

Chimie organique : mécanismes

- **Classification des réactions**
- **Réactions de substitution nucléophiles**
- **Réactions d'additions**
- **Réactions d'élimination**

Classification des réactions

- **Classification selon le bilan**

- **Substitutions**



- **Additions**



- **Eliminations**

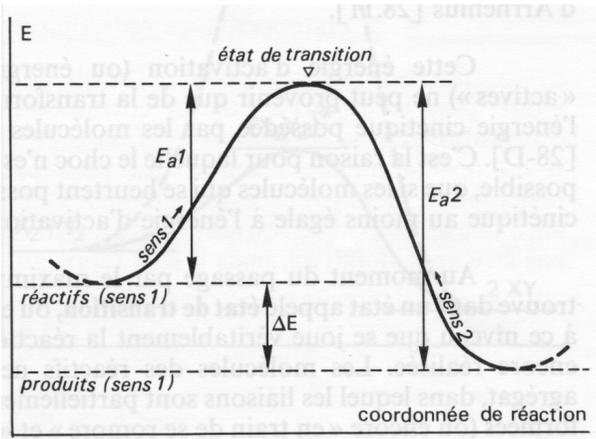
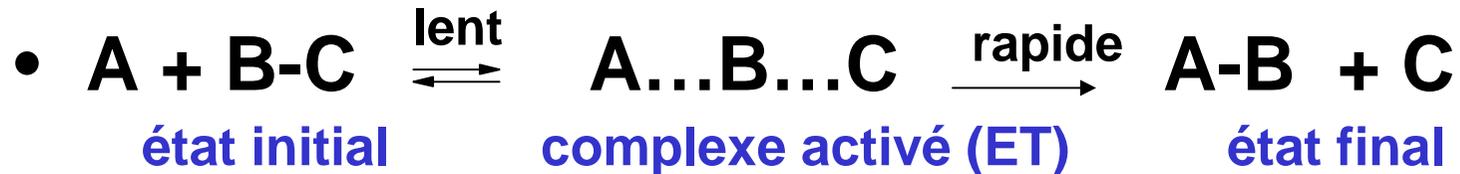


- **Réarrangements (ou transpositions)**



Aspect cinétique : rappel

- **Cas simple : réaction élémentaire**



Étape 1 : lente, rév (E act)

Étape 2 : rapide, irrév

- **Complexe activé : monomoléculaire (1 seule espèce, vitesse déterm) ou bimoléculaire**

Substitutions nucléophiles



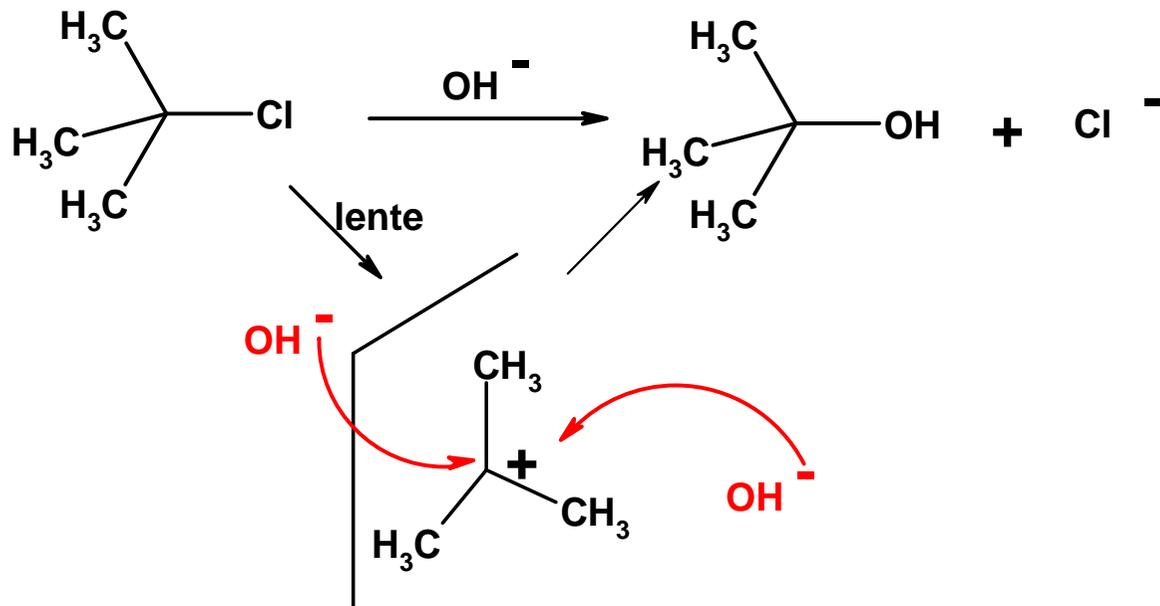
	Formule Nu	Nom Nu	Formule produit	Nom produit	
Nu oxygénés	HO^-	hydroxyde	R-OH	alcool	
	H_2O	eau	$\text{R-O}^+\text{H}_2$	alkyloxonium	$\rightarrow \text{R-OH}$
	RO^-	alcoolate	R-O-R	éter	
	ROH	alcool	$\text{R-O}^+\text{H-R}$	dialkylloxonium	
	RCOO^-	carboxylate	R-COO-R	ester	
Nu azotés	NH_3	ammoniac	R-NH_3^+	alkylammonium	$\rightarrow \text{R-NH}_2$
	RNH_2	amine primaire	R_2NH_2^+	dialkylammonium	$\rightarrow \text{R}_2\text{NH}$
	R_2NH	amine secondaire	R_3NH^+	trialkylammonium	$\rightarrow \text{R}_3\text{N}$
Nu soufrés	HS^-	hydrosulfure	R-SH	thiol	
	RS^-	sulfure	R-S-R	thioéter (sulfure)	
Nu carbonés	CN^-	cyanure	R-CN	nitrile	

Substitutions nucléophiles



Mécanisme $\text{S}_{\text{N}} 1$

- 2 étapes



étape 1 lente monomol

$$v_1 = k [\text{substrat}]$$

étape 2 rapide

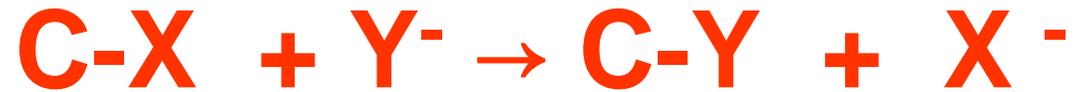
$$v_2 \neq \text{fn} [\text{réactifs}]$$

$$V_{\text{react}} = V_1$$

➡ ordre 1

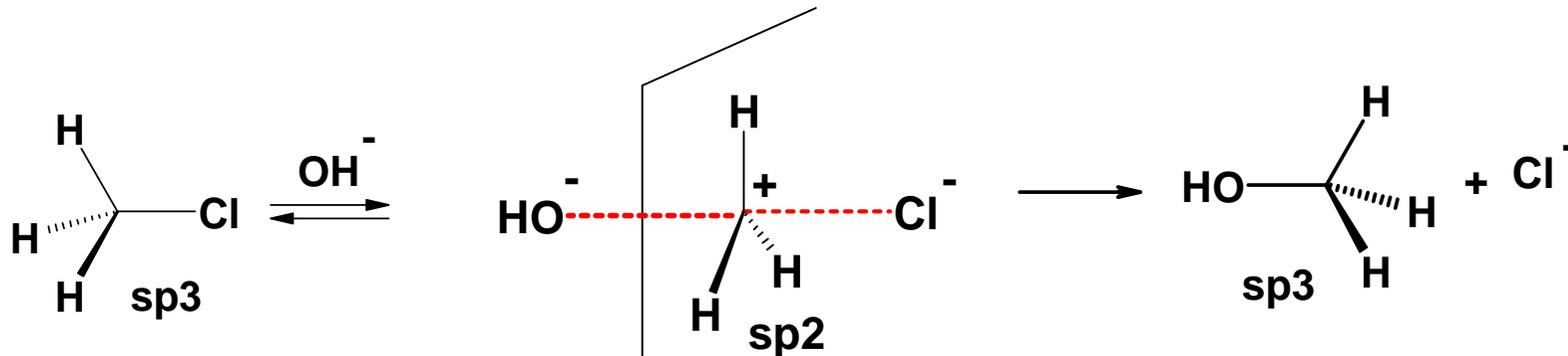
- Formation d'un carbocation plan
- Si $\text{C}^* \rightarrow$ racémique

Substitutions nucléophiles



Mécanisme S_N 2

- 2 étapes continues (ET bimoléculaire)



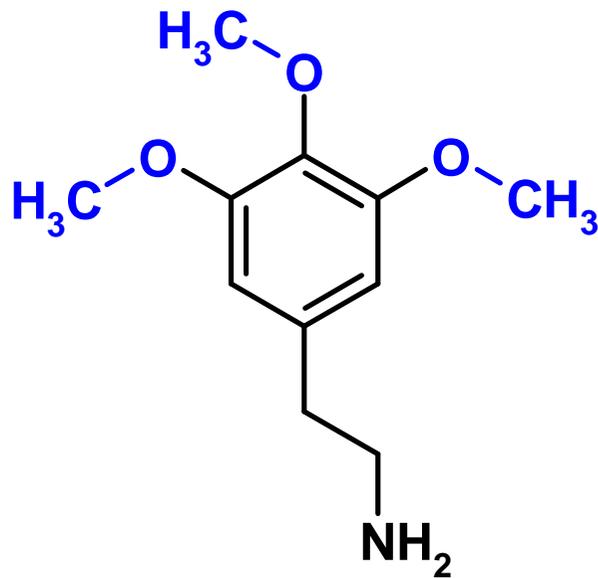
- étape élémentaire : $v = k [\text{CH}_3\text{OH}] [\text{OH}^-] \rightarrow$ ordre 2
- Si C* → inversion de configuration (Walden)

S_N2 dans la cellule

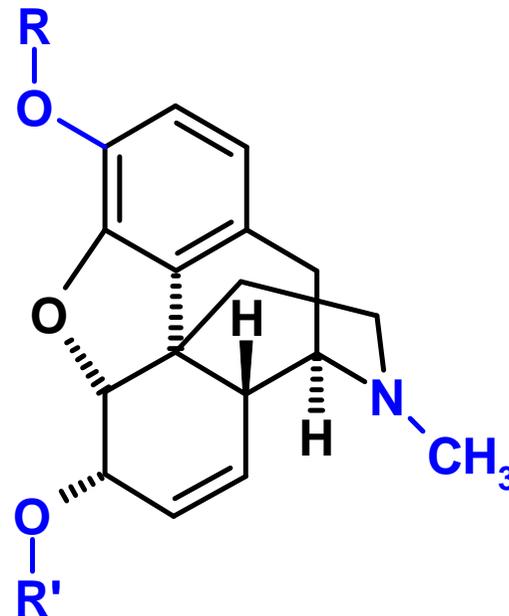
Méthylations biochimiques

RX incompatible avec cytoplasme

Nbreux composés naturels avec OMe ou NMe



mescaline

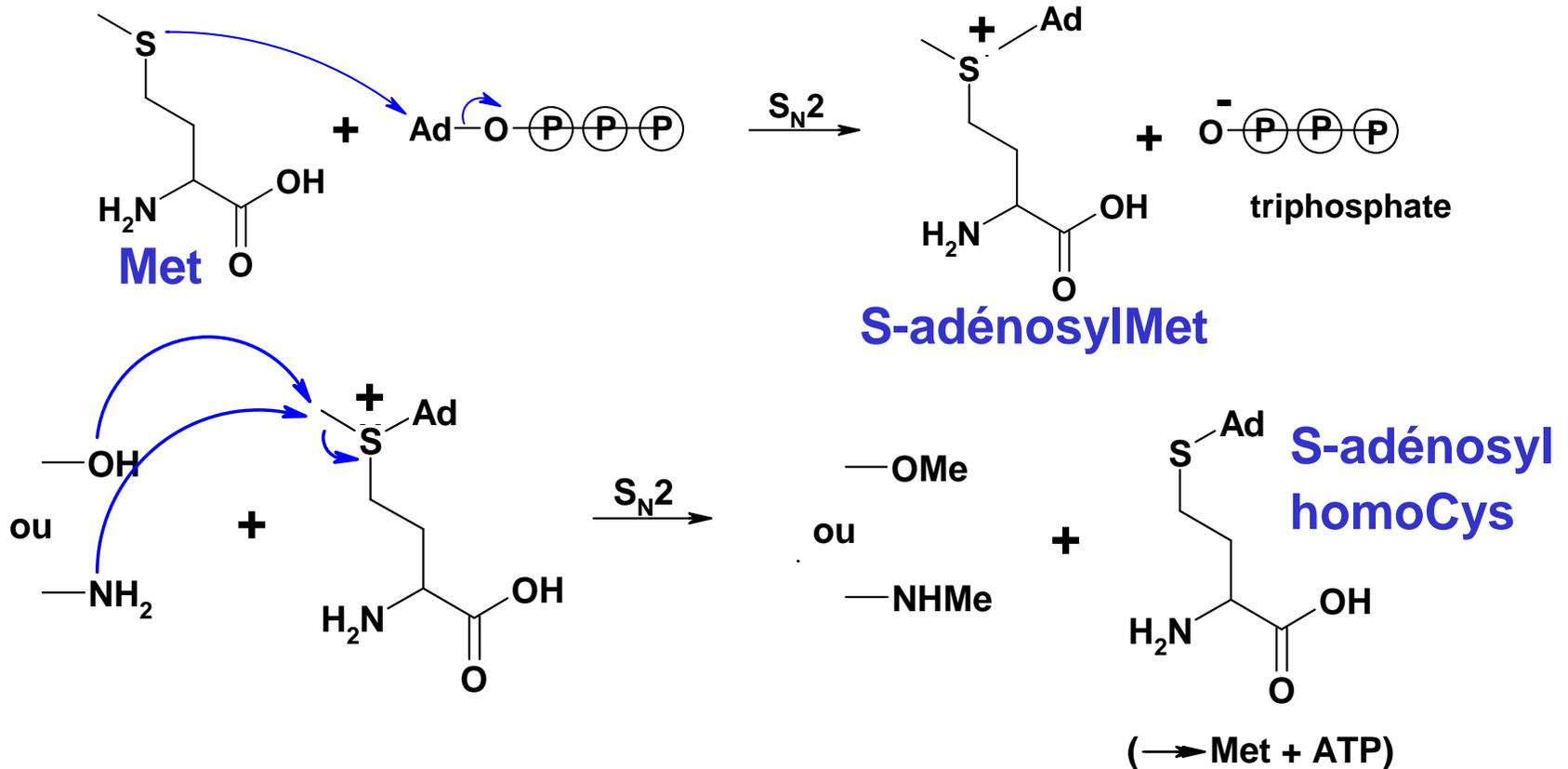


morphine (R = R' = H)

codéine (R = CH₃, R' = H)

S_N2 dans la cellule

Méthylations biochimiques

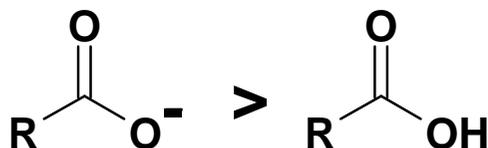


Comparaison S_N1 - S_N2

	S_N1	S_N2
Structure RX		
primaire	jamais	couramment
secondaire	parfois	parfois
tertiaire	couramment	jamais (encomb.)
Stéréochimie	racémisation	inversion
Nucléophile	$v \neq f([Nu])$	$v = f([Nu])$
	Nu neutre	Nu anionique

Échelle de nucléophilie

1. Ions plus Nu que molécules neutres corresp.



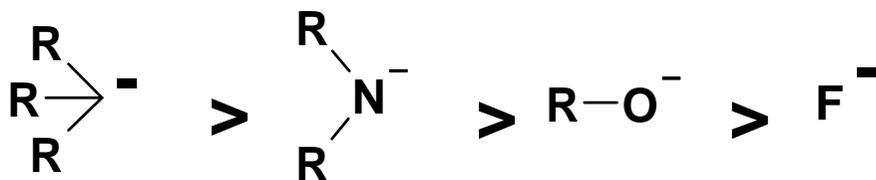
2. Colonne tableau, éléments bas + Nu



Moins électro-



3. Ligne tableau, éléments gauche + Nu

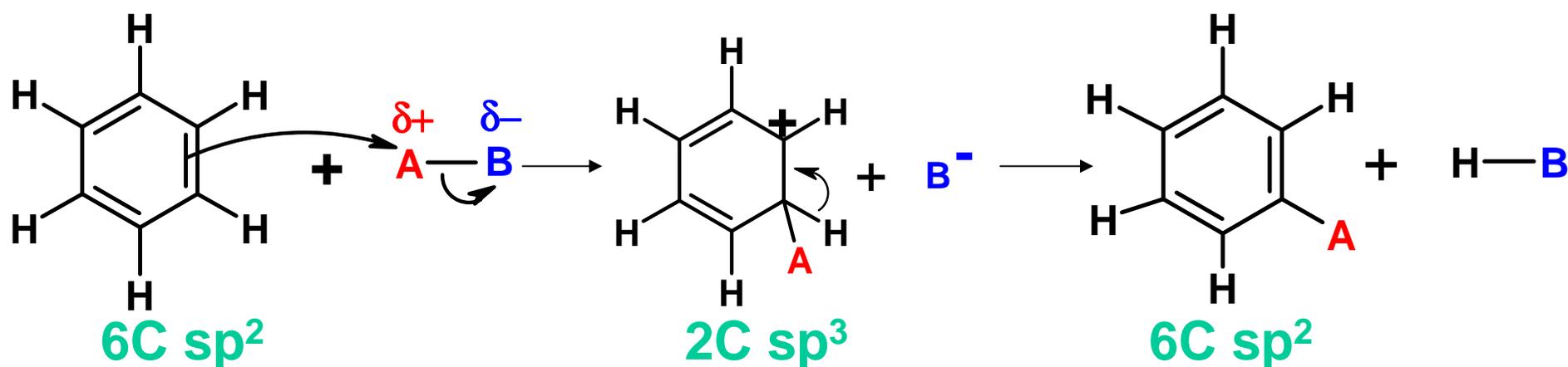


Moins électro-



Substitutions électrophiles

- Essentiellement en série aromatique

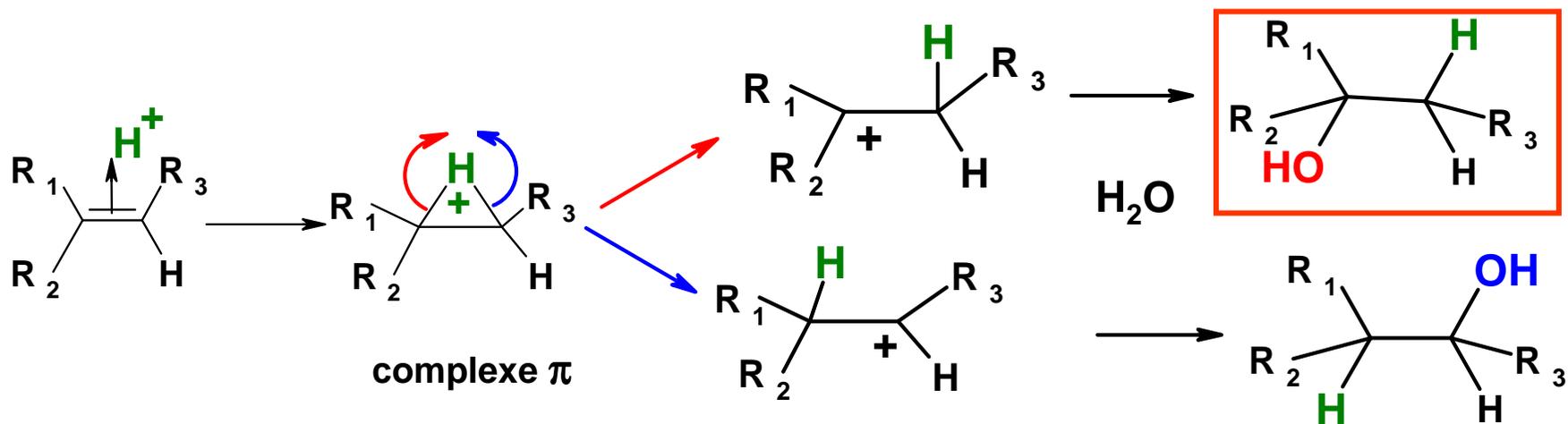


- Orientation de la substitution dépend de la nature des groupements déjà présents sur cycle

Réactions d'addition

- Composés insaturés

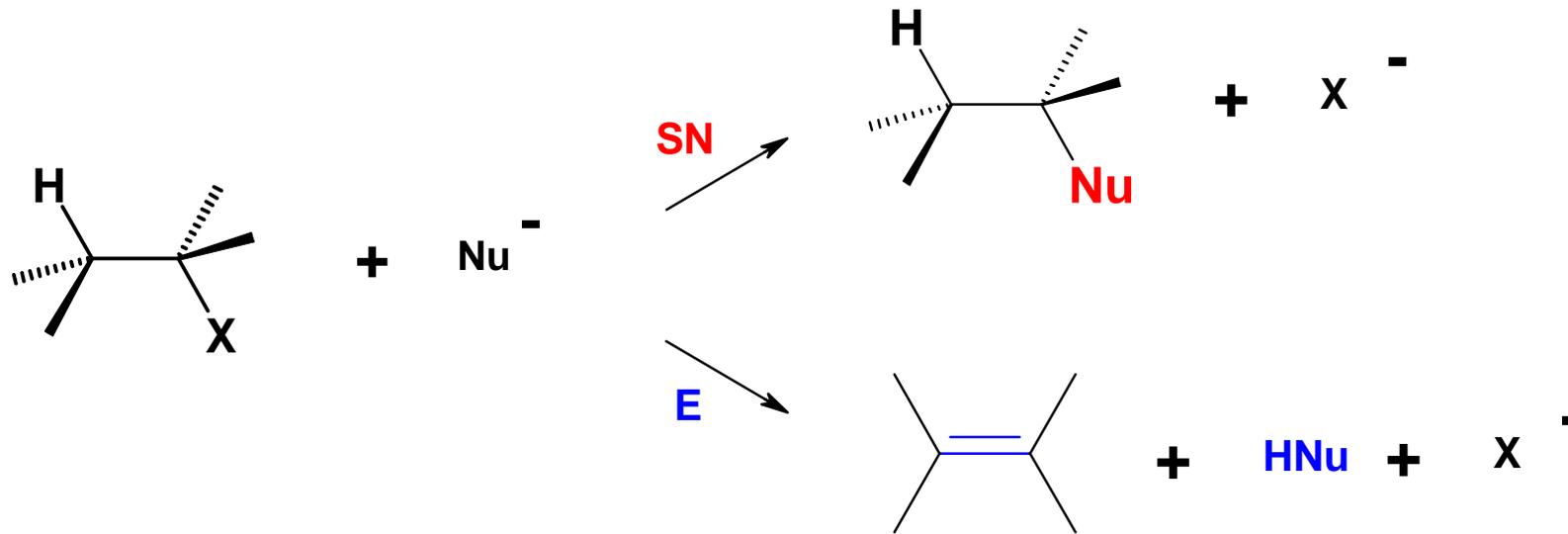
ex. formation d'alcools par hydratation des alcènes



- Règle de Markovnikov :
H migre sur le C le + hydrogéné
(carbocation le + stable)

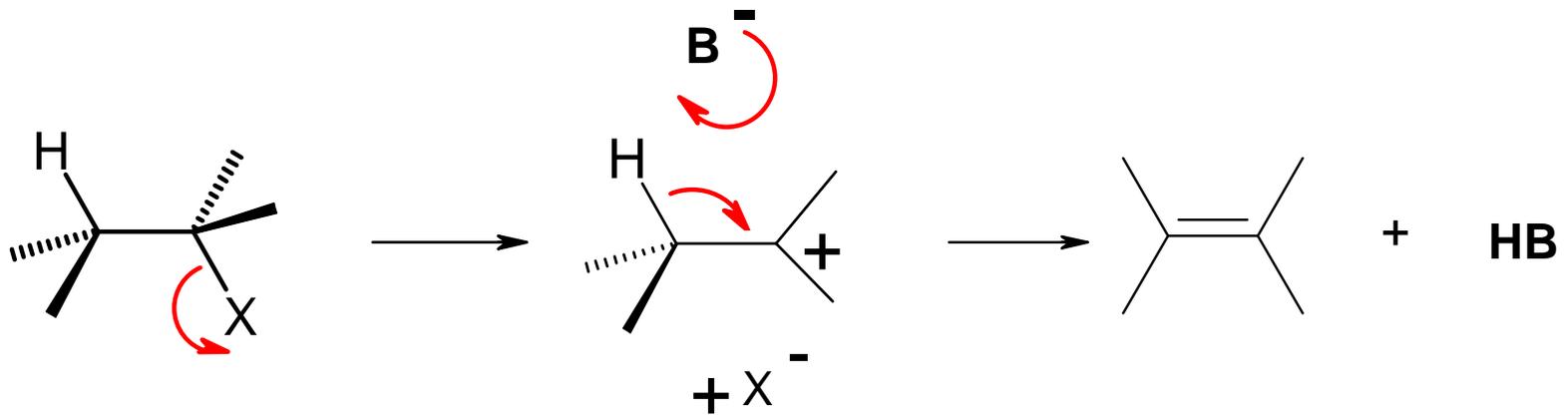
Réactions d'élimination

- 2 types E1 et E2, compétition avec S_N1 et S_N2



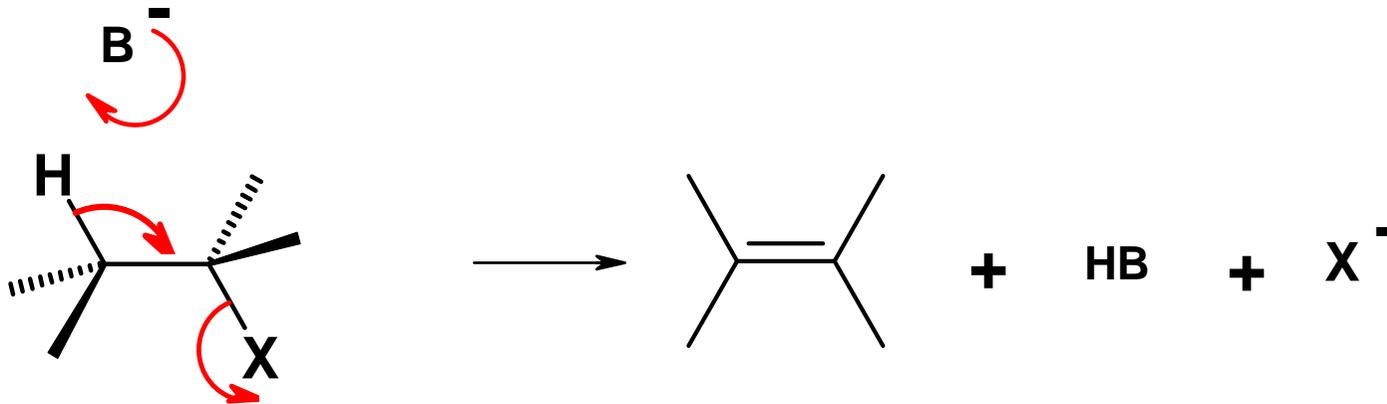
Réactions d'élimination

- mécanisme E1 monomoléculaire ($v = k [RX]$)
2 étapes
passage par un carbocation



Réactions d'élimination

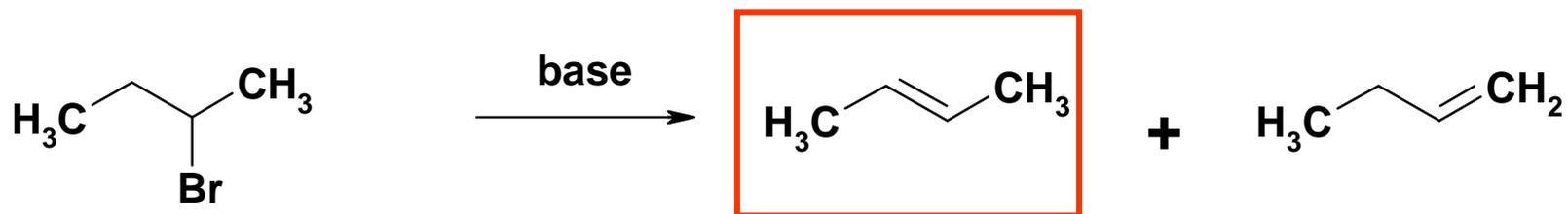
- mécanisme E2 bimoléculaire ($v = k [RX][B^-]$)
1 étape, processus continu



Réactions d'élimination

Groupe éliminable en milieu de chaîne

→ Problème de régioisomérisie



- Règle de Saytzev :

On obtient la double liaison la + substituée

Réactions de transposition

- Mécanisme intermédiaire entre attaque nucléophile et réaction électrophile
- Nu⁻ et E agissent simultanément
- Ex : hydrolyse des ac. nucléiques par ribonucléase

énolisation des cétones

