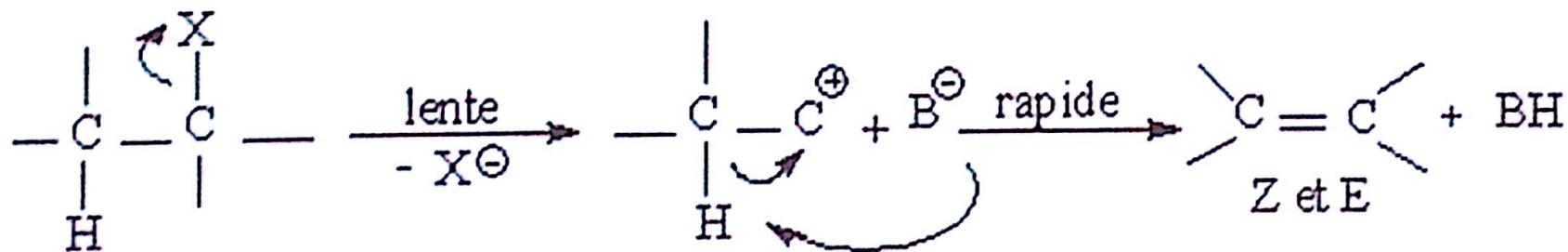
- élimination monomoléculaire : E_1
- élimination bimoléculaire : E_2

a- Mécanisme d'élimination mono moléculaire : E_1

en deux étapes :

1^{ière} étape : formation du carbocation

2^{ième} étape : formation de l'oléfine



Réaction non stéréospécifique à cause de la rotation possible du C

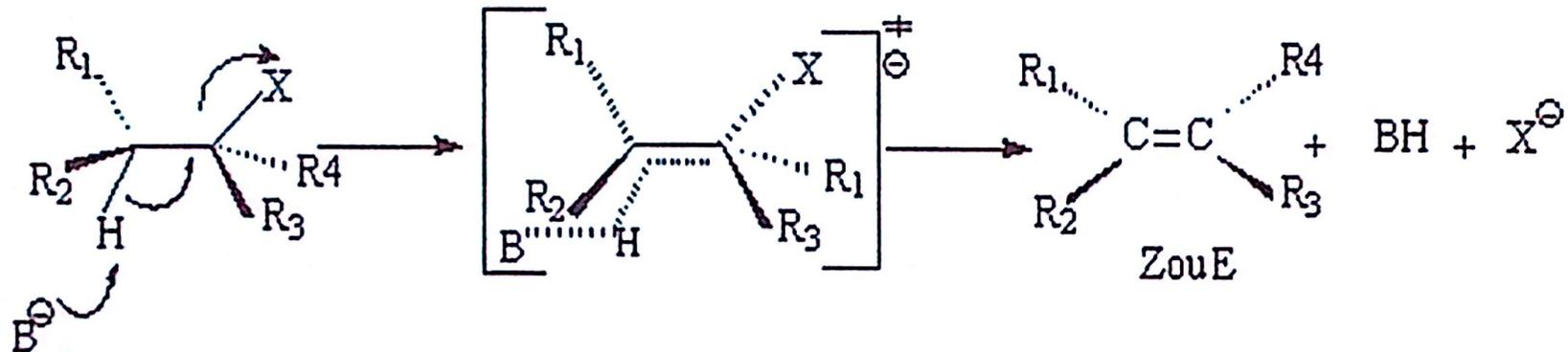
*La vitesse de la réaction ne dépend pas de la concentration de B-

$V = k[R-X]$: cinétique du premier ordre

*La réaction est observée même avec des bases faibles.

b- Mécanisme d'élimination bimoléculaire : E2

Mécanisme concerté en 1 seule étape :

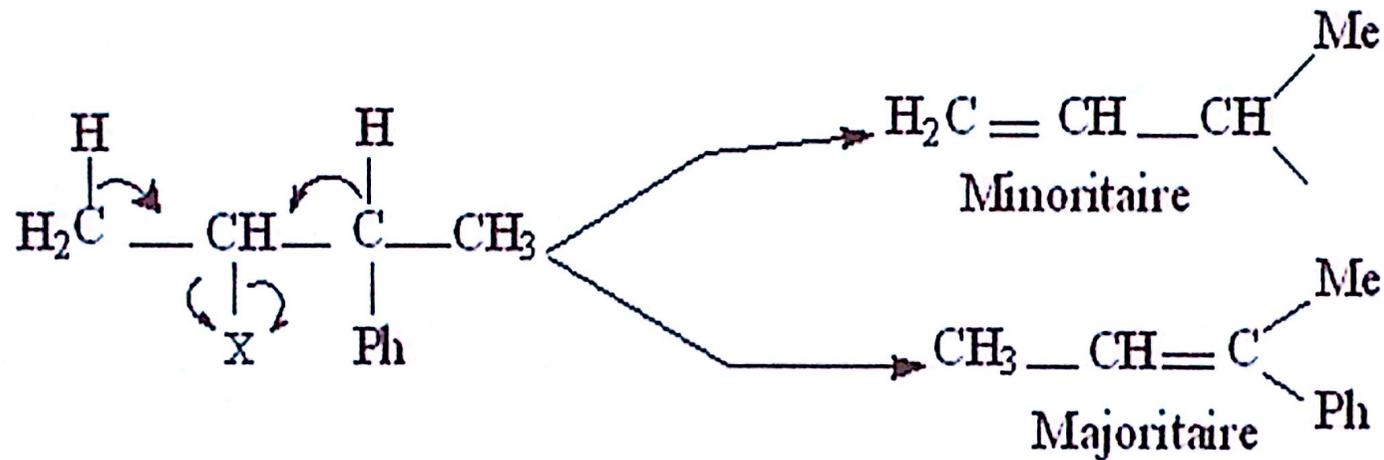


Réaction stéréospécifique car H et X sont antipériplanaires

Mécanisme observé avec les bases fortes

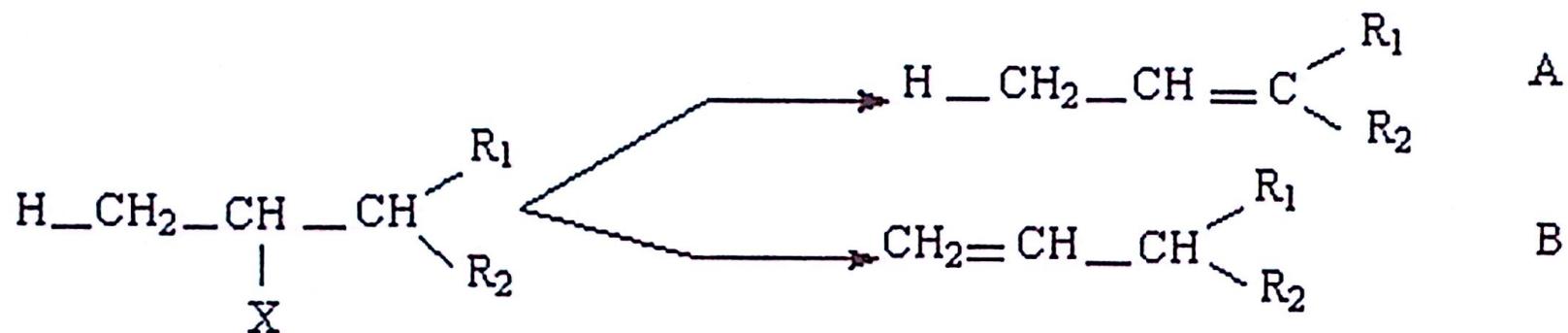
$V = K[R-X][B^-]$: 2^{ème} ordre

C- Règle de Zaitsev :



Quand un composé peut donner, par élimination deux alcènes isomères de position, c'est l'isomère le plus substitué qui est obtenu majoritairement.

Exception de la règle de Zaitsev :



B : majoritaire si R₁ et R₂ sont très volumineux ou si on utilise une base très volumineuse comme (t BuO⁻)

3/ compétition entre SN et E

Selon les conditions opératoires, on peut assister à une compétition entre les mécanismes E1 et SN1 d'une part et SN₂ et E₂ d'autre part :

Exemple :

