

Chimie organique

Chapitre 3 : Les dérivés halogénés : Substitutions Nucléophiles

Savoir	Savoir faire
Mécanismes limites SN2 propriétés cinétiques et stéréochimiques.	<ul style="list-style-type: none">• Justifier le choix d'un mécanisme limite SN2 ou SN1• Prévoir ou analyser la stéréochimie.• Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité.• Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une SN1.
Mécanismes limites SN1 propriétés cinétiques et stéréochimiques.	

I) Caractéristiques des réactifs

1) Nucléophiles et électrophiles

Nucléophile : se dit d'un réactif qui forme avec un autre réactif, l'électrophile, une liaison en apportant le doublet d'électrons liants.

Electrophile : se dit d'un réactif qui forme avec un autre réactif, le nucléophile, une liaison dont les deux électrons proviennent du nucléophile.

Exemples :

- méthanal

- Ethanol

Une réaction entre un nucléophile et un électrophile se fait à l'aide d'une flèche courbe du doublet donneur d'électrons du nucléophile vers le site accepteur d'électrons de l'électrophile.

Exemple : Réaction entre l'ion hydroxyde et le méthanal

2) Modélisation microscopique d'une réaction

Une réaction, modélisée par une équation-bilan, peut se dérouler en plusieurs étapes. Il s'agit d'**actes élémentaires** se déroulant à l'échelle microscopique. En chimie organique, on représente les ruptures et créations de liaisons par des **flèches courbes** correspondant aux **déplacements des doubles électroniques**.

Il s'agit généralement d'étapes avec :

- un nombre restreint de molécules,
- un nombre restreint de créations/ruptures de liaisons.

Exemple: Hydratation d'un alcène

3) Caractérisation des réactions

Régiosélectivité : Une réaction chimique est dite **régiosélective** si l'un des réactifs ou des intermédiaires réactionnels réagit préférentiellement avec certains sites d'un autre réactif parmi plusieurs possibilités, conduisant préférentiellement à certains produits parmi plusieurs possibles.

Exemple : Réaction entre l'ion hydroxyde et le 3-oxobutanal.

Stéréosélectivité : Une réaction chimique est dite **stéréosélective** si elle conduit à la formation préférentielle d'un stéréoisomère parmi plusieurs possibles. Elle sera **stéréospécifique** si on obtient la formation d'un seul stéréoisomère.

Exemple : Hydrogénation du butyne en but-2-ène.

II) Les dérivés halogénés

1) Structure

Structure : les dérivés halogénés présentent une liaison Carbone-Halogène (l'halogène F, Cl, Br ou I sera noté X).

Nomenclature : il s'agit d'halogénoalcane ou d'halogénure d'alkyle.

Classe : cette caractéristique est fonction du nombre de groupements différents de H liés au carbone portant l'atome d'halogène

Propriétés :

Atome	Électronégativité (échelle de Pauling)	Moment dipolaire (en Debye)	Distance C-X (en pm)
F	4,0	1,81	135
Cl	3,2	1,87	177
Br	3,0	1,8	194
I	2,7	1,64	214

- **Polarité** :

- **Polarisabilité** : La polarisabilité est l'effet de la déformation du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'influence d'un champ électrique extérieur.

2) Substitution nucléophile bimoléculaire (SN2)

Bilan

Mécanisme

Aspect cinétique

Profil réactionnel

Stéréochimie : la SN2 est caractérisée par l'inversion de Walden. La géométrie du produit est donc imposée par la réaction. Il s'agit donc d'une réaction stéréospécifique.

3) Substitution nucléophile monomoléculaire (SN1)

Bilan

Mécanisme

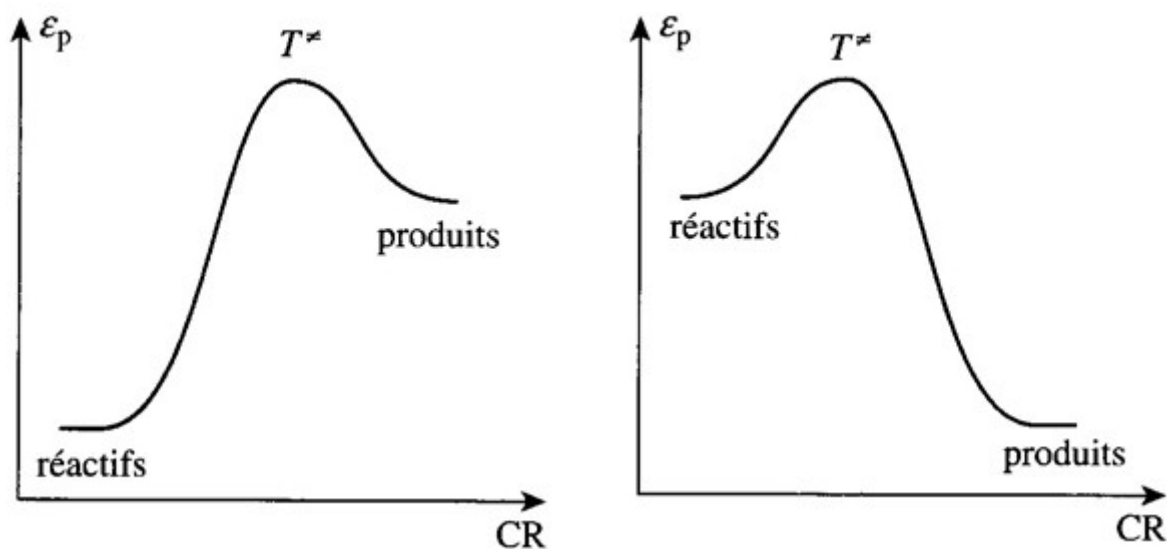
Aspect cinétique

Profil réactionnel

Stereochimie : la SN1 fait intervenir un intermédiaire réactionnel de structure plane : le carbocation. La fixation du nucléophile se déroule de manière équiprobable par rapport aux deux faces de ce plan. La réaction n'est donc pas stéréosélective.

4) Stabilité du carbocation

Postulat de Hammond : Si deux états sont consécutifs dans un processus réactionnel et ont des énergies voisines, leur interconversion n'entraîne qu'une faible réorganisation de structure.



Le mécanisme S_N1 fait apparaître un intermédiaire réactionnel : le carbocation. Il est nécessaire d'étudier sa stabilité pour étudier ce mécanisme.

Influence des groupements inductifs : le carbocation est stabilisé par des groupements inductifs donneur et est destabilisé par des groupements inductifs attracteurs.

Influence des formes mésomères : le carbocation est stabilisé par des groupements mésomères donneurs et est destabilisé par des groupements mésomères attracteurs.

5) Compétition entre substitutions nucléophiles

Influence de la classe du dérivé halogéné

Influence de la nature du nucléophile

Influence du solvant