

ORG 02: Réactivité avec un groupe portant

Nucléophilie : aime donner des électrons

Identification de sites nucléophiles :

- Doublets non-liants
- Doubles liaisons entre atomes de carbone ($C=C$)
- Doublets liants entre un atome de carbone et un élément métallique moins électronégatif

Electrophilie : aime recevoir des électrons

Identification de sites électrophiles

- Atomes de carbone liés à + électronégatif

Remarque : un alcool est nucléophile par le doublet non-liant de l'oxygène.

Définitions :

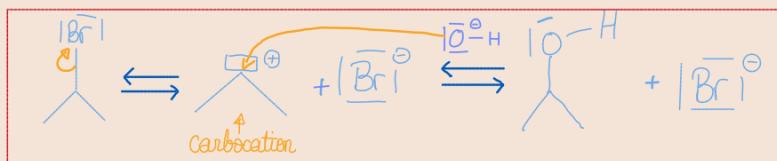
Une réaction qui préfère un stéréoisomère à un autre est stéréoselective

Une réaction qui réagit avec une fonction chimique parmi plusieurs est chimioselective

Une région qui réagit un site parmi plusieurs qui ne diffèrent pas de leurs fonction chimique est régioselective

Substitutions nucléophiles

S_N1 :



Classe d'un carbocation (celui qui porte la lacune)

Nullaire: CH_3^+

Primaire: RCH_2^+

Secondaire: $\text{R}_2\text{R}_1\text{CH}^+$

Tertiaire: $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}^+$

S_N2 :



Propriétés S_N1/S_N2

Vitesse de réaction: $v = k[\text{RX}]$ / $v = k[\text{RX}][\text{Nu}]$: Rx = Halogénoalcano, Nu = Nucléophile.

Stéréosélectivité : Non / Oui (Inversion de Walden → Approche en anti)

Compétition S_N1 vs S_N2 :

S_N1

Carbocations tertiaires ou stabilisés par mésomérie

Nucléophile faible

(La vitesse de réaction augmente quand la polarité du solvant augmente)

Pour les carbocations secondaires, ils vont dans l'un ou l'autre en fonction des cas.

Un nucléophile chargé sera plus fort que son homologue neutre: $\text{HO}^- > \text{H}_2\text{O}$

Un nucléophile peu encombré sera plus fort qu'un nucléophile encombré: $\text{HO}^- > \text{PhO}^-$

S_N2

Carbocations nullaire et primaire

Nucléophile fort

Réaction stéréospécifique (cf plus bas)

Élimination:



Propriétés:

- β -élimination est régiosélective : conduit (majoritairement) au composé le plus stable soit l'alcène avec la double liaison la plus substituée (Règle de Zaitsev)

- La réaction est stéréospécifique : les liaisons C-X et C-H rompues doivent être en position anti

- La réaction est stéréospécifique (La stéréochimie des produits dépend de la stéréochimie des réactifs)

β -E2 favorisée si:

- Halogénoalcano encombrée
- La base est encombrée
- La base est forte ($pK_a > 14$, cf TRFA_a)
- La température est élevée.

} β -E2 est une réaction parasite de S_N1

© Brévan dell-25