

SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE ET ÉLIMINATION

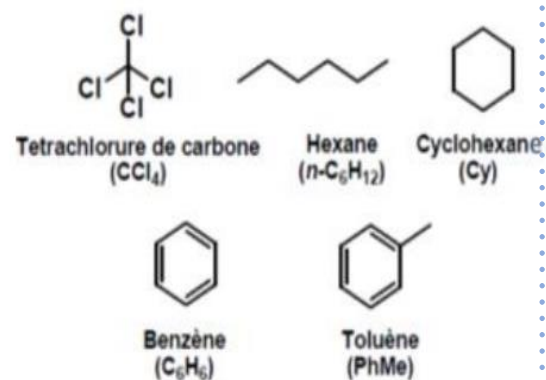
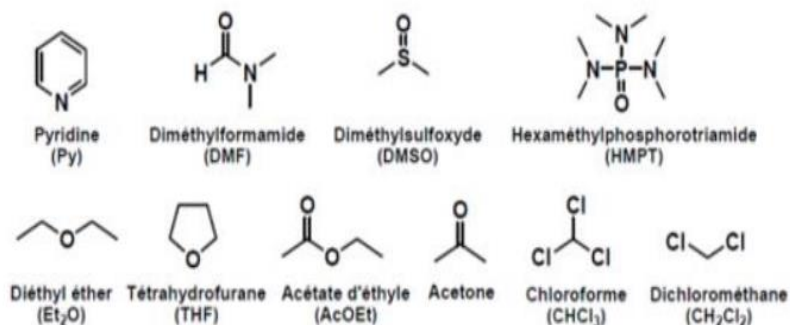
		Nucléophilie	Nucléofugacité					
Fort	HS ⁻	↑	Augmentent en descendant dans la classification	↑	I ⁻	} bon	Bu ⁻ Li ⁺	50
	I ⁻				HSO ₄ ⁻		NH ₂ ⁻ Na ⁺	38
	NC				Br ⁻		LDA = (iPr) ₂ N ⁻ Li ⁺	35
	CH ₃ O ⁻				H ₂ PO ₄ ⁻		Na ⁺ H	35
	Br ⁻				Cl ⁻		tBuO ⁻ K ⁺	18
	N ₃ ⁻				H ₂ O		EtO ⁻ Na ⁺	17
	NH ₃				F ⁻		MeO ⁻ Na ⁺	16
	CH ₃ SCH ₃				CH ₃ CO ₂ ⁻		HO ⁻	15,7
	Cl ⁻				NC		CO ₃ ²⁻	11
	Moyen				CH ₃ CO ₂ ⁻		CH ₃ O ⁻	R-NH ₂
	F ⁻	HO ⁻	Pyridine (Py)	6				
	NO ₃ ⁻	H ₂ N ⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	4,5				
	CH ₃ OH	H ⁻						

Solvants polaires protiques :

Hydrogène : H₂O, MeOH, EtOH, CH₃COOH

Solvants apolaires :

Solvants polaires aprotiques :



Apprenez au maximum les Nucléophiles et les nucléofuge, ainsi que les solvants qui vous permettront de trouver facilement les produits des réactions et déterminer quelle réaction à eu lieu.

PLAN :

1) Substitution Nucléophile

2) Élimination

Substitution Nucléophile

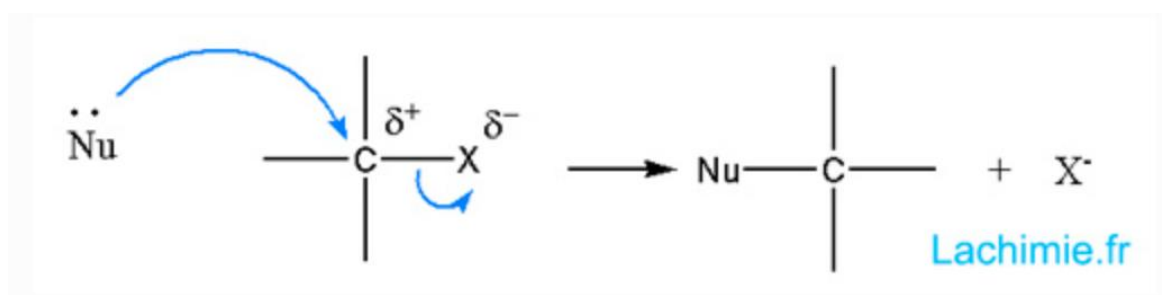


Le X représente un bon groupement partant c'est-à-dire un bon nucléofuge.

Les bons nucléofuges sont généralement les Halogènes : $I > Br > Cl$

Pas le Fluor du au recouvrement stérique.

Donc un substrat possédant un centre électrophile (R) lié à un halogène (X) va être attaqué par un groupement chargé négativement (le nucléophile ou Nu) prenant la place de cet halogène.



Cette réaction peut varier selon la vitesse et l'ordre de la réaction, cela va nous donner 2 types de réactions :

- SN1
- SN2

Réaction de Substitution Nucléophile / SN1

C'est une réaction qui s'effectue en 2 étapes.

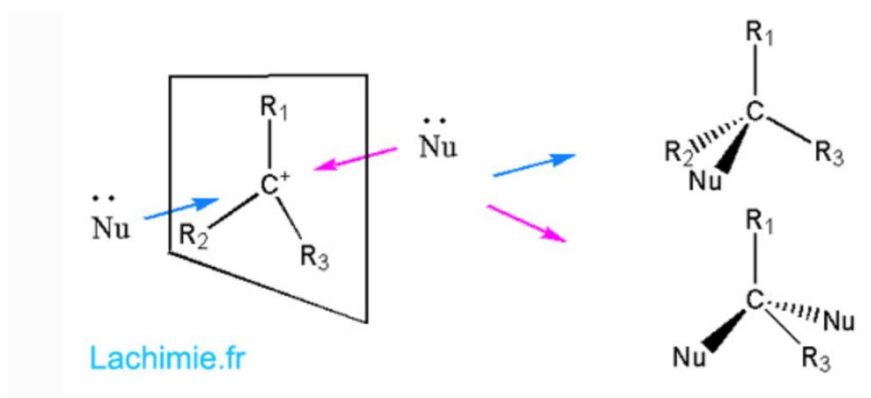
Cette réaction obéit à une loi de vitesse : $V = -d[A]/dt = k[A]$ avec $[A]$ la concentration du dérivé halogéné. Ainsi, la vitesse de réaction d'une SN1 ne dépend de la concentration du réactif.

Elle s'effectue en 2 étapes :

1^e étape : polarisation de la liaison du réactif C-X qui nous donne une rupture hétérolytique de liaison = Carbocation

2^e étape : attaque du réactif nucléophile Nu⁻ et formation de la nouvelle liaison C-Nu.

Ça sera une réaction racémique car réaction non stéréospécifique (passage par un carbocation / C⁺)



Rappel :

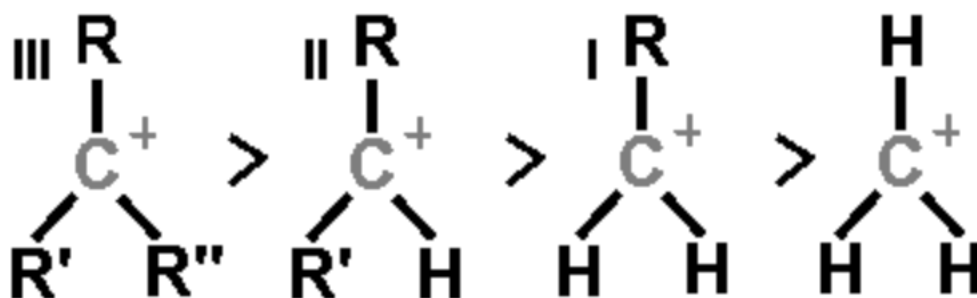
1^e étape : départ de l'halogène et formation d'un carbocation (étape lente)

2^e étape : attaque du nucléophile (étape rapide)

De plus, le carbocation ayant une géométrie plane peut-être attaquer de chaque côté du plan. On obtient ainsi une racémisation si le composé formé possède 4 substituants différents.

Il peut attaquer par-dessus (flèche rose) ou par-dessous (flèche bleu).

La réaction SN1 est facilitée par des carbocations formés stable donc les carbocations les + stables sont les carbocations tertiaires.

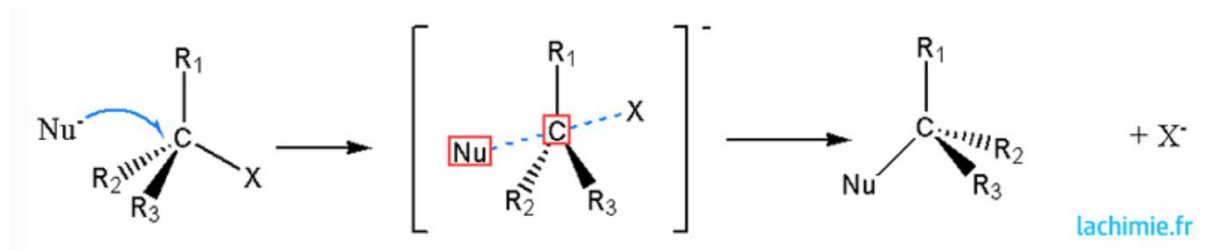


Rappel sur les carbocations

De plus, les solvants protiques polaire favorisent la SN1 +++

Réaction de Substitution Nucléophile 2

C'est une réaction qui s'effectue en 1 étape



Elle obéit à la loi de vitesse d'ordre 2 : $V=k[A][Nu]$ avec $[Nu]$ la concentration en nucléophile.

On observe une inversion de configuration absolue si on possède un carbone asymétrique.

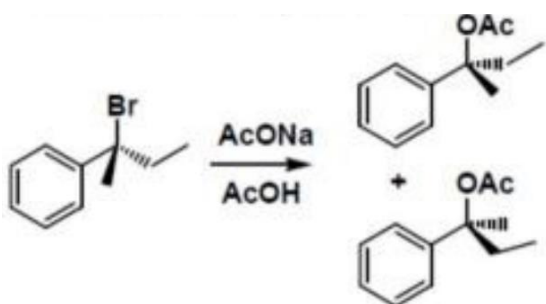
Vous voyez bien que la disposition des substituants (radicaux) a changé de place.

Les solvants aprotiques sont favorables à ce mécanisme.

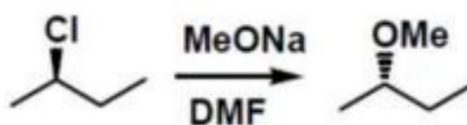
De plus, la réaction ne passe pas par un carbocation ou un radical => réaction stéréospécifique = obtention d'un seul stéréoisomère.

TABLEAU RECAP SN1/SN2

	SN1	SN2
Nb d'étapes	2	1
Intermédiaire	Oui (carbocation)	Non
Stéréochimie dans le cas d'un carbone asymétrique	Racémique	Inversion de Walden
Carbone	Secondaire ou tertiaire	Primaire ou secondaire
Solvant	Polaires protiques	Polaires Aprotiques
Influence nucléophile	Moyen à fort	Fort
Influence nucléofuge	Bon	Moyen



Exemple SN1



Exemple SN2

Le jour de l'examen pour différencier SN1/SN2

Vous regardez :

- Formation d'un Carbocation (C⁺) si celui-ci est tertiaire = SN1
- S'il est primaire = SN2

Secondaire est capable de faire les deux

Ensuite la structure des solvants permet également de reconnaître notre réaction.

Désormais, il est important de aussi les différencier des réactions d'éliminations.

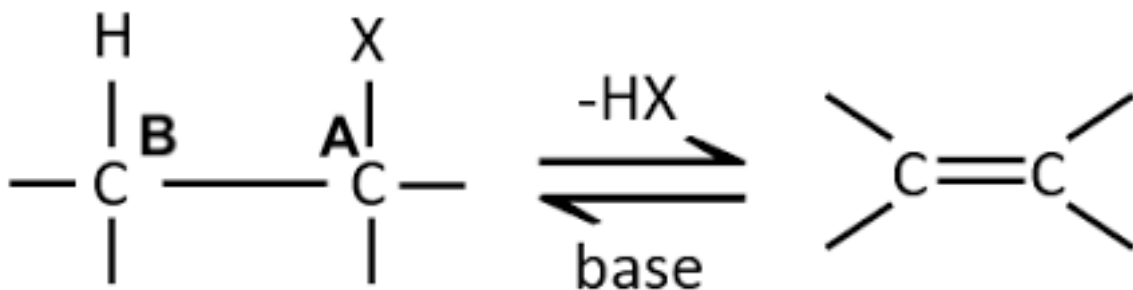
Élimination

L'élimination est favorisée par une base à la différence des SN ou nous avons des nucléophiles.

C'est une réaction où nous allons avoir le passage de deux liaisons simples σ qui vont être transformées en une double liaison π .

Elle a lieu en milieu basique.

Elle a lieu sur deux carbones adjacents :

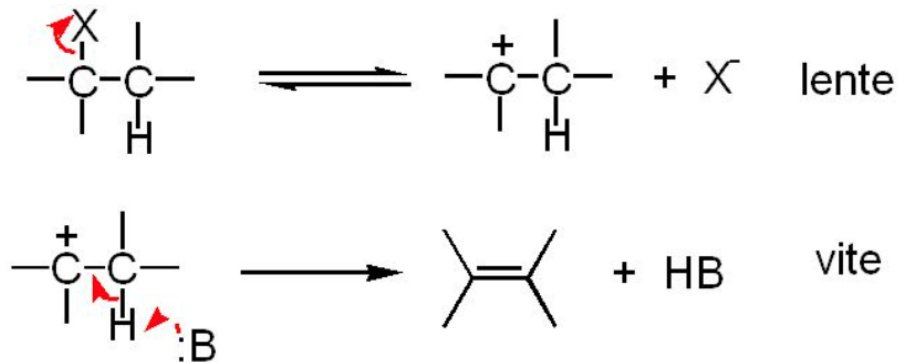


C'est-à-dire que lorsque X (le bon groupement partant = nucléofuge) part du carbone alpha. C'est l'hydrogène du carbone beta qui se rabat pour former une double liaison.

C'est toujours l'hydrogène du carbone voisin +++

Élimination de type 1

Elle se fait en 2 étapes



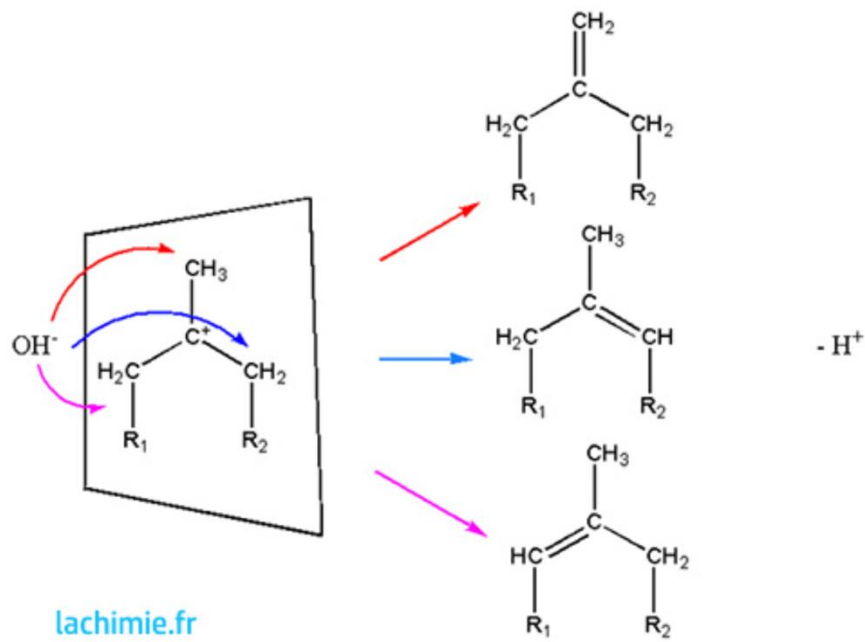
1^e étape lente : bon groupement partant et passage par un carbocation

2^e étape : attaque de la base sur l'hydrogène du carbone beta et formation d'une liaison π .

On obtient Z + E car c'est une réaction non stéréospécifique du au passage par le carbocation.

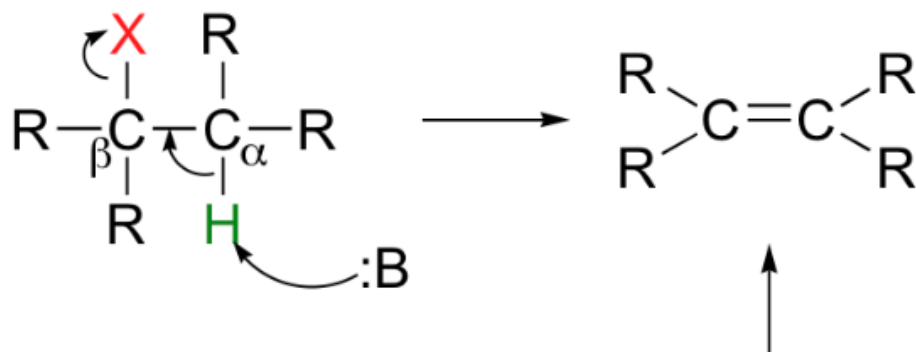
De plus, les alcènes formés par élimination d'un proton vont respecter la règle de Zaitsev :

- Les + substitués seront majoritaires



Élimination de type 2

Elle se fait en une étape



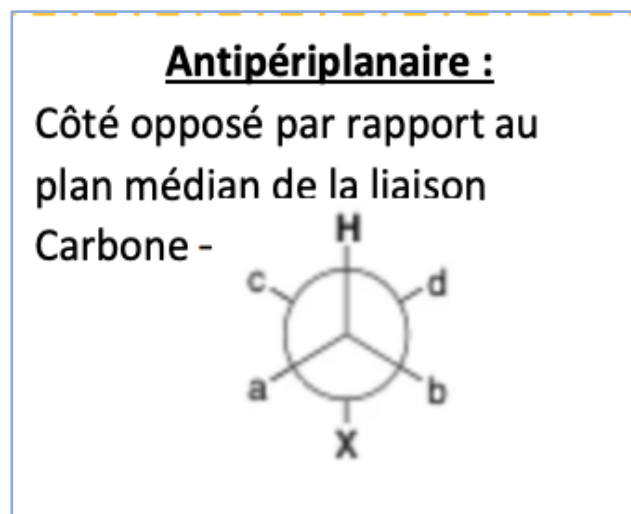
Ici la réaction est stéréospécifique et conduit à des configurations relatives différentes (soit Z soit E).

La base B va venir arracher un proton H, simultanément le nucléofuge part. Après le départ du nucléofuge, on obtient la formation de la double liaison.

On respecte la règle de Zaitsev :

- On arrache le H du côté le + substitué +++

Attention ! le nucléofuge « X » et le H arraché doivent toujours être en antipériplanaire, l'élimination est dite « anti ».



Régiosélectivité (E1/E2) :

Règle de Zaitsev : formation majoritaire de l'alcène le + substitué quand élimination selon mécanisme.

L'alcène le moins substitué est appelé Alcène D'Hoffman.

TABLEAU RECAP E1/E2

	E1	E2
Nb étapes	2	1
Solvant	Protique (ionisant)	Polaire aprotique
Substrat	Substrat tertiaire (ou C ⁺ stabilisé)	Substrat primaire
Influence Base	Base moyenne à forte	Base forte à très forte
Température	Élevée	Facultative
Influence Nucléofuge	Bon nucléofuge	Nucléofuge moyen