

Réactions de substitution nucléophile sur le carbone saturé

ICHO

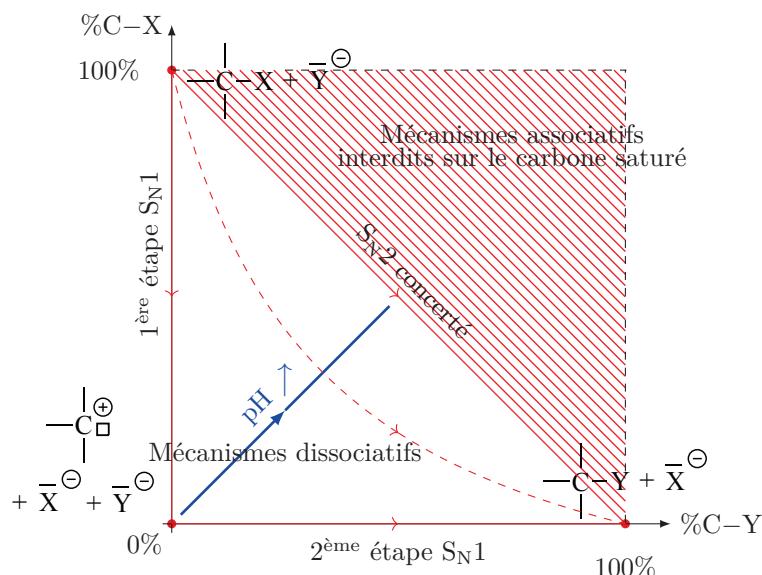
Bilan des réactions de substitutions nucléophiles



On admet les *conditions opératoires usuelles* pour réaliser une substitution nucléophile :

- utilisation d'un *solvant polaire* ;
- *faible* élévation de température.

Une substitution nucléophile a lieu sous *contrôle cinétique*.

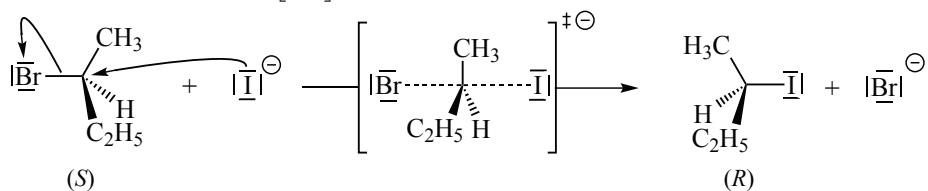


Deux mécanismes limites pour modéliser les substitutions nucléophiles :

- Le mécanisme S_N2 :

S_N2 : un mécanisme concerté et stéréospécifique *anti*

Il s'agit d'un mécanisme en une seule étape (déplacements électroniques *synchrone*s), la cinétique de la réaction est d'ordre 2 : $v = k [RX] [\bar{Y}^\ominus]$.

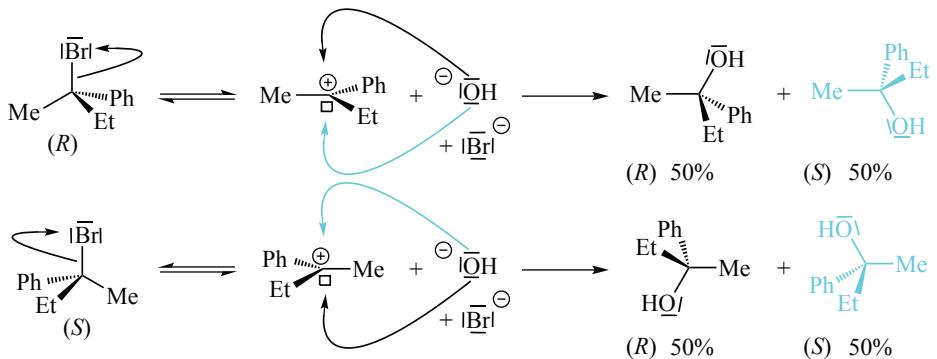


Le nucléophile approche toujours en *anti* de la liaison carbone-halogène, il se produit une *inversion de Walden*. Lorsque l'halogénoalcane possède un atome de carbone asymétrique, la réaction est *stéréosélective* et *stéréospécifique anti*.

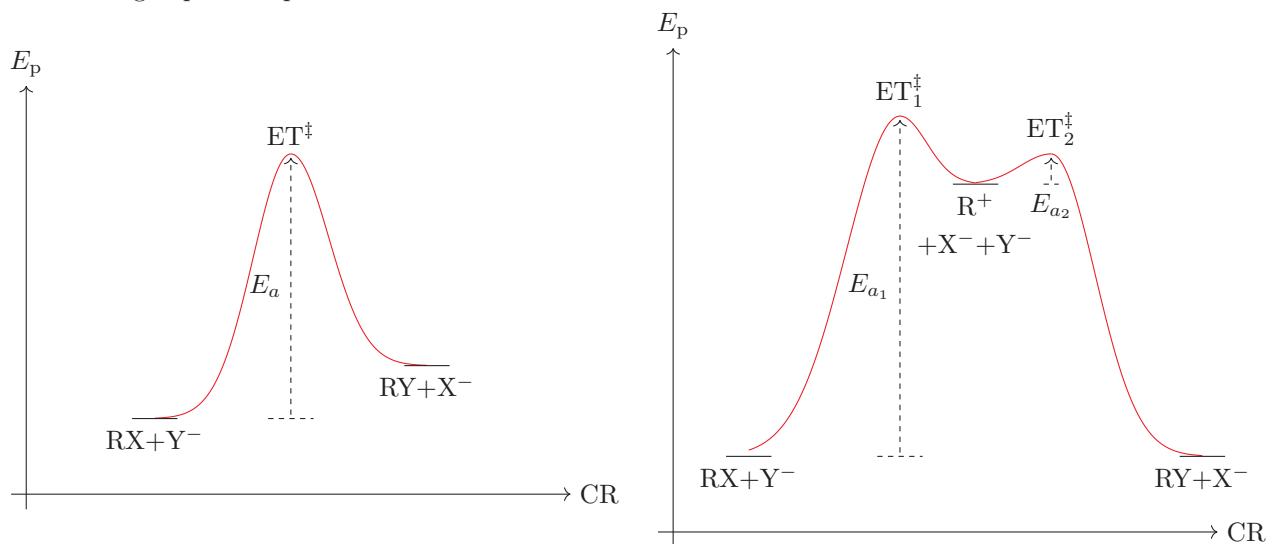
- Le mécanisme S_N1 :

S_N1 : un mécanisme dissociatif non stéréosélectif

Il se déroule en deux étapes, la première étant l'étape cinétiquement déterminante (formation d'un carbocation). La réaction est d'ordre 1. Le carbocation étant localement plan, l'approche du nucléophile peut se faire de manière équiprobable sur les deux faces de ce plan : *la réaction n'est pas stéréosélective*.



- Profils énergétiques comparés :



- Lors d'une substitution nucléophile, comment choisir entre S_N1 et S_N2 ?

Compétition S_N1/S_N2 : classe de l'halogénoalcane

- Le mécanisme S_N2 est favorisé pour les halogénoalcanes *primaires*.
 - Le mécanisme S_N1 est favorisé pour les halogénoalcanes *tertiaires*.
 - Le cas des halogénoalcanes *secondaires* est plus délicat, il faut s'intéresser aux autres paramètres : un « bon » nucléophile, une forte concentration en nucléophile ou encore un solvant aprotique favorisent les S_N2.
- Les deux mécanismes peuvent aussi intervenir simultanément.
- Lorsqu'une stabilisation du carbocation par effet mésomère est envisageable, le mécanisme S_N1 est favorisé.