

LES SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES EN SÉRIE ALIPHATIQUE S_N1 ET S_N2

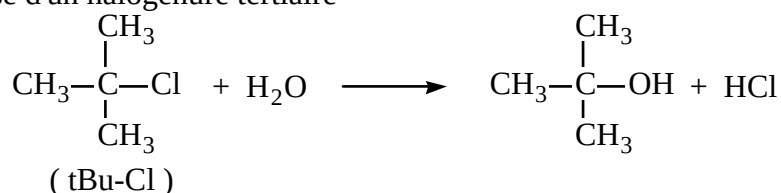
2 - LE MÉCANISME S_N1

a - Constatations expérimentales

• **Cinétique** : l'étude des réactions de substitution nucléophile a montré qu'un nombre important de celles-ci sont des réactions d'ordre 1.

La concentration du nucléophile dans le milieu réactionnel n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Exemple : hydrolyse d'un halogénure tertiaire

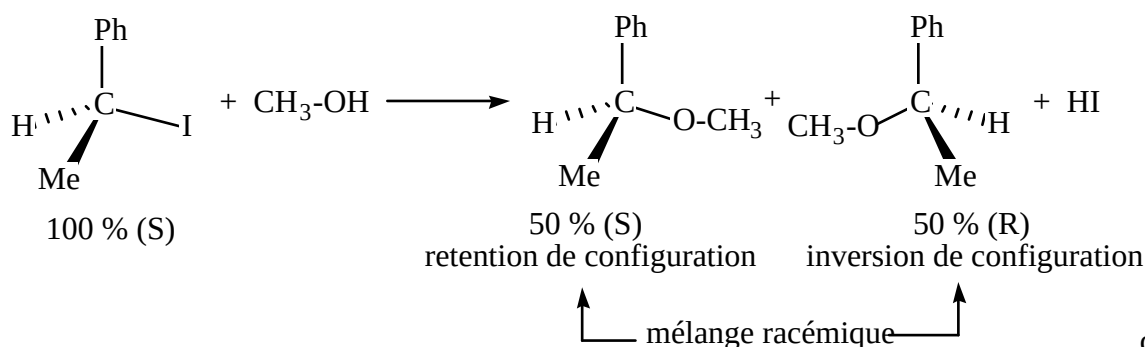


$$v = - \frac{d[\text{tBuCl}]}{dt} = k [\text{tBuCl}]$$

Réaction appelée substitution nucléophile d'ordre 1 ou S_N1.

• **Stéréochimie** : lorsque ces réactions sont effectuées sur un carbone asymétrique, elles s'accompagnent toujours d'une racémisation.

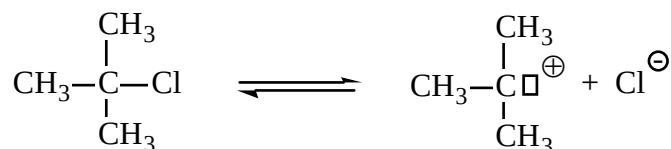
Exemple : méthanolyse du (S)-1-iodo-1-phényléthane



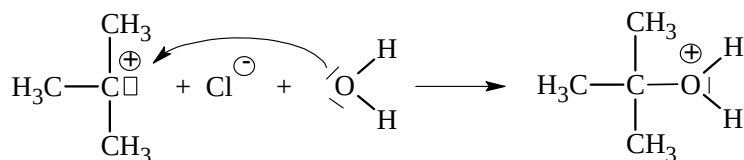
b – Mécanisme

Pour rendre compte de ces observations, il a été proposé un mécanisme en plusieurs étapes. Pour l'exemple avec le chlorure de tert-butyle, nous aurons:

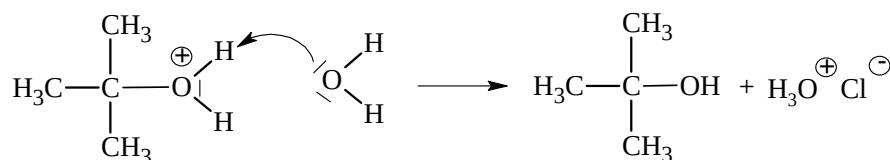
- une première étape : monomoléculaire, lente, au cours de laquelle a lieu la rupture hétérolytique de la liaison C—X.



- une deuxième étape : très rapide, au cours de laquelle le nucléophile (ici H₂O) réagit avec le carbocation



- une troisième étape : très rapide également, au cours de laquelle le produit de la réaction se forme.



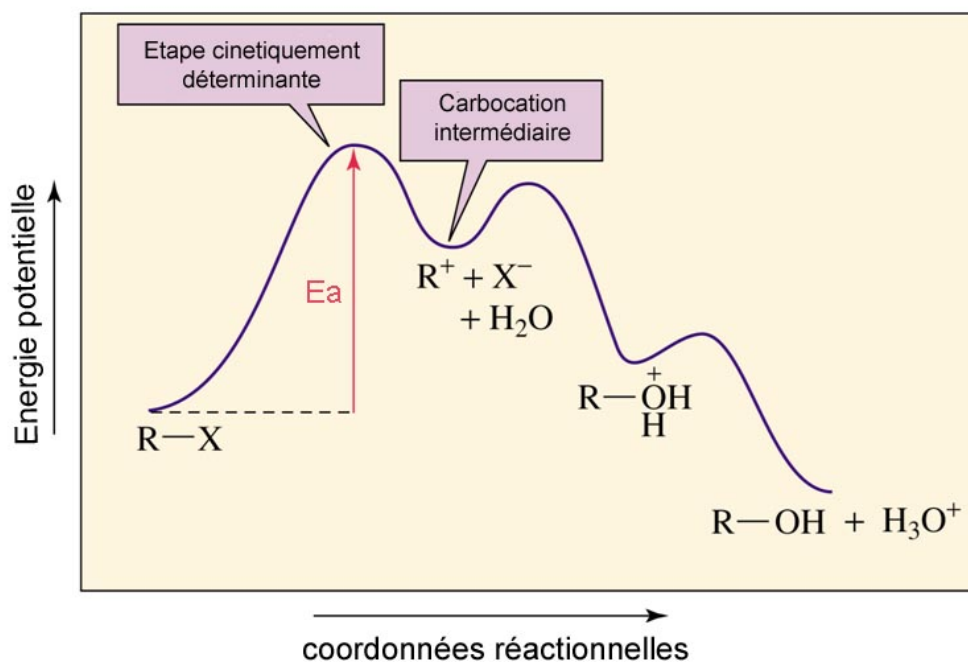
Comme la cinétique d'une réaction est toujours imposée par l'étape lente, la vitesse de formation du produit t-Bu-OH est égale à celle de formation du carbocation Me₃C⁺.

$$\frac{d[\text{tBuOH}]}{dt} = - \frac{d[\text{tBuCl}]}{dt} = k [\text{tBuCl}]$$

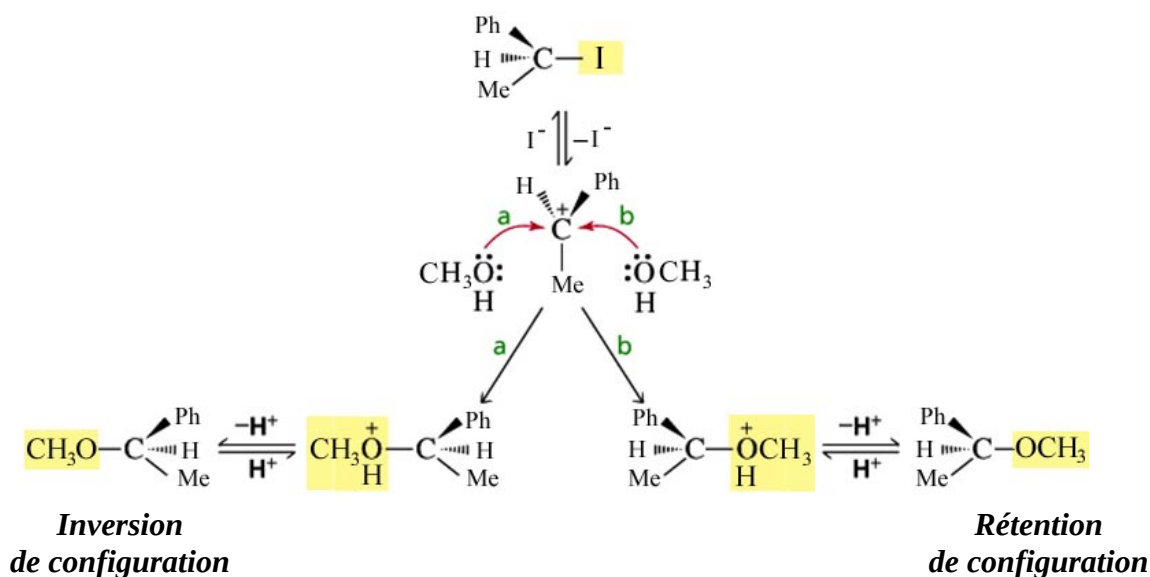
L'ordre 1 de la réaction est ainsi expliqué. La première étape est appelée étape déterminante de la vitesse.

Remarque : l'ordre global de la réaction = 1 et la molécularité = 2. Cela montre qu'il s'agit bien d'une réaction complexe passant au moins par deux états de transition.

Profil énergétique



Dans le cas d'un carbone asymétrique, le carbocation qui se forme étant plan, l'attaque nucléophile aura lieu de façon aléatoire sur l'une ou l'autre de ses faces conduisant ainsi à un mélange racémique de deux énantiomères.

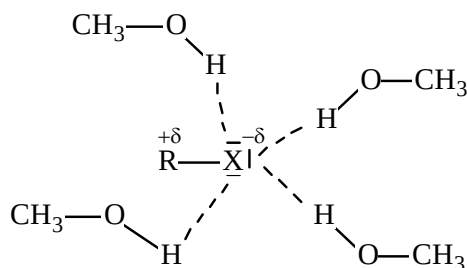


Conclusion : la S_N1 n'est pas stéréospécifique.

c - Autres résultats expérimentaux

• Influence du solvant :

un solvant polaire protique augmente la vitesse de S_N1 car il forme des liaisons hydrogène avec le groupement partant. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C—X pour fournir le carbocation.



• Réactivité des halogénures - aptitude nucléofuge du groupe sortant:

La réactivité des halogénures d'alkyle, dans un mécanisme de substitution nucléophile en général, décroît selon la séquence : $R-I > R-Br > R-Cl \gg R-F$
le plus réactif le moins réactif

En effet, pour la réaction : $R-X \rightleftharpoons R^{\oplus} + X^{\ominus}$

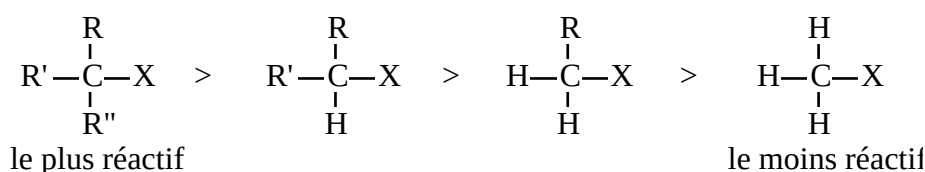
la variation de l'enthalpie libre standard pour les différents halogènes ΔG_X° suit le classement suivant : $\Delta G_F^{\circ} > \Delta G_{Cl}^{\circ} > \Delta G_{Br}^{\circ} > \Delta G_I^{\circ}$ comme le montre le tableau ci après :

X	ΔG_X° (KJ / mol)	longueur de liaison C—X (pm*)
F	443	142
Cl	309	177
Br	247	191
I	197	212

d'où l'ordre de réactivité énoncée précédemment.

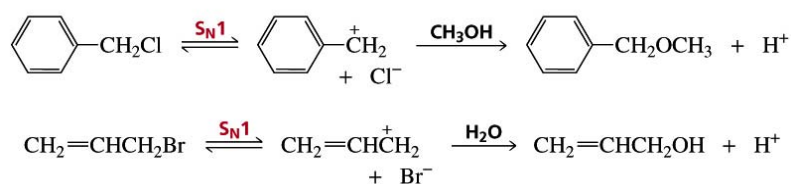
• Influence de la stabilité des carbocations sur la vitesse de la S_N1 :

Pour un halogène donné, la vitesse de formation du carbocation à partir de C—X augmente de l'halogénure primaire jusqu'à l'halogénure tertiaire:



Cependant, un carbocation primaire peut être stabilisé par effet mésomère (+M) : cas des halogénures benzyliques $Ph-CH_2-X$ et allyliques $CH_2=CH-CH_2-X$.

Exemples:

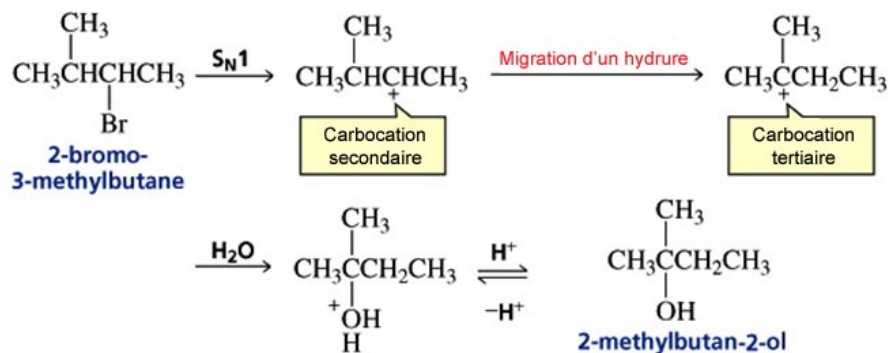


* 1 picomètre = 10^{-12} m

• Réarrangement :

Le carbocation formé lors de la première étape d'une S_N1 peut soit réagir tel quel avec le nucléophile, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable. Les proportions des produits "normaux" et "réarrangés" résultent des valeurs relatives des constantes de vitesse des deux processus.

Exemple 1:



Exemple 2:

