

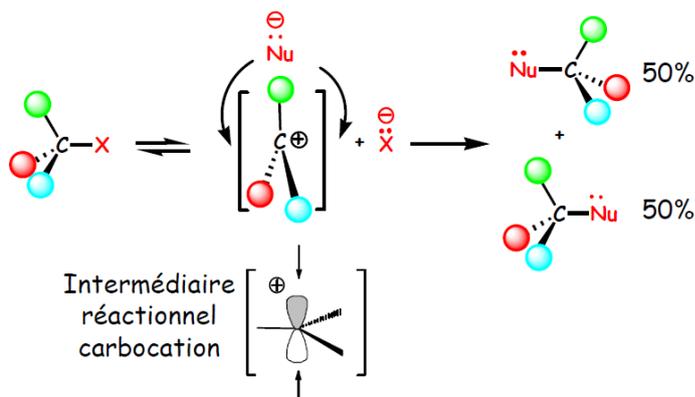
Réactions de substitution nucléophile S_N

Mécanisme S_N1

Deux étapes réactionnelles (étape 1 limitante)

$$v = k \cdot [RX]$$

Réaction monomoléculaire



Paramètres influençant la réaction

- Nucléophile faible
- Bon nucléofuge (= bon groupement partant)
- Carbocation tertiaire ou secondaire encombré
- Solvants polaires protiques

Conséquence sur la stéréochimie

On obtient un mélange racémique

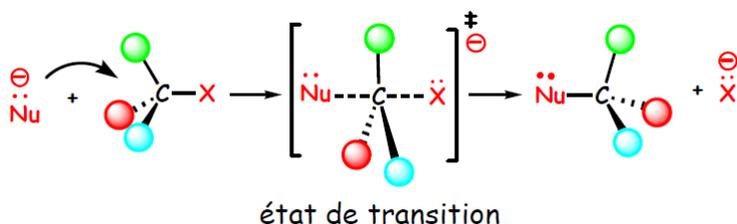
La réaction n'est **pas stéréospécifique**

Mécanisme S_N2

Une seule étape réactionnelle

$$v = k \cdot [RX] \cdot [Nu]$$

Réaction bimoléculaire



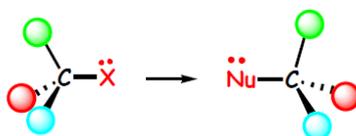
Paramètres influençant la réaction

- Bon nucléophile
- Bon nucléofuge
- Carbocation primaire ou secondaire peu encombré
- Solvants polaires aprotiques

Conséquence sur la stéréochimie

La réaction est **stéréospécifique**

Inversion de Walden : inversion de configuration du carbone (pas obligatoirement de sa configuration absolue)



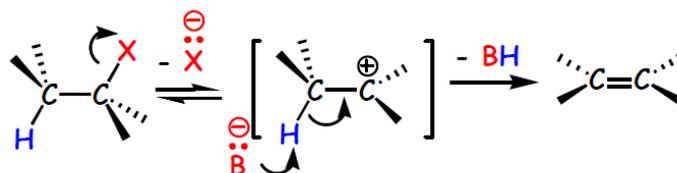
Réaction d'élimination

Mécanisme E₁

Deux étapes réactionnelles

$$v = k.[RX]$$

Réaction monomoléculaire



Intermédiaire réactionnel:
carbocation

Paramètres influençant la réaction

- Base faible (= nucléophile faible)
- Bon nucléofuge
- Carbocation tertiaire

Conséquence sur la stéréochimie

Réaction **régiosélective non stéréospécifique**

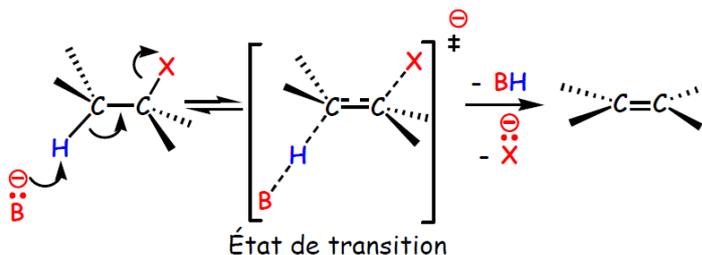
Règle de Zaitsev : on obtient majoritairement l'alcène le plus substitué (mélange d'alcène Z et E)

Mécanisme E₂

Une seule étape réactionnelle

$$v = k.[B].[RX]$$

Réaction bimoléculaire



État de transition

Trans élimination : les groupes qui s'éliminent sont en trans et coplanaires

Paramètres influençant la réaction

- Base forte
- Bon nucléofuge
- Carbocation primaire
- Solvants polaires aprotiques

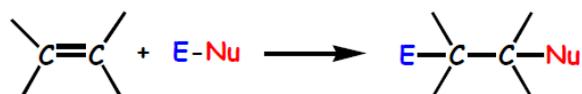
Conséquence sur la stéréochimie

Réaction **stéréospécifique**, alcène E ou Z selon la stéréochimie du produit de départ

Réaction **régiosélective**

Réaction d'addition A_d

Addition électrophile sur molécules peu polarisées



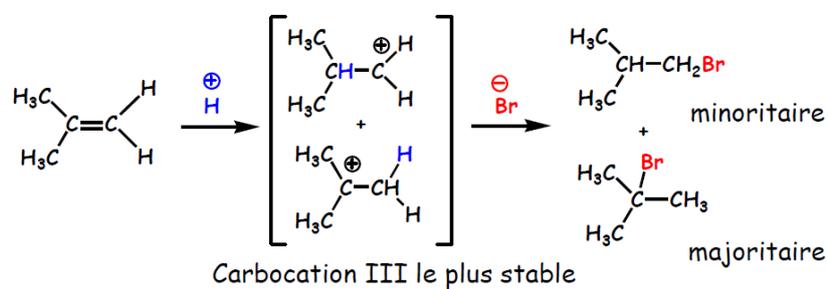
Halogène : $X_2 \rightarrow X^+ + X^-$

Hydracide : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Acide hypochloreux : $ClOH \rightarrow Cl^+ + OH^-$

Eau : $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

- Si E⁺ est H⁺



Réaction **régiosélective**

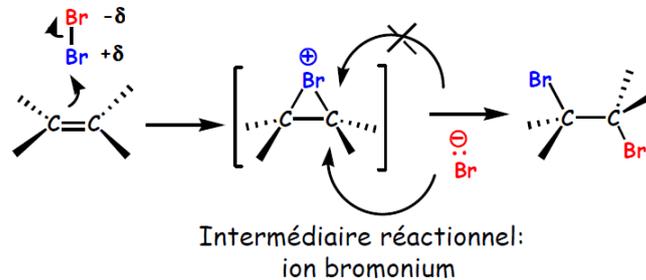
Règle de Markovnikov : fixation de Nu sur le carbone le plus substitué dans un alcène asymétrique

Addition **non stéréospécifique**, pas d'ion ponté

- Si E^+ est un halogène

1^{ère} étape : formation d'un ion ponté (lent)

2^{ème} étape : attaque de Nu du côté opposé à E (rapide)



Trans addition ou addition anti

Réaction **stéréospécifique** (2 réactifs stéréoisomères donnent des produits différents qui sont stéréoisomères de configuration)

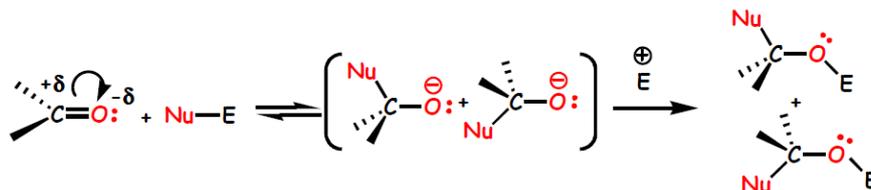
Si alcène cis

- Avec substituants différents : 2 composés thréo SS et RR (mélange racémique)
- Avec substituants identiques : mélange racémique

Si alcène trans

- Avec substituants différents : 2 composés érythro RS et SR
- Avec substituants identiques : composé méso

Addition nucléophile sur C=O



C=O : sp^2

Attaque des deux côtés

Réaction **non stéréospécifique**

Mélange racémique si $R \neq R'$ et si qu'un seul C*

Nucléophiles : OH^- , CN^- , H^-