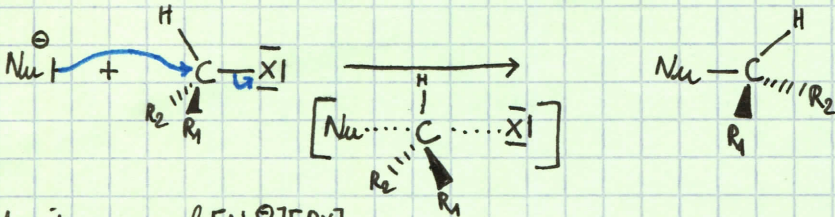


Mécanismes en chimie organique :

Mécanismes de substitution :

S_N2 : Mécanisme général

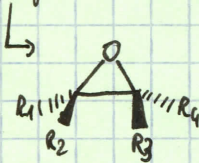


Loi de vitesse : $v = k [Nu^-] [RX]$.
(ordre 2).

Sur un substrat chiral : inversion de configuration / Walden. $R \rightarrow S$
 $\rightarrow$ réac° énantio-spécifique et énantio-sélective. $S \rightarrow R$.

Mécanisme limite S_N2 impose la configuration du produit.

Sur un époxyde en milieu basique : réaction régiosélective et sous contrôle cinétique.

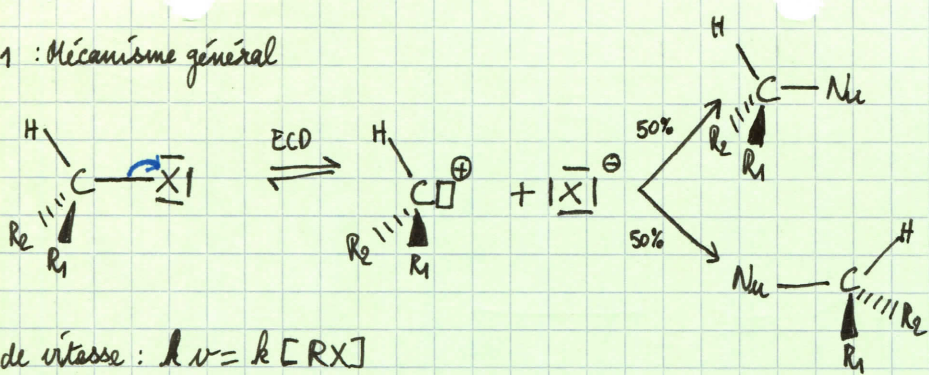


Mécanisme S_N2 favorisé pour les dérivés halogénés primaires (peu substitués).

Un nucléophile puissant et concentré favorise une S_N2 .

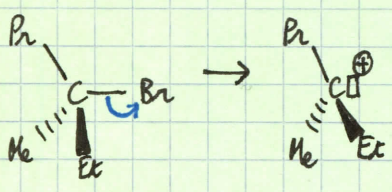
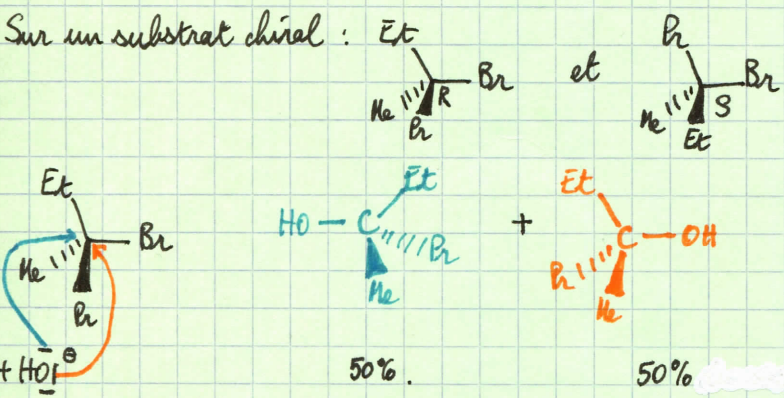
Influence du solvant : solvant aprotique.

SN1 : Mécanisme général



loi de vitesse : $k_v = k[RX]$

Sur un substrat chiral :



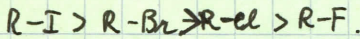
Compétitions entre S_N1 et S_N2 .

Halogénures primaires $\rightarrow S_N2$.

Halogénures secondaires $\rightarrow S_N2 + S_N1$.

Halogénures tertiaires ou halogénures conduisant à un $C^{\oplus}$ stabilisé par mésonérie $\rightarrow S_N1$.

Nature de l'halogène : - dépend de la polarisabilité des liaisons autour des C.
 $\rightarrow$ descend dans le tableau périodique.

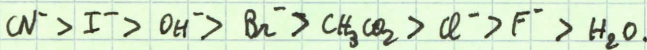


La nature du Nu n'a pas d'influence sur le mécanisme parce que R-X se rompra de cette façon

Nature du nucléophile : interven^e que dans la S_N2 (lois de vitesse).

Un nucléophile puissant et concentré favorise une S_N2 .

Ds les solvants polaires, on a l'échelle de nucléophilie :

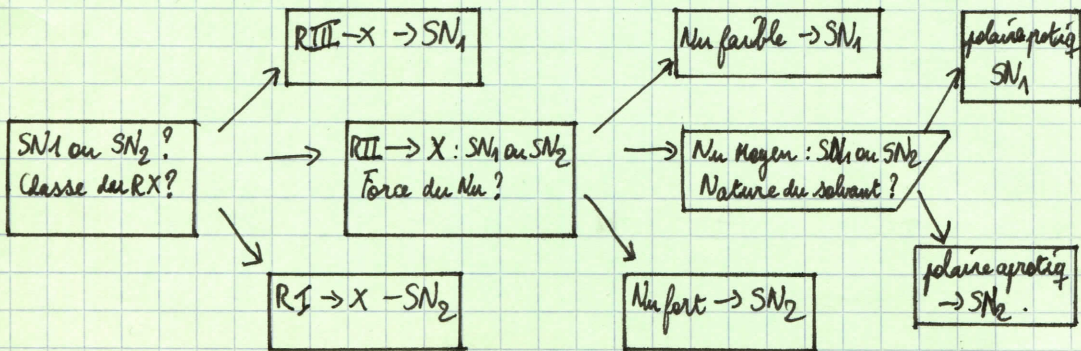


Nature du solvant : Solvant polaire protique : permet de stabiliser $C^{\oplus}$ avec un H labile
Solvant polaire aprotique : ϕ de H labile.

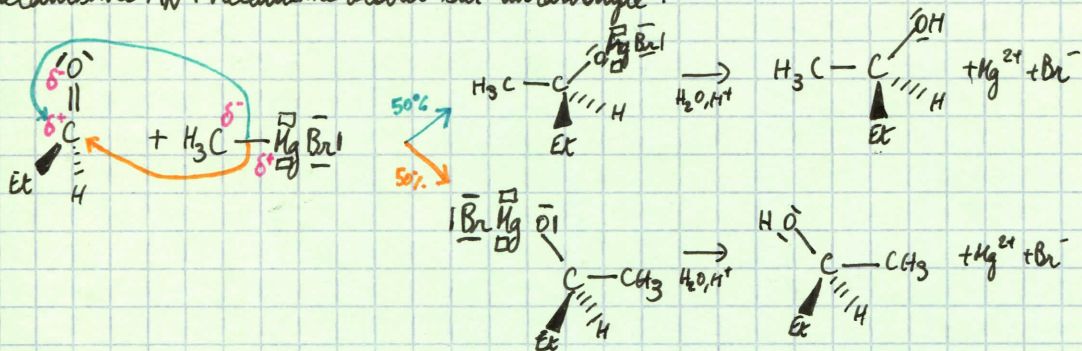
Solvant polaire protique (eau, éthanol) $\rightarrow S_N1$

Solvant polaire aprotique (acétone...) $\rightarrow S_N2$.

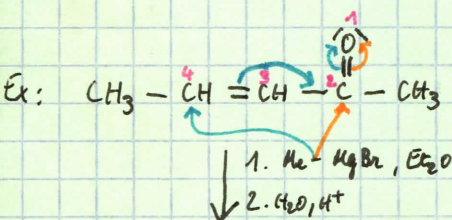
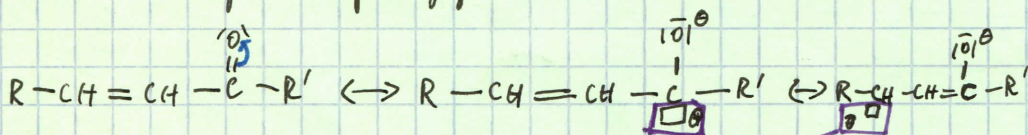
Organigramme :



Mécanisme AN : Mécanisme global sur un carbonyle.



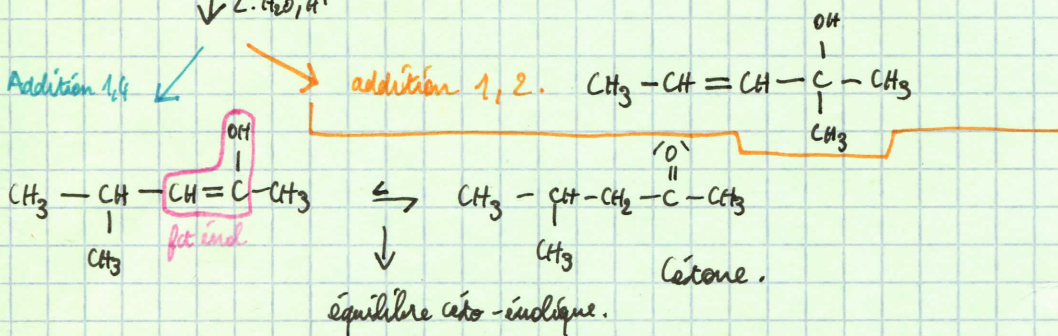
Mécanisme AN sur une fct carbonyle conjuguée avec un alcène



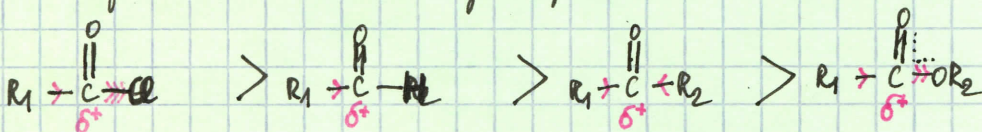
2 sites électrophiles
→ d'attaque de RMgX .

Addition 1,4

addition 1,2



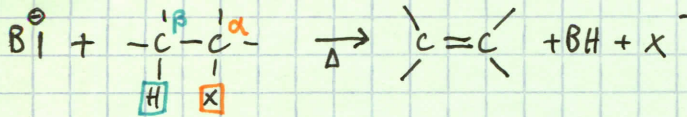
AN sur ≠ fcts avec $\text{C}=\text{O}$: AN d'un organomagnésien.



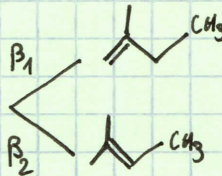
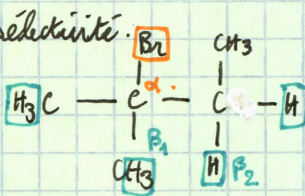
effets mésomères

Effets mésomères ⊕ stabilisants que les effets inductifs.

β élimination : Bilan global



Régiosélectivité :



→ composé le plus substitué
→ le plus stable.

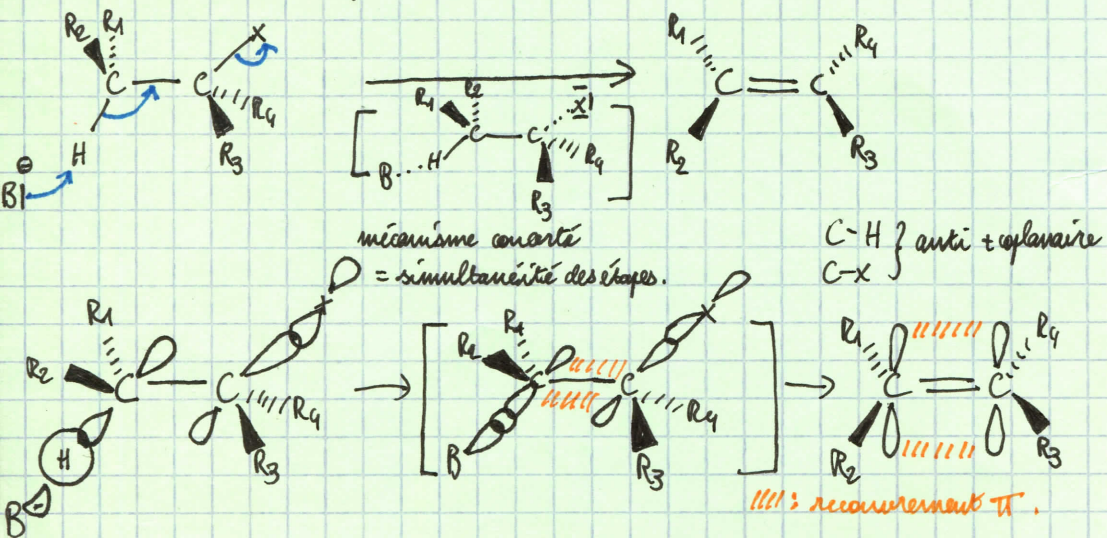
Sur le profil réactionnel, le produit le plus stable est le plus bas en énergie.

Règle de Zaitsev : Une β élimination sur un halogénoalcane conduit majoritairement à l'alcène le plus stable :

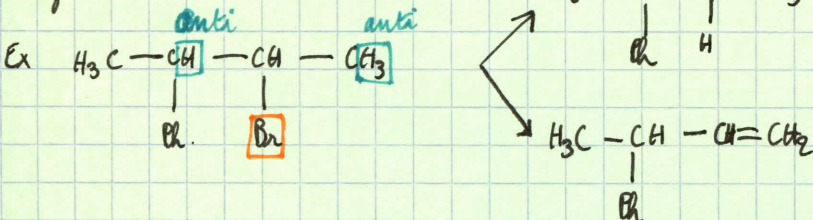
La stabilité dépend par priorité de :
- la conjugaison
- le degré de substitution
- la stéréochimie (E) > (Z).

Δ Valable que si on obtient plusieurs alcènes :

Mécanisme E₂ : Mécanisme général



Régiosélectivité de l'élimination



Stéréochimie de l'élimination : Il ya 4 stéréoisomères du substrat.

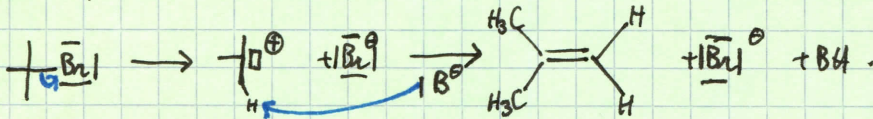


↔ : diastéréoisomères → 2 substrats diastéréoisomères : ≠ isomérisé 2/E de l'alcène.
 ↔ : énantiomères → 2 substrats énantiomères : m isomérisé 2/E de l'alcène

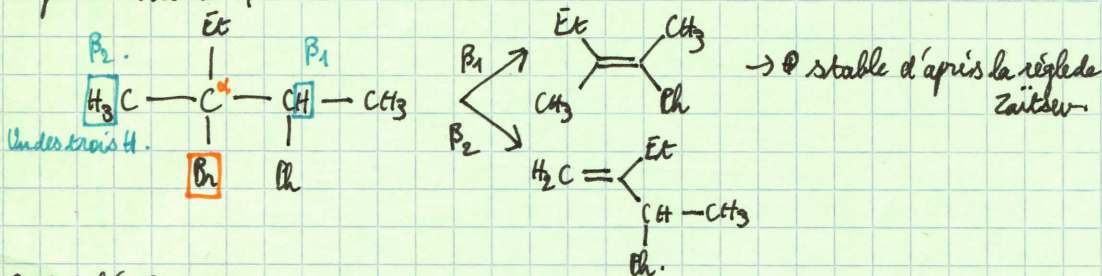
On obtient qu'un seul produit.

⇒ E₂ est diastéréosélectif.

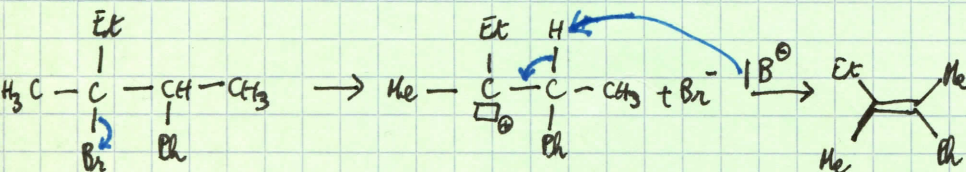
Mécanisme E₁ : Mécanisme Global



Régiosélectivité de E₁



Stéréochimie de E₁.



On obtient le produit le plus stable : Ø STÉRÉOSÉLECTIVITÉ !

Compétitions entre E_1 et E_2 : E_1 et E_2 sont les mécanismes limites de β -élimination.

Nature du groupe alkyle : énergie d'activation.

Stabilité de l'IR de l' E_1 : carbocation stabilisé par effets inductifs donneurs ou effets mésomères.

Nature de l'ET de l' E_2 : E_2 conditionnée par l'approche d'une base en ANTI.

↳ plus favorisée si c'est exothermique ($\rightarrow$ produit très stable).

Réaction $\pm$ rapide en fait de la substituée de l'alcane. (dérivé halogéné $\rightarrow$ alcane substituée)

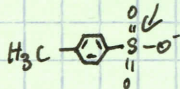
$\rightarrow$ décompression stérique

$\rightarrow$ Échelle de vitesse des dérivés halogénés : $R^{III}X > R^{II}X > R^IX$.

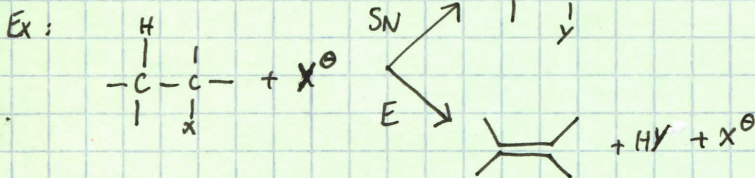
Nature de la base : base forte et concentrée $\rightarrow E_2$.

Nature du nucléofuge : aucune influence du nucléofuge car la liaison doit se rompre obligatoirement $\rightarrow$ polarisabilité

Échelle de polarisabilité : $TsO^- > I^- > Br^- > Cl^- = H_2O > F^- > HO^-, NH_2^-, RO^-$



Compétitions entre E et SN .



Nature du nucléophile / base

Caractère nucléophile $\rightarrow SN$ $\rightarrow$ caractère cinétique

Caractère basique $\rightarrow E$ $\rightarrow$ caractère thermodynamique.

Pour favoriser une E il faut masquer le caractère nucléophile $\rightarrow$ utilisation d'une base très encombrée

! Une base est forcément nucléophile mais un nucléophile n'est pas forcément basique !

Influence de T: T élevée $\rightarrow$ E.
T basse $\rightarrow$ SN.

Et l'énergie d'activation plus élevée pour E que pour SN.

Nature du groupe alkyle:

Plus l'encombrement stérique du carbone qui porte le le augmente, plus la pte de produit augmente.

Bilan Général.

SN1	E1	SN2	E2
2 étapes		1 étape.	
1^{ère} étape commune: formation de $\text{C}^\oplus$ Étape cinétique déterminante $v = k[\text{RX}] \rightarrow$ ordre 1		$v = k[\text{RX}][\text{Nu}] \rightarrow$ SN $v = k[\text{RX}][\text{CB}^-] \rightarrow$ E. ordre 2	
non stéréospécifique!!!		stéréospécifique!	
attaque du Nu de part et d'autre du plan du $\text{C}^\oplus$	libre rotation autour de la liaison $\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}^\oplus \\ \end{array}$	attaque du Nu à 180° du groupe partant inversion de Walden	groupements à éliminer OBLIGATOIREMENT en position ANTICOLINAIRES
Si on part d'1 énantiomère pur $\rightarrow$ mélange racémique	Obtention des deux isomères Z et E	Si parti d'1 énantiomère pur $\rightarrow$ énantiomère pur	Obtention d'1 SEUL des 2 isomères possibles
Plus d'activité optique si elle existait	—	Conservé de l'activité optiq.	—