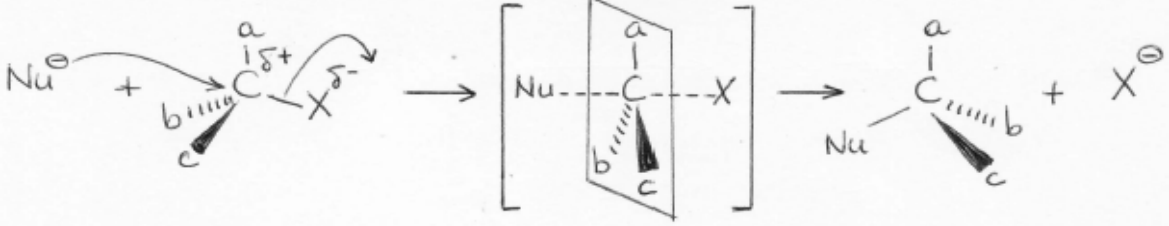


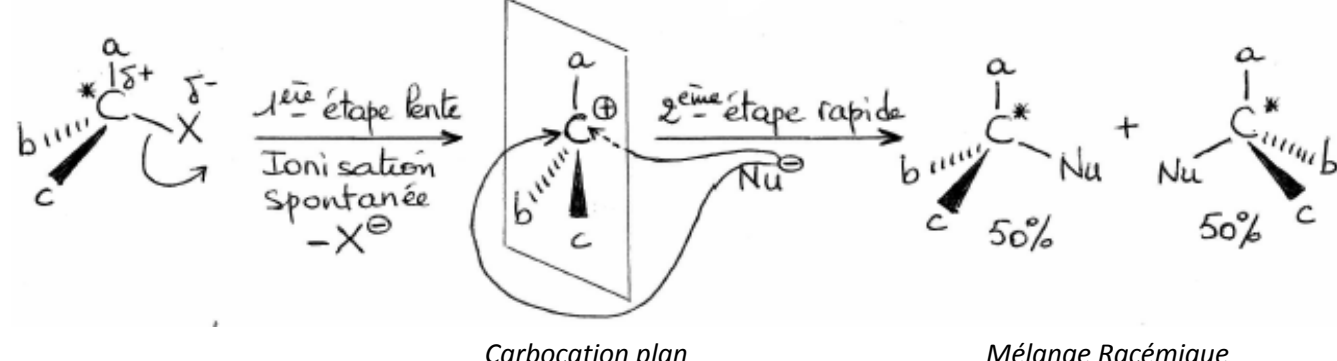
Chap 4 Doc 1 : LES RÉACTIFS EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

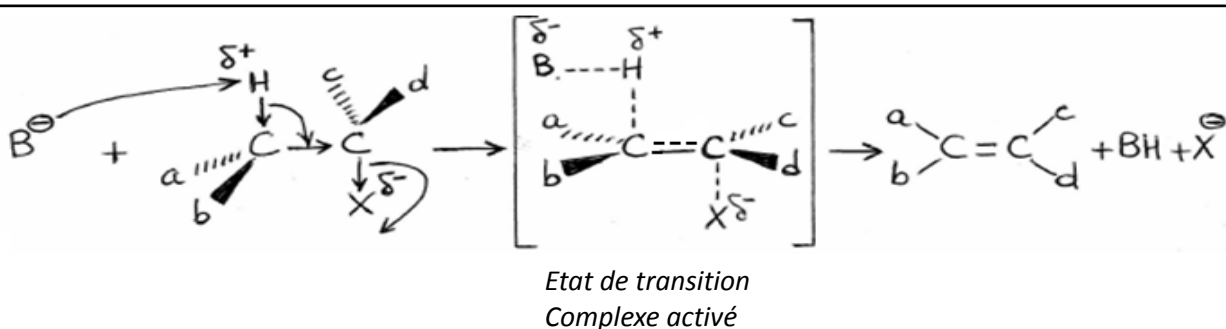
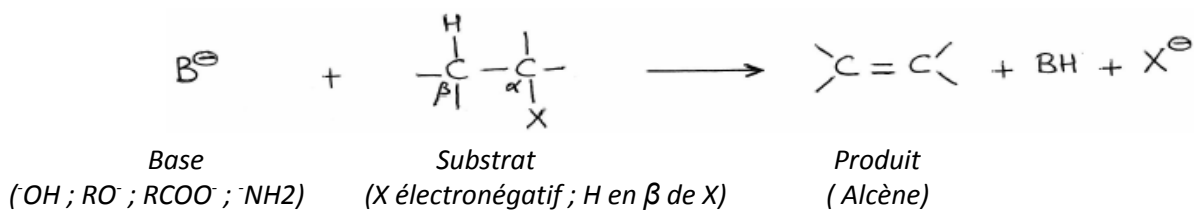
L A R É A C T I O N O R G A N I Q U E	SUBSTRAT + RÉACTIF → PRODUIT <i>Composé Organique</i> <i>Composé Organique ou Minéral</i> <i>Composé Organique</i>
L E S R É A C T I F S N U C LÉ O P H I LÉ S	Les réactifs nucléophiles sont des anions ou des molécules neutres ayant un doublet libre d'électrons, qui ont tendance à former une liaison covalente en donnant une paire d'électrons : H^- (hydrure) ; OH^- (hydroxyle) ; RO^- (alcoolate) ; RCOO^- (carboxylate) ; C^- (carbanion) ; X^- (halogénure) ; $\text{C}\equiv\text{N}^-$ (cyanure) ; H_2O ; R-OH ; NH_3 ; N^- (nitride)

LE S R É A C T I F S É L É C T R O P H I L E S	Les réactifs électrophiles sont des cations ou des molécules neutres déficientes en électrons, qui ont tendance à former une liaison covalente en acceptant une paire d'électrons : H^+ ; NO_2^+ ; $-C^+$ (carbocation) ; $\bullet BF_3$; $\bullet AlCl_3$
S T A B I L I T É D E S C A R B O C A T I O N S	Les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires, eux-mêmes plus stables que les carbocations primaires : $\begin{array}{ccc} R - CH_2^+ & R_1 - CH^+ - R_2 & \begin{array}{c} R_3 \\ \\ R_1 - C^+ - R_2 \end{array} \\ \text{Carbocation primaire} & \text{Carbocation secondaire} & \text{Carbocation tertiaire} \end{array}$ $\xrightarrow{\text{Stabilité } \nearrow \text{ car Effet (+I) } \nearrow \text{ sur C et Décompression stérique } \nearrow}$ ☐ Effet (+I) : Plus il y a de groupes alkyle autour du C^+, plus l'effet (+I) est fort (additivité des effets inductifs), plus la charge + du C est compensée, plus le carbocation est stable et donc favorisé. ☐ Décompression stérique : Un carbocation s'obtient par rupture ionique d'une liaison $C(\delta^+) - X(\delta^-)$ (avec X atome électronégatif, par exemple Cl ou Br) : $ \begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ -C \xrightarrow{\quad} X \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \delta^+ \\ -C \end{array} + X^- $ Plus il y a de groupes R autour de C, plus ils sont comprimés dans la molécule de départ, plus le départ de X^- sera facile (car il entraîne une décompression dans l'espace de la molécule), et plus la formation du carbocation sera favorisée et facile.

Chap 4 Doc 2 : LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

R É A C T I O N G É N É R A L E	$\text{Nu}^{\ominus} + \begin{array}{c} \delta^+ \quad \delta^- \\ \quad \\ \text{---C---X} \\ \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \\ \text{---C---Nu} \\ \end{array} + \text{X}^{\ominus}$ Réactif Nucléophile Substrat Organique (X atome électronégatif) Produit Organique Nucléofuge
L A S N 2	 Etat de transition Complexe activé
L A S N 2 (s u i t e)	Caractéristiques de la Substitution Nucléophile SN₂ : ☑ Une seule étape ☐ La rupture de la liaison C – X se fait en même temps que la formation de la liaison C – Nu : on dit que le mécanisme est concerté ☐ Cinétique de la réaction : $v = k [\text{Nu}^-].[\text{substrat}] \rightarrow$ Mécanisme d'ordre 2 bimoléculaire $\rightarrow$ SN₂ ☐ Stereochimie de la réaction : Il y a passage par un état de transition dans lequel la structure C(abc) est plane, et dans lequel X est encore lié au C, et Nu est déjà lié au C. → L'attaque du Nucléophile se fait toujours du côté opposé à la liaison C – X → Inversion de la configuration absolue du C*, appelée INVERSION DE WALDEN.

LE S F A C T E U R S I N F L U E N Ç A N T S N 1 O U S N 2	 <i>Carbocation plan</i> <i>Mélange Racémique</i> Caractéristiques de la Substitution Nucléophile SN_1 : ☑ Deux étapes ☐ Cinétique de la réaction : La 1^{ère} étape est très lente par rapport à la 2^{ème} étape, donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction globale → $v = k [\text{substrat}]$ → Mécanisme d'ordre 1 monomoléculaire → SN_1 ☐ Stéreochimie de la réaction : Le carbocation intermédiaire a une géométrie plane → Il y a la même probabilité d'attaque de Nu^- de chaque côté du plan du carbocation. → On obtient 50% de chaque énantiomère, donc un mélange racémique.						
LE S F A C T E U R S I N F L U E N Ç A N T S N 1 O U S N 2	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="148 936 343 1064"> La taille du Nucléophile </td><td data-bbox="343 936 1525 1064"> Volume du Nucléophile ↗ ⇒ SN_1 ↗ et SN_2 ↘ (attaque directe de Nu^- sur le substrat difficile) </td></tr> <tr> <td data-bbox="148 1064 343 1422"> La nature du Substrat </td><td data-bbox="343 1064 1525 1422"> $R-CH_2-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat primaire</i> <i>Substrat secondaire</i> <i>Substrat tertiaire</i> Encombrement du substrat ↗ ⇒ Attaque directe du Nu^- ↘, Stabilité du carbocation ↗ ⇒ SN_2 ↘ et SN_1 ↗ Substrat (I) ⇒ SN_2 ; Substrat (III) ⇒ SN_1 ; Substrat (II) ⇒ SN_1 ou SN_2 (conditions expérimentales) </td></tr> <tr> <td data-bbox="148 1422 343 1984"> La nature du solvant </td><td data-bbox="343 1422 1525 1984"> Solvant protique : présente un $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_1 Exemples : $H-OH$ (eau) ; $R-O-H$ (alcools) ; $R-COO-H$ (acides carboxyliques) Solvant aprotique : ne présente pas de $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_2 Exemples : $CH_3-CO-CH_3$ (acétone) ; $CH_3-SO-CH_3$ (diméthyl sulfoxyde ou DMSO) ; C_6H_6 (benzène);  (oxa cyclopentane ou tétrahydrofuranne THF) </td></tr> </table>	La taille du Nucléophile	Volume du Nucléophile ↗ ⇒ SN_1 ↗ et SN_2 ↘ (attaque directe de Nu^- sur le substrat difficile)	La nature du Substrat	$R-CH_2-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat primaire</i> <i>Substrat secondaire</i> <i>Substrat tertiaire</i> Encombrement du substrat ↗ ⇒ Attaque directe du Nu^- ↘, Stabilité du carbocation ↗ ⇒ SN_2 ↘ et SN_1 ↗ Substrat (I) ⇒ SN_2 ; Substrat (III) ⇒ SN_1 ; Substrat (II) ⇒ SN_1 ou SN_2 (conditions expérimentales)	La nature du solvant	Solvant protique : présente un $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_1 Exemples : $H-OH$ (eau) ; $R-O-H$ (alcools) ; $R-COO-H$ (acides carboxyliques) Solvant aprotique : ne présente pas de $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_2 Exemples : $CH_3-CO-CH_3$ (acétone) ; $CH_3-SO-CH_3$ (diméthyl sulfoxyde ou DMSO) ; C_6H_6 (benzène);  (oxa cyclopentane ou tétrahydrofuranne THF)
La taille du Nucléophile	Volume du Nucléophile ↗ ⇒ SN_1 ↗ et SN_2 ↘ (attaque directe de Nu^- sur le substrat difficile)						
La nature du Substrat	$R-CH_2-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ $R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat primaire</i> <i>Substrat secondaire</i> <i>Substrat tertiaire</i> Encombrement du substrat ↗ ⇒ Attaque directe du Nu^- ↘, Stabilité du carbocation ↗ ⇒ SN_2 ↘ et SN_1 ↗ Substrat (I) ⇒ SN_2 ; Substrat (III) ⇒ SN_1 ; Substrat (II) ⇒ SN_1 ou SN_2 (conditions expérimentales)						
La nature du solvant	Solvant protique : présente un $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_1 Exemples : $H-OH$ (eau) ; $R-O-H$ (alcools) ; $R-COO-H$ (acides carboxyliques) Solvant aprotique : ne présente pas de $H(\delta^+)$ mobile ⇒ SN_2 Exemples : $CH_3-CO-CH_3$ (acétone) ; $CH_3-SO-CH_3$ (diméthyl sulfoxyde ou DMSO) ; C_6H_6 (benzène);  (oxa cyclopentane ou tétrahydrofuranne THF)						



Caractéristiques de l'élimination E₂ :

- ☑ **Une seule étape**
- ☐ Les ruptures des liaisons C – H et C – X se font **en même temps** → **mécanisme concerté**
- ☐ **Cinétique de la réaction** : $v = k [\text{B}^-].[\text{substrat}]$ → Mécanisme **d'ordre 2 bimoléculaire** → E₂
- ☐ **Stereochimie de la réaction** : E₂ ne peut se faire qu'à partir de la conformation où **H et X sont anti-coplanaires**.
 → E₂ est une **trans-élimination**
 → On obtient **une seule configuration** de l'alcène : **(cis) ou (trans)**.
- ☑ **Orientation de l'élimination : Règle de Saytzeff**
 Lorsqu'il y a plusieurs possibilités d'élimination (plusieurs H en β de X), c'est l'alcène le plus substitué qui est favorisé thermodynamiquement, donc c'est lui qui se forme majoritairement : c'est **l'alcène de Saytzeff**.

L'ÉLIMINATION E ₁	Carbocation Caractéristiques de l'élimination E₁ : ☑ Deux étapes ☐ Cinétique de la réaction : La 1^{ère} étape est très lente par rapport à la 2^{ème} étape, donc c'est elle qui impose sa vitesse à la réaction globale → $v = k [\text{substrat}]$ → Mécanisme d'ordre 1 monomoléculaire → E₁ ☐ Stéréochimie de la réaction : E₁ se fait à partir de n'importe quelle conformation du substrat → On obtient un mélange des 2 configurations de l'alcène : (cis) <u>et</u> (trans). ☑ Orientation de l'élimination : Règle de Saytzeff.											
	LE SFACTEUR INFLUENÇANT E ₁ OU E ₂	<table><tr><td rowspan="2">La nature du Substrat</td><td>$R-CH_2-X$ <i>Substrat primaire</i></td><td>$R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ <i>Substrat secondaire</i></td><td>$R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat tertiaire</i></td></tr><tr><td colspan="3">Stabilité du carbocation ↗ ⇨ E₂ ↘ et E₁ ↗</td></tr></table>	La nature du Substrat	$R-CH_2-X$ <i>Substrat primaire</i>	$R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ <i>Substrat secondaire</i>	$R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat tertiaire</i>	Stabilité du carbocation ↗ ⇨ E ₂ ↘ et E ₁ ↗			<table><tr><td rowspan="2">La nature du solvant</td><td>Solvant protique : favorise la formation du carbocation ⇨ E₂ ↘ et E₁ ↗</td></tr><tr><td>Solvant aprotique : ne favorise pas la formation du carbocation ⇨ E₂ ↗ et E₁ ↘</td></tr></table>	La nature du solvant	Solvant protique : favorise la formation du carbocation ⇨ E ₂ ↘ et E ₁ ↗
La nature du Substrat	$R-CH_2-X$ <i>Substrat primaire</i>	$R_1-\overset{R_2}{\underset{ }{CH}}-X$ <i>Substrat secondaire</i>		$R_1-\overset{R_2}{\underset{R_3}{\underset{ }{C}}}-X$ <i>Substrat tertiaire</i>								
	Stabilité du carbocation ↗ ⇨ E ₂ ↘ et E ₁ ↗											
La nature du solvant	Solvant protique : favorise la formation du carbocation ⇨ E ₂ ↘ et E ₁ ↗											
	Solvant aprotique : ne favorise pas la formation du carbocation ⇨ E ₂ ↗ et E ₁ ↘											

Chap 4 Doc 4 : LES FACTEURS INFLUENÇANT LA SUBSTITUTION OU L'ÉLIMINATION

LA TEMPÉRATURE DE LA RÉACTION	$T^\circ \nearrow \Rightarrow SN \searrow \text{ et } E \nearrow$
LA NATURE DU SUBSTRAT	Encombrement du substrat ↗ ⇨ SN₂ ↘ et E₂ ↗ car la formation de l'alcène permet une décompression stérique de la molécule

LA NATURE DU RÉACTIF NUCLÉOPHILE OU BASE	Un nucléophile peut être aussi une base, et une base est aussi un nucléophile. ☐ Nu⁻ très gros (exemple tBuO⁻) ⇨ SN₂ ↘ et E₂ ↗ ☐ Nu⁻ très basique (exemple tBuO⁻) ⇨ SN₂ ↘ et E₂ ↗ ☐ Solution basique très concentrée ⇨ SN₂ ↘ et E₂ ↗
--	--