

CQFR : S_N1 - Compétition S_N1 vs S_N2

S_N1 :

- *Définition* : Caractéristiques expérimentales (ordre 1, intermédiaire carbocation)
- La réaction de **S_N1 n'est pas stéréosélective donc pas stéréospécifique.**
- Savoir écrire son mécanisme + intermédiaire réactionnel
- Savoir faire le lien entre le profil $E_p=f(c.r.)$ et les étapes du mécanisme
- Facteurs influençant la vitesse de réaction = facteurs qui stabilisent l'intermédiaire réactionnel (cf. Postulat de Hammond). Un carbocation est d'autant plus facilement formé qu'il est :
 - substitué (effets inductifs donneurs)
 - conjugué (effet mésomère donneur)
 - que le groupe partant est bon
 - que le solvant est dissociant

S_N1 vs S_N2 :

- Connaitre les facteurs permettant de prédire si la réaction est une S_N1 ou une S_N2 (classés par ordre décroissant de priorité) :

	S _N 1	S _N 2
Classe du C électrophile	II ou III ou <i>carbocation stabilisé par</i> mésomérie	I ou II
Force du nucléophile	Faible	Forte
Solvant	Dissociant	Polaire
Pouvoir Nucléofuge	Le pouvoir nucléofuge est peu discriminant	

- Connaitre les facteurs expérimentaux permettant de reconnaître si la réaction est une S_N1 ou une S_N2 :

	S _N 1	S _N 2
Cinétique	$v = k.[R - Y]$	$v = k.[R - Y][Nu]$
Stéréochimie	Non stéréosélective	Stéréosélective et stéréospécifique

Activation de l'électrophilie

- Méthodes d'activation électrophile des alcools à connaître :
 - activation acide (ajout de H^+ pour former $R - OH_2^+$)
 - activation par transformation en halogénoalcane ($R - OH \rightarrow R - X$)
 - activation par transformation en tosyle ($R - OH \rightarrow R - OTs$)
- Savoir justifier le caractère plus électrophile des produits obtenus grâce aux trois réactions ci-dessus.

Quelques définitions introduites pendant le cours

Postulat de Hammond : Le postulat de Hammond dit que lorsqu'un état de transition (ET) et un minimum d'énergie potentiel voisin (réactif, produit ou intermédiaire réactionnel) ont des énergies voisines, alors l'état de transition ressemble à ce minimum d'énergie.

En pratique pour un acte élémentaire exothermique l'état de transition ressemblera au réactif et pour un acte élémentaire endothermique l'état de transition ressemblera au produit.

Ce postulat s'applique bien dans le cas de la S_N1 où l'état de transition de l'ECD ressemble au carbocation.

Mélange racémique : Solution contenant 50% de chaque énantiomères, cette solution a donc un pouvoir rotatoire nul.

Mélange énantiomériquement enrichi : Solution contenant plus d'un énantiomère que d'un autre, cette solution a donc un pouvoir rotatoire non nul.

Solution énantiopure : Solution contenant seulement un énantiomère.