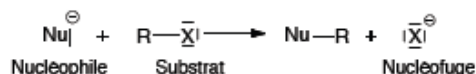


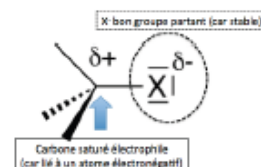
Chapitre O3 : Mécanismes en chimie organique

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE :

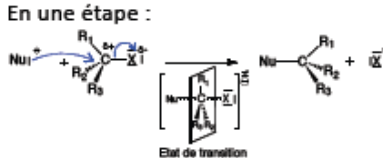
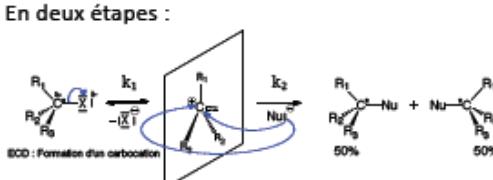
Bilan :



Possible sur RX car :

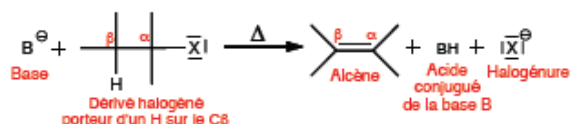


Deux mécanismes limites :

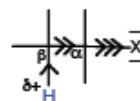
	S_N2	S_N1
Mécanisme	En une étape : 	En deux étapes : 
Loi de vitesse	$\vartheta(t) = k [\text{Nu}^-] [\text{RX}]$, ordre 2	$\vartheta(t) = k_1 [\text{RX}]$, ordre 1
Sélectivité	Inversion de Walden : réaction stéréospécifique.	Pas de stéréosélectivité
Influence de la nature du groupe alkyle R	$\text{R}_{\text{III}}\text{X} \ll \text{R}_{\text{II}}\text{X} < \text{R}_\text{I}\text{X} < \text{CH}_3\text{X}$ Réactivité croissante (diminution de l'encombrement stérique)	$\text{CH}_3\text{X} < \text{R}_{\text{I}}\text{X} \ll \text{R}_{\text{II}}\text{X} < \text{R}_{\text{III}}\text{X}$ Réactivité croissante (stabilité croissante du carbocation formé)
Influence du nucléophile	La vitesse augmente avec la force et la concentration du nucléophile.	Pas d'influence de la force ou de la concentration du nucléophile (n'intervient pas dans l'ECD)
Influence du nucléofuge	$\text{R}-\text{Cl} < \text{R}-\text{Br} < \text{R}-\text{I}$ Réactivité croissante (polarisabilité croissante)	
Influence du solvant	Peu d'influence du solvant.	La vitesse augmente quand la polarité du solvant augmente.

β -ELIMINATION :

Bilan :

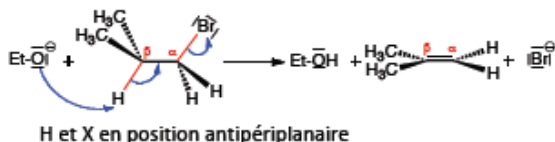


Possible sur RX car :



X atome électro négatif dont l'effet se propage le long des liaisons, rendant les H des carbones β déficients en électron. Ils peuvent alors être captés par une base.

Mécanisme (limite) : E2



Loi de vitesse : $\vartheta(t) = k [\text{RX}]_t [\text{B}^-]_t$: ordre global 2.

(et vitesse augmente avec la force de la base)

Sélectivité :

- Réaction stéréosélective à 100% à cause de la position anti des groupes éliminés. Stéréospécifique si RX de départ à 2C*.
- Régiosélective. Suit la règle de Zaitsev : si plusieurs produits peuvent être obtenus, le produit majoritaire est le **dérivé éthylénique le plus stable**.

COMPETITION S_N VS E :

Si nucléophile basique, possibilité de compétition S_N/E .

Favorise la S_N	Favorise l'élimination
Utilisation d'un nucléophile mauvaise base (CN^- , X^- ...)	Chauffage Utilisation d'une base encombrée ($(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^-$...)



METHODES

□ Comment représenter un mécanisme en chimie organique ?

Le mécanisme d'une réaction est l'ensemble des actes élémentaires qui la décrivent.

En chimie organique, on précise pour chaque acte élémentaire le déplacement des doublets d'électrons : **on indique ce déplacement par une flèche courbe partant du doublet (nucléophile) et pointant vers l'atome recevant le doublet (électrophile).**

□

Doit-on représenter les molécules en 3D lorsque l'on écrit un mécanisme ?

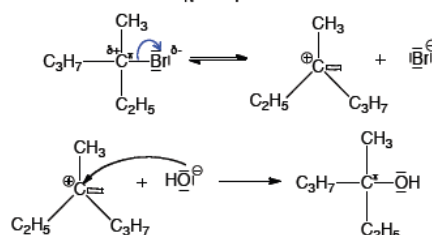
Tout dépend de ce que l'on veut montrer :

- Si la réaction dont on écrit le mécanisme n'est pas stéréosélective, et/ou que l'on ne cherche pas à préciser la stéréochimie des réactifs ou des produits, on peut représenter le mécanisme en 2D.

Attention, cela ne signifie pas que toutes les molécules sont planes, mais simplement que l'on ne s'intéresse pas à leur stéréochimie !

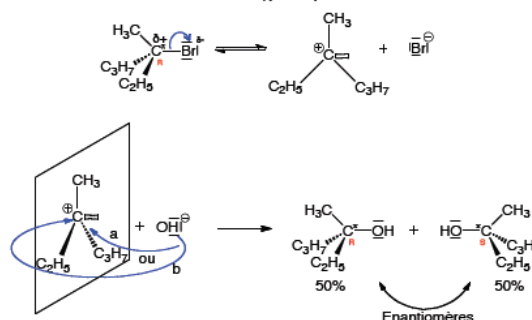
- Si la réaction est stéréosélective, et/ou que l'on cherche à connaître la stéréochimie des produits, il faut représenter toutes les molécules en 3D.

- Cas du mécanisme de S_N1 représenté en 2D :



Un carbone asymétrique a été créé, mais les configurations R et S sont obtenues en quantité égales car la réaction n'est pas stéréosélective.

- Cas du mécanisme de S_N1 représenté en 3D :



□ Comment montrer qu'une réaction est (ou n'est pas) stéréospécifique ?

Il faut réaliser la même réaction à partir de deux substrats stéréoisomères de configuration.

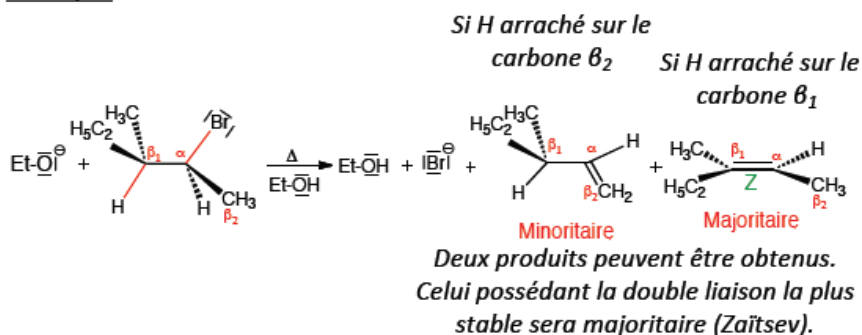
□ Lors d'une S_N : Comment savoir quel mécanisme sera privilégié (S_N1 ou S_N2) ?

- ❖ L'énoncé donne des indications sur la cinétique (ordre 1 $\rightarrow S_N1$...ou S_N2 avec dégénérescence de l'ordre si le réactif est le solvant !!! ou ordre 2 $\rightarrow S_N2$) ou stéréochimiques (réaction stéréosélective $\rightarrow S_N2$, ou non $\rightarrow S_N1$).
- ❖ L'énoncé ne donne pas d'indications sur le résultat : il faut exploiter les conditions expérimentales. La première chose à regarder est la nature du substrat : s'il s'agit d'un RX primaire ou secondaire, la S_N2 est favorisée ; s'il s'agit d'un RX tertiaire ou si le carbocation éventuellement formé est stabilisé par mésomérie alors, S_N1 favorisée.

❑ Lors d'une E2 : comment savoir quels seront les produits formés ?

- ❖ La réaction est stéréospécifique : attention au cas où les carbones α et β sont asymétriques, la double liaison formée aura une configuration précise (Z ou E) !! La conformation choisie pour le substrat sera celle où les liaisons $C_{\alpha}-X$ et $C_{\beta}-H$ sont en anti-parallèles !
- ❖ La réaction est régiosélective (règle de Zaitsev) : si plusieurs produits peuvent être obtenus, le produit majoritaire est le dérivé éthylénique le plus stable (celui stabilisé par mésomérie ou, en deuxième lieu, celui le plus substitué).

Exemple :



❑ Comment interpréter des résultats d'une réaction qui semblent peu classiques ?

Il ne faut pas inventer un mécanisme. En général, c'est une « variante » d'un mécanisme connu. Il faut donc commencer par écrire le mécanisme habituel.

Remarque : penser, quand c'est nécessaire, aux réarrangements des carbocations par transposition ou par mésomérie...