Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

Plan :

****

IV- REACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE 2

1- Exemples de substitutions nucléophiles 2
a- Nucléophile chargé négativement 2
b- Nucléophile neutre 2

2- Compétition substitution nucléophile/élimination 2
a- Nucléophile/base 2
b- Compétition nucléophilie/basicité 2
c- Exemples 3

3- Aspects expérimentaux des substitutions nucléophiles 4
a- Aspects expérimentaux de la SN1, substitution nucléophile unimoléculaire : 4
b- Aspects expérimentaux de la SN2, substitution nucléophile bimoléculaire : 5

4- Mécanismes limites des substitutions nucléophiles 6
a- Mécanisme de la SN1 : Cas du nucléophile chargé négativement 6
b- Mécanisme de la SN1 : Cas du nucléophile neutre 8
c- Mécanisme de la SN2 : Mécanisme concerté en une seule étape ; cas d'un nucléophile chargé négativement 8
d- Mécanisme de la SN2 : Mécanisme concerté en une seule étape ; cas d'un nucléophile neutre ... 10

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

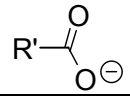
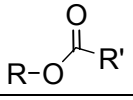
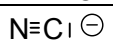
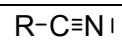
IV- Réactions de substitution nucléophile

1- Exemples de substitutions nucléophiles

Le ***nucléophile*** utilisé peut être neutre ***Nu-H*** ou chargé négativement ***Nu^-***.

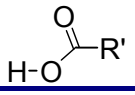
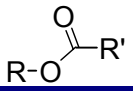
a- Nucléophile chargé négativement

- Réactions de substitutions nucléophiles avec un ***nucléophile chargé négativement Nu^-*** :

Type 1 : R-X + Nu^- → R-Nu + X^-		
Nucléophile Y^-	**Produit R-Nu**	**Nom du produit**
Ion iodure I^-	R-I	*Iodure d'alkyle*
Ion hydroxide OH^-	R-OH	*Alcool*
Ion alcoolate $R'O^-$	R-OR'	*Ether-oxyde*
Ion carboxylate 		*Ester*
Ion cyanure 		*Nitrile*

b- Nucléophile neutre

- Réactions de substitutions nucléophiles avec un nucléophile neutre ***Nu-H*** :

Type 2 : R-X + Nu-H → R-Y + H-X		
Nucléophile H-Y^-	**Produit R-Nu**	**nom du produit**
Eau H-OH	R-OH	*Alcool*
Alcool H-OR'	R-OR'	*Ether-oxyde*
Ammoniac H-NH_2	R-NH_2	*Amine primaire*
Amine primaire H-NHR'	R-NHR'	*Amine secondaire etc…*
Acide carboxylique 		*ester*

2- Compétition substitution nucléophile/élimination

a- Nucléophile/base

Le ***nucléophile*** peut être neutre ou chargé négativement. Il s'agit d'une ***base de Lewis***, molécule ou ion susceptible de céder un ***doublet d'électrons non-liants***. Il est d'autant plus nucléophile que la charge négative est importante mais le caractère basique est lui aussi exacerbé par cette charge négative.

Ce ***nucléophile*** présente alors des propriétés de ***base au sens de Brönsted*** et peut donc arracher un proton acide porté par le carbone en β de celui qui porte l'halogène.

b- Compétition nucléophilie/basicité

La ***compétition nucléophilie*** / ***basicité*** est liée :

- à la ***taille*** du nucléophile,
- à sa ***charge*** négative,
- ainsi qu'à la ***polarisabilité*** de l'atome portant la charge négative.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

Lorsque le ***nucléophile*** est volumineux et de charge négative, l'attaque sur le carbone tétraédrique α lié à l'halogène est gênée par l'encombrement stérique du nucléophile volumineux. Au contraire, le proton H_β porté par le carbone β est plus accessible que le carbone α car ce proton H_β est moins encombré. Le nucléophile agit alors en tant que base, et arrache le proton en β. Il y a formation du ***produit d'élimination*** (***alcène***), de l'acide conjugué de la base (BH) et d'un ion halogénure X^-.

La réaction d'***élimination*** est de plus favorisée par rapport à la réaction de ***substitution nucléophile*** en travaillant à ***température élevée*** (en général au ***reflux*** du solvant : on utilise un ballon surmonté d'un réfrigérant à eau, les vaepurs de solvant condensées « refluent » vers le ballon). On forme alors l'***alcène***, composé beaucoup plus ***stable thermodynamiquement*** qu'un produit de substitution nucléophile. Il s'agit d'un ***contrôle thermodynamique***.

Le ***nucléophile*** est d'autant meilleur nucléophile que base qu'il est donc :

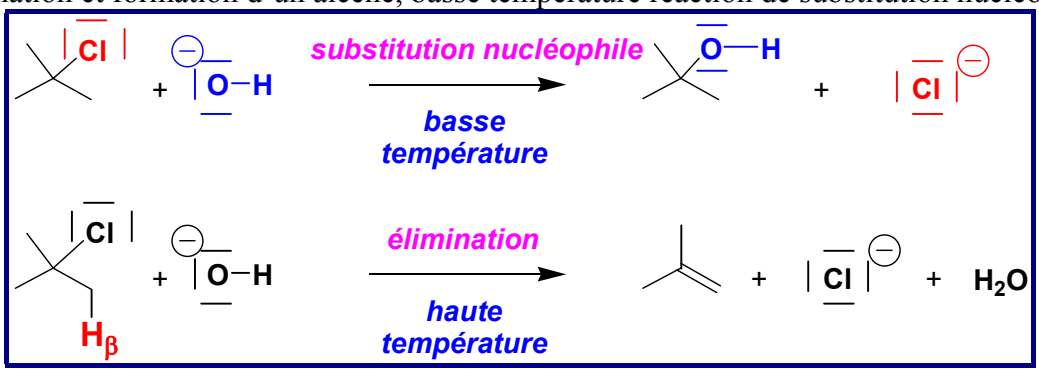
- de ***taille moyenne*** ou faible
- et ***neutre***.

D'autre part, dans le cas où il est chargé négativement, plus l'atome portant cette charge négative est ***polarisable***, plus le doublet non-liant porté par cet atome peut se déformer et « atteindre » le carbone α. Il s'agit alors d'un ***bon nucléophile***.

La réaction de ***substitution nucléophile*** est également favorisée par rapport à la réaction d'élimination en travaillant à ***basse température***. On forme alors préférentiellement le produit de ***substitution nucléophile*** R-Nu et un ion halogénure X^-, le produit de substitution nucléophile étant le produit le plus rapidement formé par rapport au produit d'élimination. Il s'agit d'un ***contrôle cinétique***.

c- Exemples

Par exemple, un ion hydroxyde, HO^-, est à la fois nucléophile et base. En contrôlant la température, l'expérimentateur oriente la réaction dans le sens souhaité : température élevée, réaction d'élimination et formation d'un alcène, basse température réaction de substitution nucléophile :



Compétition substitution nucléophile et élimination

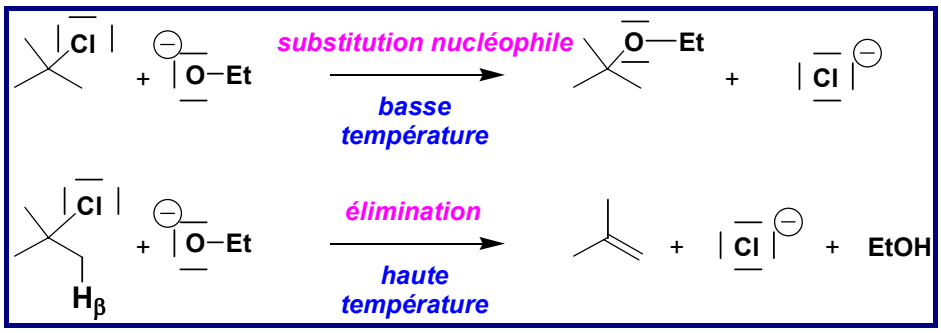
Un ion éthanolate, base conjuguée de l'éthanol, est un bon nucléophile mais également une bonne base (base plus forte que l'eau, car le pKa (ROH/RO^-) est de l'ordre de 16 à 18).

En contrôlant la température, l'expérimentateur oriente la réaction dans le sens souhaité :

- à ***température élevée***, réaction d'***élimination*** ;
- à ***basse température*** réaction de ***substitution nucléophile*** :

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

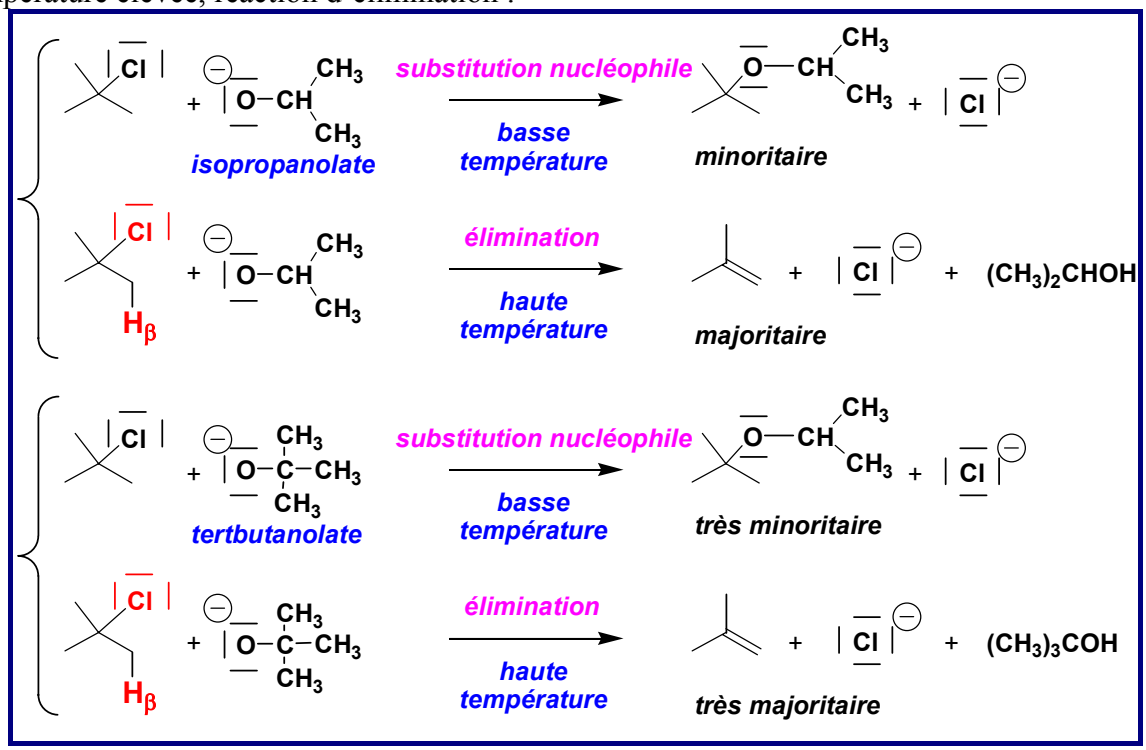
Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.



Compétition substitution nucléophile et élimination

L'ion isopropanolate, $(CH_3)_2CHO^-$, ou bien l'ion *tert*-butanolate, $(CH_3)_3CO^-$, agissent plus en tant que ***base*** qu'en tant que ***nucléophile*** car l'***encombrement stérique*** autour de l'oxygène est de plus en plus important.

La réaction d'***élimination*** est donc favorisée au détriment de la réaction de ***substitution nucléophile***. En contrôlant la température, l'expérimentateur oriente la réaction dans le sens souhaité, à savoir une réaction d'élimination avec un nucléophile fortement encombré qui n'agit qu'en tant que base : température élevée, réaction d'élimination :



Compétition substitution nucléophile et élimination

3- Aspects expérimentaux des substitutions nucléophiles

On observe en fonction des conditions expérimentales et des réactifs deux mécanismes limites de substitution nucléophile : ***SN1*** ou ***substitution unimoléculaire*** et ***SN2*** ou ***substitution bimoléculaire***. Les aspects expérimentaux de ces deux réactions sont les suivants :

a- Aspects expérimentaux de la SN1, substitution nucléophile unimoléculaire :

- ***réaction d'ordre 1*** : v = k.[R-X], vitesse indépendante de la concentration en nucléophile dont la vitesse augmente lorsque la ***polarité*** et le caractère ***protique*** du ***solvant*** augmente ;

- réaction ***non stéréosélective*** : si l'on part d'un ***halogénure d'alkyle optiquement pur***, le milieu réactionnel perd son activité optique : il y a ***racémisation*** c'est-à-dire formation d'un mélange équimolaire de deux énantiomères) ;

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.