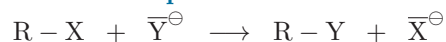


# Réactions de substitution nucléophile sur le carbone saturé

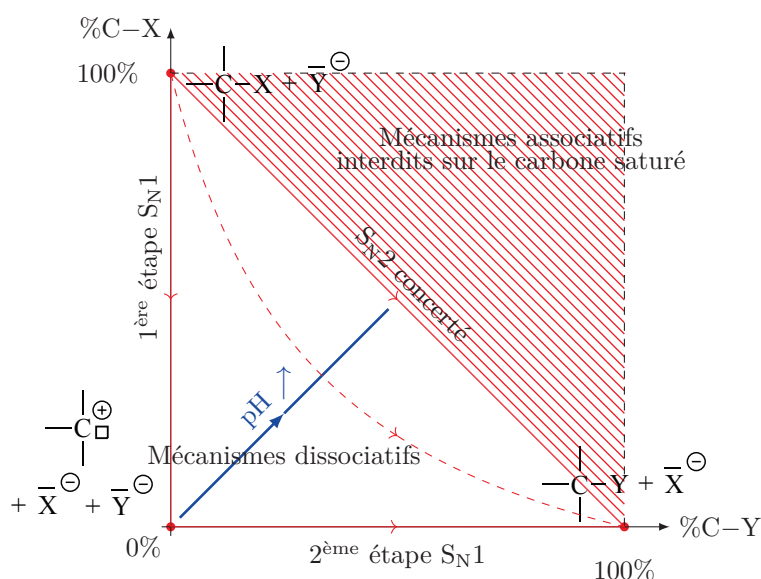
## Bilan des réactions de substitutions nucléophiles



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*.

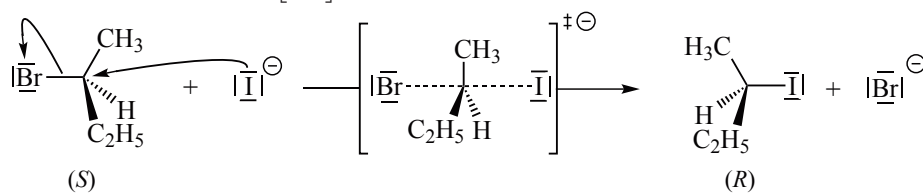


Deux mécanismes limites pour modéliser les substitutions nucléophiles :

- Le mécanisme  $S_N2$  :

### $S_N2$ : un mécanisme concerté et stéréospécifique *anti*

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

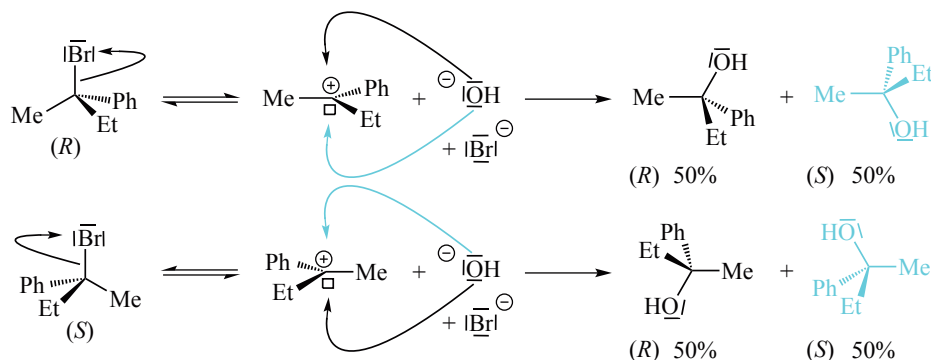


Le nucléophile approche toujours en *anti* de la liaison carbone-halogène, il se produit une *inversion de Walden*. Lorsque l'halogénoalcane possède un atome de carbone asymétrique, la réaction est *stéréosélective* et *stéréospécifique anti*.

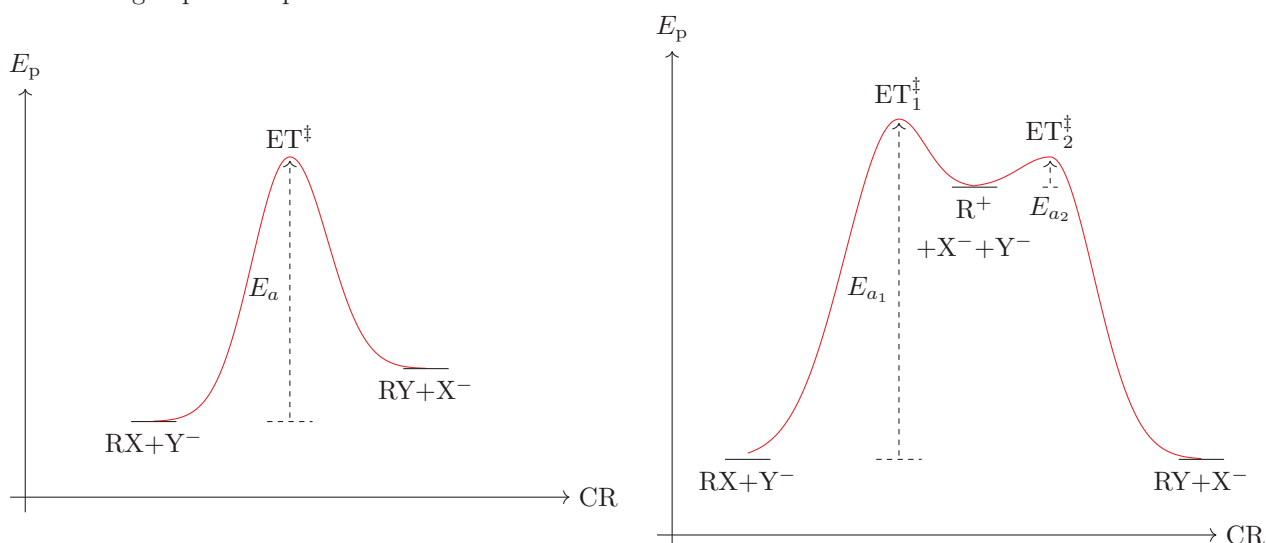
► Le mécanisme  $S_N1$  :

**$S_N1$  : 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 halogénoalcane *primaires*.
  - Le mécanisme  $S_N1$  est favorisé pour les halogénoalcane *tertiaires*.
  - Le cas des halogénoalcane *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.