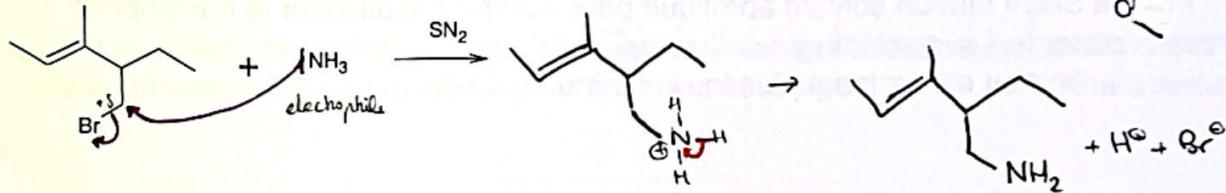
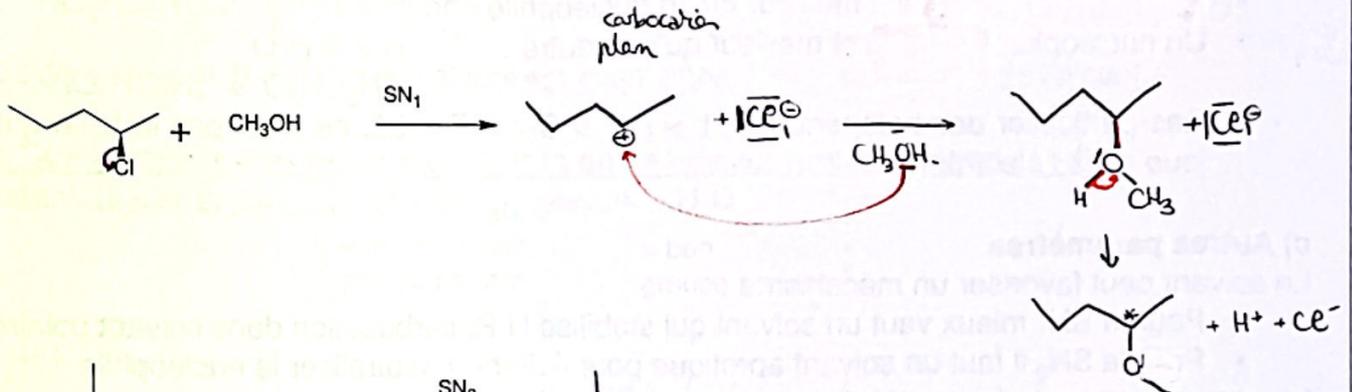
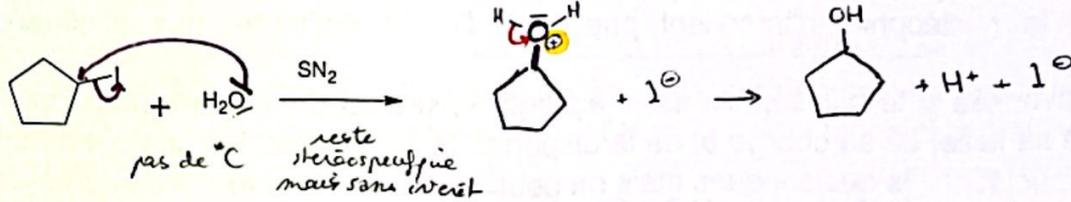


Donner le bilan et détailler le mécanisme des exemples suivants



13

5- Comment savoir si le mécanisme est SN_1 ou SN_2 ?

➤ **Avec des données cinétiques**, expérimentales : il suffit de regarder l'ordre de la réaction. C'est le critère absolu. C'est même ce qui donne le nom du mécanisme !

Problème : souvent l'énoncé ne fournit pas de telles données...
ou monomoléculaire - 1
ou bimoléculaire - 2
niveau d'ordre 1 et ordre 2

➤ **Sans données cinétiques** : on peut examiner l'ensemble des « ingrédients » de la synthèse et voir ce qui favorise un des mécanismes.

a) **Influence du substrat « R »**, à examiner en priorité. On prévoit que :

- La SN_1 est favorisée si le carbocation R^+ est stabilisé. Pourquoi?
- La SN_2 est favorisée si le carbone fonctionnel est peu encombré (critère stérique). Pourquoi? car le nucléophile arrive d'un côté et l'halogène repart de l'autre.

La classe du carbone fonctionnel est donc un critère important. A retenir:

Classe de R	Stabilité de R^+	Encombrement	Mécanisme probable
CH ₂ Primaire (I)	très instable -	très faible	SN_2 1 étape → paraplume
Tertiaire (III)	très stable ++	important	SN_1 2 étapes
Secondaire (II)	+ - moyen	moyen	les 2 possibles ou les 2 en même temps

une partie des SN_1 et l'autre SN_2

Attention, la seule classe ne suffit pas toujours. Un carbocation primaire peut en effet être stabilisé par mésomérie.

Ex : substrat $Ph-CH_2-Cl$
 SN_1 possible
 SN_2

14

vitesse d'attaque sur un substrat commun

b) Influence du nucléophile (à examiner seulement si le substrat ne suffit pas à conclure)
 Pour la SN_1 : le nucléophile n'intervient pas dans l'étape limitante, pas d'influence particulière.

Pour la SN_2 : favorisée si le nucléophile est « agressif », si c'est un « bon » nucléophile. Ceci dépend de sa taille, de sa charge et de la disponibilité du doublet. Ne pas chercher à comparer deux nucléophiles quelconques mais on peut quand même énoncer des critères.

- Un petit nucléophile est meilleur qu'un nucléophile encombré : $H_2O > CH_3CH_2OH$
- Un nucléophile chargé est meilleur qu'un neutre : $HO^- > H_2O$
 $CH_3CH_2O^- > CH_3CH_2OH$
encombrement voisin. charge négative
- Cas particulier des halogénures : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Là, ce n'est pas la taille qui joue mais l'électronégativité. Justifier. On constate le plus réactif c'est I^- .
si Fluor très électro négatif, nous à envie de donner son doublet

c) Autres paramètres

Le solvant peut favoriser un mécanisme :

- Pour la SN_1 mieux vaut un solvant qui stabilise l'I.R. carbocation donc solvant polaire.
- Pour la SN_2 il faut un solvant aprotique pour éviter de neutraliser le nucléophile le rend moins agressif

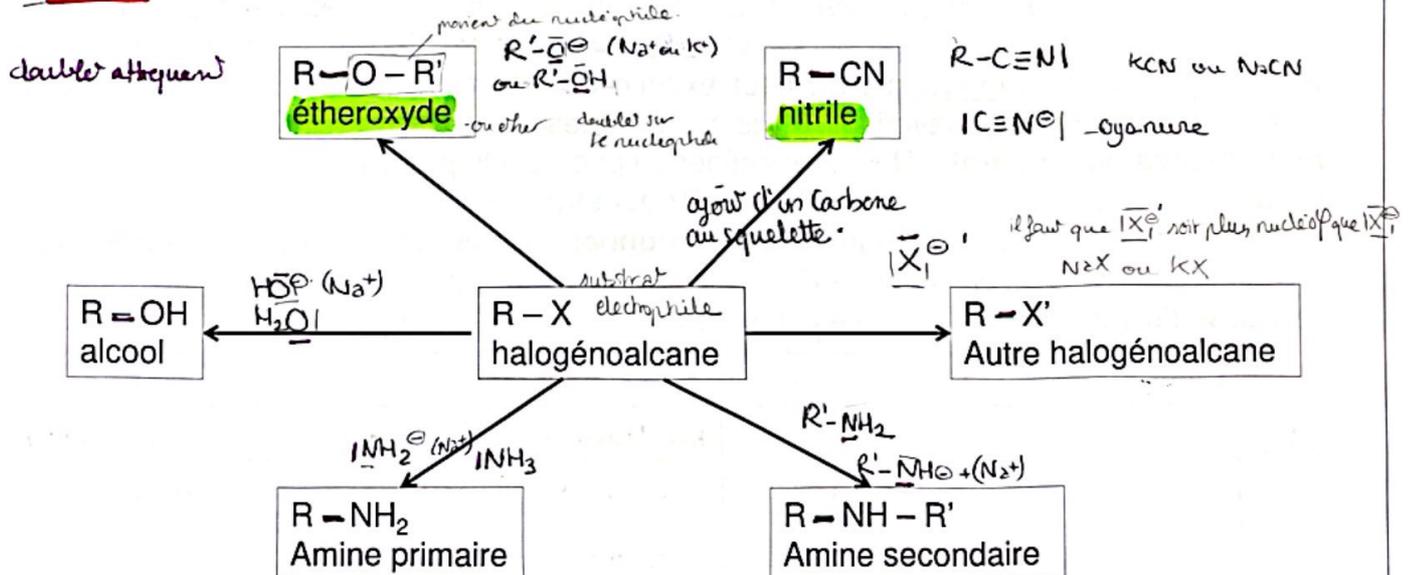
Le groupe partant (= nucléofuge) influence aussi la cinétique mais pas un ordre en particulier. La réaction est toujours plus facile pour un substrat iodé, que bromé ou chloré

Parfois, les deux mécanismes peuvent coexister, notamment avec un substrat secondaire. Une partie du substrat réagit selon une SN_1 et l'autre selon une SN_2 , au hasard des chocs microscopiques.

problème de chimie organique

6- Intérêt stratégique de la SN

Une SN permet de changer facilement de fonction sur un carbone déjà fonctionnel au départ. Indiquer le(s) nucléophile(s) à utiliser.



$R-X$
 électrophile
 il faut que le substituant puisse lui donner un électron.

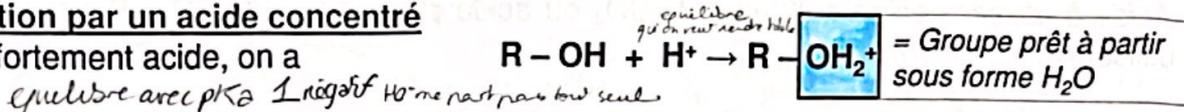
C- Réaction de Substitution Nucléophile (SN) sur un alcool

1- Préalable indispensable : activation de la liaison C - O ← *car plus solide que C-O*

Contrairement à la liaison C - X, on ne peut pas casser directement une liaison C - O. Il faut d'abord l'activer c'est-à-dire transformer l'alcool en substance plus réactive.

a) Activation par un acide concentré

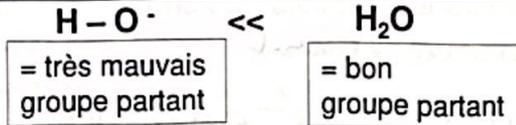
En milieu fortement acide, on a



L'acide conjugué R - OH₂⁺ de l'alcool est aussi appelé « forme activée de l'alcool »

b) Comparaison des groupes partants en cas de rupture de liaison C - O

Retenir la séquence :



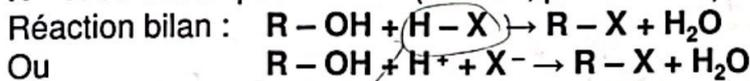
A noter : les alcools sont globalement des substrats moins réactifs que les halogénoalcane correspondants. On peut toutefois envisager des SN sur des alcools.

17

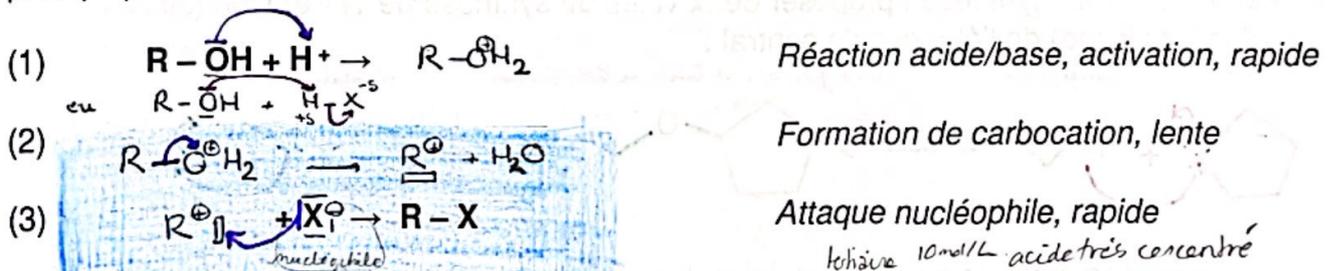
2- Passage d'un alcool à un halogénoalcane (R - OH → R - X)

Par action directe de H - X (H - Cl, H - Br ou H - I)

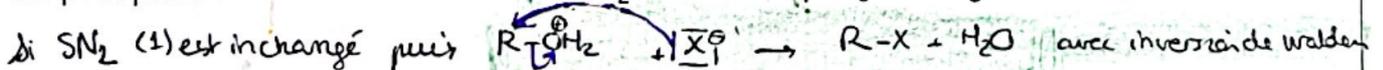
H - X se décompose en H⁺ (= acide, pour activer) + X⁻ (= nucléophile)



On est en pratique dans des conditions expérimentales favorables à une SN₁ (milieu protique). Mécanisme à compléter et à connaître :



Cette réaction fonctionne en général bien avec les alcools (III), moyen avec les alcools (II) mais fonctionne mal avec les alcools (I), sauf si le carbocation est stabilisé. On peut parfois avoir un mécanisme de SN₂. Qu'est-ce que ça change dans le mécanisme?



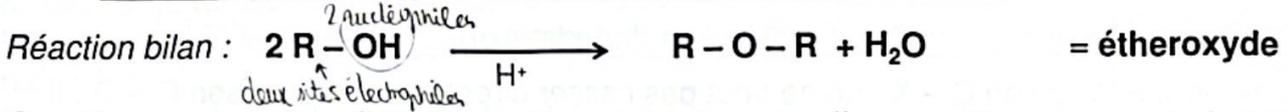
Pour les alcools primaires, on doit toutefois souvent envisager une autre méthode

18

alcool ici électrophile

mais aussi nucléophile

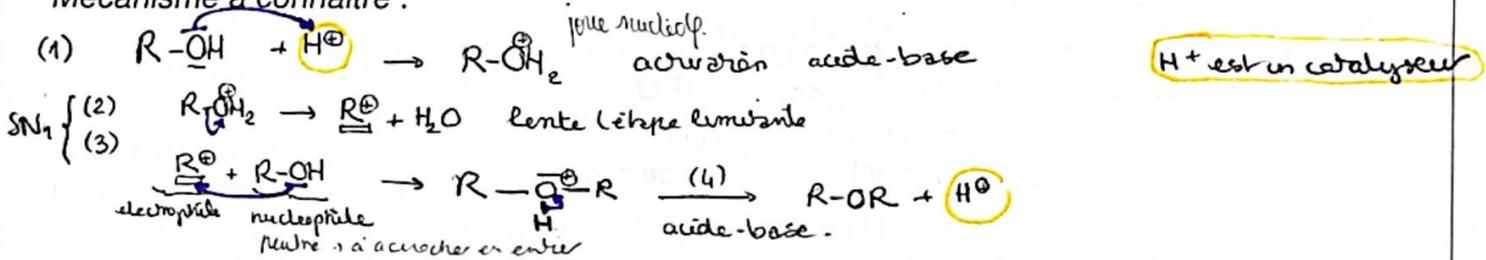
3- Déshydratation intermoléculaire (entre deux alcools)



Conditions opératoires : il faut un milieu acide et un chauffage modéré. *sinon réaction parasites*
 Acide à utiliser : acide sulfurique H_2SO_4 ou acide phosphorique H_3PO_4 . Pourquoi ne pas utiliser l'acide chlorhydrique HCl ? *sinon fait la réaction précédente + facile*
sinon chloroalcane

L'un des deux alcool joue le rôle de nucléophile et l'autre est l'électrophile.

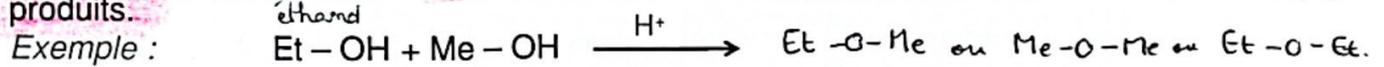
Mécanisme à connaître :



Intérêt pratique : on peut former des étheroxydes (ou éthers) symétriques *très volatils peu dense*



Attention, si on prend deux alcools différents, on aura en pratique un mélange de trois produits.



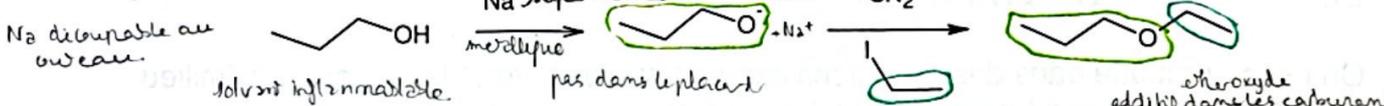
Dans ce cas, la réaction n'a aucun intérêt ... *mélange de 3 étheroxydes*

D- Conclusion : exemples d'application

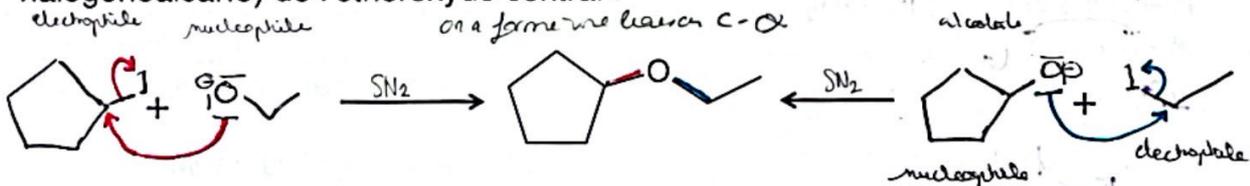
1- Synthèse de Williamson : obtention d'étheroxyde non symétrique

C'est une S.N. entre un alcoolate ($R-O^-$ = nucléophile) et un halogénoalcane ($R-X$ = électrophile).

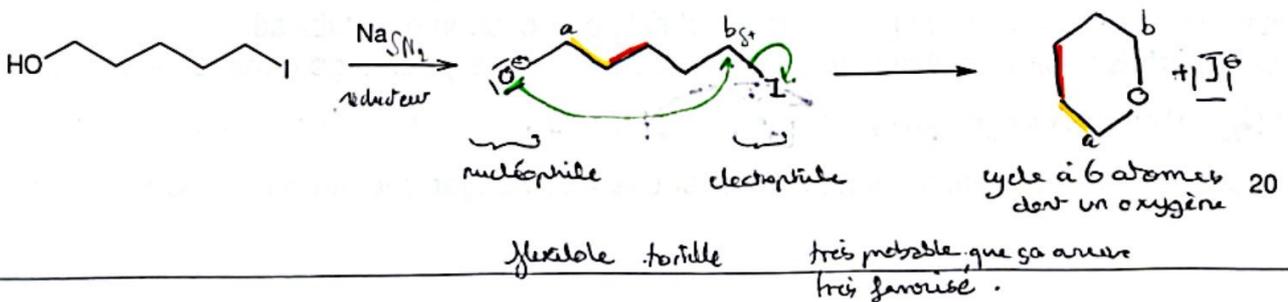
Exemple 1 :



Exemple 2, rétrosynthèse : proposer deux voies de synthèse de Williamson (alcoolate + halogénoalcane) de l'étheroxyde central :



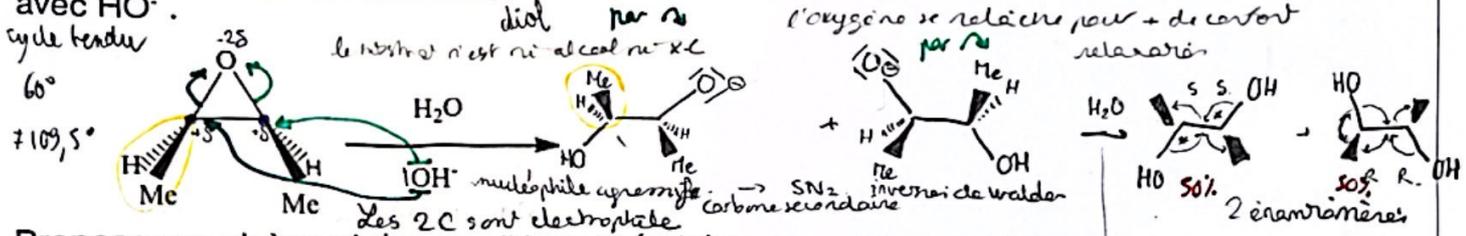
Exemple 3 : compléter en donnant l'alcoolate puis l'éther cyclique formé.



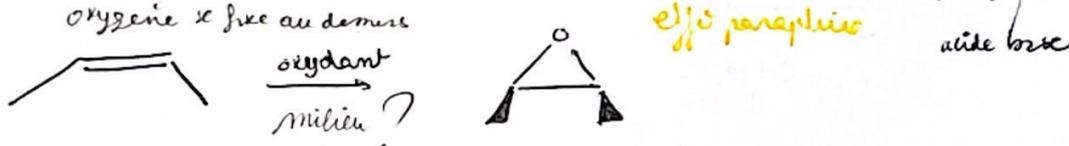
2- Ouverture d'un époxyde par un nucléophile

On rappelle qu'un époxyde est un cycle à trois atomes, un O et deux C. C'est un cycle instable, très réactif. **En milieu basique, le cycle s'ouvre pour former un diol.**

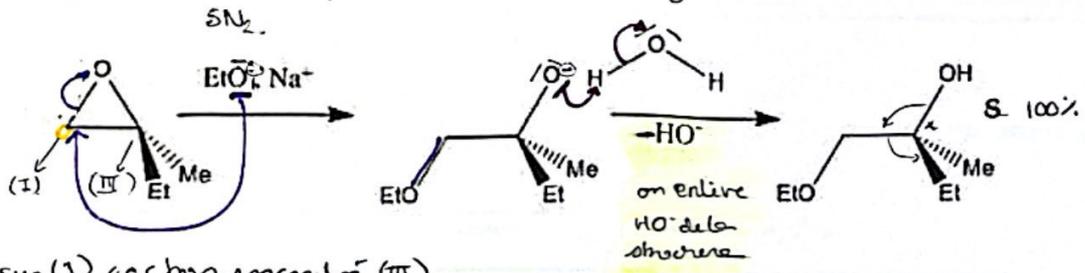
Identifier les sites électrophiles de l'époxyde ci-dessous et indiquer le(s) produit(s) de SN₂ avec HO⁻.



Proposer un alcène et des conditions opératoires pour obtenir cet époxyde.



D'autres nucléophiles peuvent ouvrir un époxyde suivant une SN₂. Compléter avec les mouvements électroniques et discuter de la régiosélectivité et de la stéréosélectivité :



SN₂ sur (2) car trop encombré (III)

réaction régiosélective.

Le nucléophile va attaquer un carbone + restreint

capte un des protons de l'eau

produit optiquement actif

pas de stéréosélectivité. le C₂ n'est pas touché pas l'inverse de Walden

* Réaction Sodium + Alcool.



nucléophile

façon efficace de préparer les alcoolates

pas de changement de degré d'oxydation dans R-OH → RO⁻



sodium s'enflamme, très violent exothermique.

le sodium est incompatible avec l'eau