

Chapitre XIV : Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

Plan :

IV- REACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLEOPHILE	2
1- Exemples de substitutions nucléophiles.....	2
<i>a- Nucléophile chargé négativement.....</i>	<i>2</i>
<i>b- Nucléophile neutre</i>	<i>2</i>
2- Compétition substitution nucléophile/élimination.....	2
<i>a- Nucléophile/base.....</i>	<i>2</i>
<i>b- Compétition nucléophilie/basicité.....</i>	<i>2</i>
<i>c- Exemples.....</i>	<i>3</i>
3- Aspects expérimentaux des substitutions nucléophiles	4
<i>a- Aspects expérimentaux de la SN1, substitution nucléophile unimoléculaire :.....</i>	<i>4</i>
<i>b- Aspects expérimentaux de la SN2, substitution nucléophile bimoléculaire :</i>	<i>5</i>
4- Mécanismes limites des substitutions nucléophiles	6
<i>a- Mécanisme de la SN1 : Cas du nucléophile chargé négativement.....</i>	<i>6</i>
<i>b- Mécanisme de la SN1 : Cas du nucléophile neutre</i>	<i>8</i>
<i>c- Mécanisme de la SN2 : Mécanisme concerté en une seule étape ; cas d'un nucléophile chargé négativement.....</i>	<i>8</i>
<i>d- Mécanisme de la SN2 : Mécanisme concerté en une seule étape ; cas d'un nucléophile neutre... 10</i>	

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
<i>Ion iodure I⁻</i>					R-I		<i>Iodure d'alkyle</i>
<i>Ion hydroxide OH⁻</i>					R-OH		<i>Alcool</i>
<i>Ion alcoolate R'O⁻</i>					R-OR'		<i>Ether-oxyde</i>
<i>Ion carboxylate</i> $\text{R}'-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$					$\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$		<i>Ester</i>
<i>Ion cyanure</i> $\text{I} \equiv \text{C} \text{I}^-$					R-C≡N		<i>Nitrile</i>

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
<i>Eau H-OH</i>					R-OH		<i>Alcool</i>
<i>Alcool H-OR⁻</i>					R-OR'		<i>Ether-oxyde</i>
<i>Ammoniac H-NH₂</i>					R-NH ₂		<i>Amine primaire</i>
<i>Amine primaire H-NHR'</i>					R-NHR'		<i>Amine secondaire etc...</i>
<i>Acide carboxylique</i> $\text{H}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$					$\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}'$		<i>ester</i>

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.

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 vapeurs 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 :

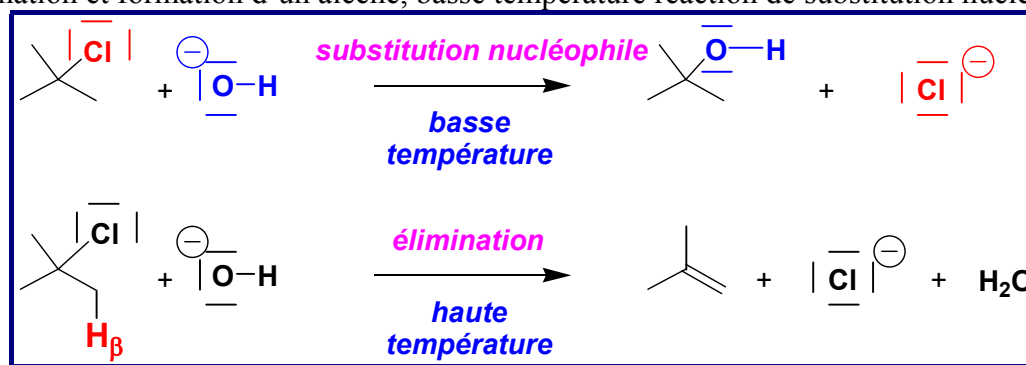
- de **taille moyenne** ou faible
- et **neutre**.

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

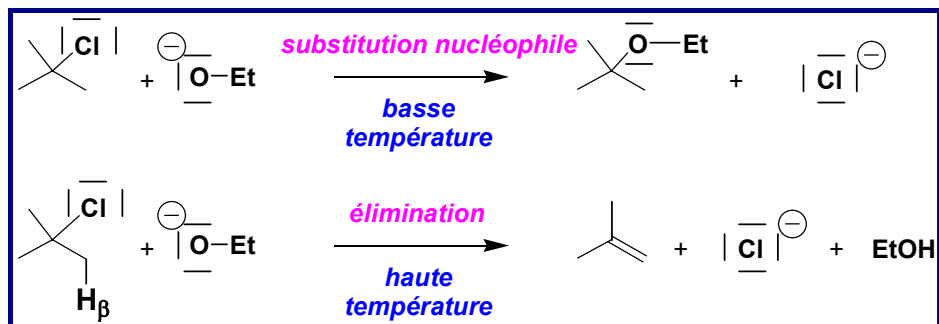
Par exemple, un ion hydroxyde, HO^- , est à la fois nucléophile et base. En contrôlant la température, l'expérimentateur oriente la réaction dans le sens souhaité : température élevée, réaction d'élimination et formation d'un alcène, basse température réaction de substitution nucléophile :



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 pK_a (ROH/RO^-) est de l'ordre de 16 à 18).

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

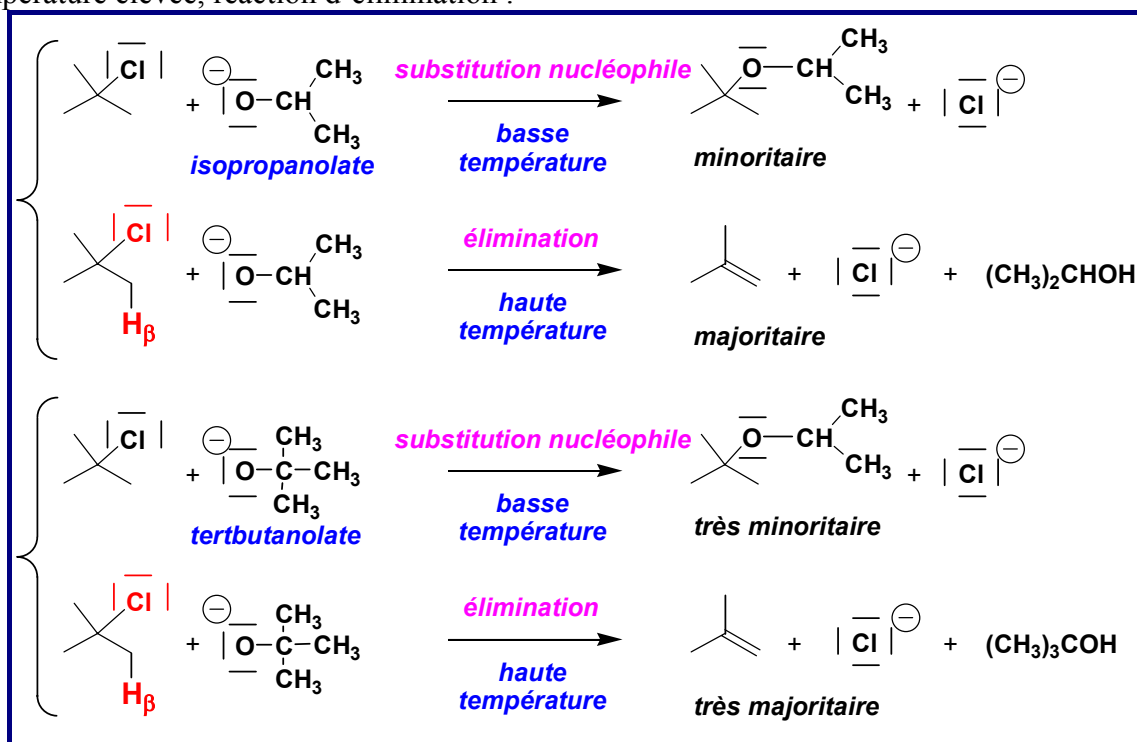
- à **température élevée**, réaction d'**élimination** ;
- à **basse température** réaction de **substitution nucléophile** :



Compétition substitution nucléophile et élimination

L'ion isopropanolate, $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$, ou bien l'ion *tert*-butanolate, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, 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 : $v = k.[\text{R-X}]$, 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) ;