

Cours 3 : SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE BIMOLECULAIRE – S_N2

Table des matières

1	Comment écrire un mécanisme réactionnel en chimie organique ?	2
1.1	Étape élémentaire	2
	Acte élémentaire :	2
	Intermédiaire réactionnel :	2
1.2	Électrophilie et nucléophilie	2
	Électrophile :	2
	Nucléophile :	2
1.3	Réversibilité d'une étape élémentaire	2
2	Substitution Nucléophile Bimoléculaire (S_N2)	3
2.1	Résultats expérimentaux :	3
2.1.1	Bilan	3
2.1.2	Cinétique	3
2.1.3	Stéréochimie	3
2.1.4	Définitions	3
	Substitution :	3
	Nucléofuge :	3
2.2	Mécanisme :	3
2.2.1	Écriture conventionnelle du mécanisme :	3
2.2.2	Interprétation orbitalaire :	4
2.3	Profil énergétique et état de transition	4
2.4	Stéréospécificité	4
2.4.1	Définitions	4
	Stéréosélectivité :	4
	Stéréospécificité :	4
2.4.2	Cas de la S _N 2	4
2.5	Étude de quelques paramètres influençant la vitesse de la réaction dans le cas des halogénoalcane :	4
2.5.1	Choix de l'halogène	4
	Polarisation :	4
	Polarisabilité :	4
2.5.2	Environnement du carbone électrophile	5
2.5.3	Force du nucléophile :	5

1 Comment écrire un mécanisme réactionnel en chimie organique ?

1.1 Etape élémentaire

L'écriture d'un mécanisme réactionnel schématise le chemin suivi par le système considéré tout au long de la réaction. Ce chemin est modélisé par une succession d'étapes faisant figurer tous les intermédiaires réactionnels intervenants dans le mécanisme. Chacune de ces étapes représente un acte élémentaire de la réaction, elle doit faire apparaître les ruptures et les créations de liaisons successives par des flèches symbolisant le déplacement des électrons. Pour cela il est essentiel de faire figurer tous les doublets électroniques des molécules à chaque étape.

Acte élémentaire : Un acte élémentaire est une réaction chimique dont l'équation traduit une réalité à l'échelle microscopique.

Intermédiaire réactionnel : Un intermédiaire réactionnel est une espèce intervenant dans un mécanisme réactionnel sans intervenir dans l'équation-bilan de la réaction.

1.2 Électrophilie et nucléophilie

Électrophile : Molécule avec un atome accepteur de doublet électronique (généralement électropositif). Un électrophile possède une orbitale basse vacante de faible énergie.

Exemples :

Nucléophile : Molécule avec atome donneur de doublet électronique. Susceptible de créer une nouvelle liaison en partageant son doublet. Un nucléophile possède une orbitale haute occupée haute en énergie. C'est aussi généralement une base de Lewis.

Exemples :

1.3 Réversibilité d'une étape élémentaire

Lorsque l'on écrit une étape d'un mécanisme réactionnel, cette étape peut être **réversible** ou **non**. Cela se traduit respectivement par l'utilisation de **double flèches** ou d'une **simple flèche** dans l'écriture du mécanisme. On utilise par défaut les doubles flèches. Ceci se justifie par principe de micro réversibilité. Cependant, lorsqu'un produit est largement plus stable que le réactif ou que l'équilibre est déplacé (réactions dites totales) on prendra soin de le signifier à l'aide d'une flèche à sens unique.

Exemples de réactions totales :

- réaction d'un acide et d'une base ($\Delta pK_a > 4$).
- réaction avec dégagement gazeux ou précipitation : il s'agit d'un déplacement total de l'équilibre à cause du changement de phase du produit.
- formation d'une liaison très forte (liaison P=O ou Si-F).

2 Substitution Nucléophile Bimoléculaire (S_N2)

2.1 Résultats expérimentaux :

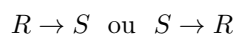
2.1.1 Bilan

2.1.2 Cinétique

On observe une cinétique globale d'ordre 2 : $v = k[RBr][HO^-]$

2.1.3 Stéréochimie

On observe une inversion de configuration du carbone substitué :



2.1.4 Définitions

Substitution : remplacement d'un atome ou d'un groupe d'atome (groupement partant) par un autre.

Nucléofuge : groupe partant lors d'une substitution.

2.2 Mécanisme :

Le carbone α (c'est à dire le carbone lié à l'halogène ou de manière plus générale au groupe partant) est électrophile ($\chi_C = 2,5 < \chi_{Br} = 3,0$), il peut donc être attaqué par un nucléophile.

La réaction admettant un ordre 1 en halogénoalcane et en nucléophile, on en déduit que les deux molécules réagissent ensemble dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

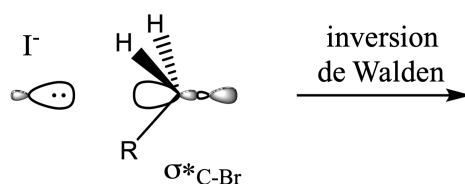
Le carbone étant tétravalent, la liaison $C - Br$ sera rompue, lors de l'approche du nucléophile.

On obtient donc **une seule étape bimoléculaire** (ordre 2) avec attaque du nucléophile en *anti* de l'halogène. Cette approche permet de justifier l'inversion de configuration observée. De plus elle est cohérente avec la minimisation des répulsions stériques et un meilleur recouvrement orbitalaire.

2.2.1 Ecriture conventionnelle du mécanisme :

2.2.2 Interprétation orbitale :

Rupture de la liaison $C - Br$ par apport d'électrons dans l'orbitale sigma antiliante.



2.3 Profil énergétique et état de transition

2.4 Stéréospécificité

2.4.1 Définitions

Stéréosélectivité : Une réaction est stéréosélective si un stéréoisomère de configuration est obtenu **préférentiellement**.

Stéréospécificité : Une réaction stéréosélective est stéréospécifique si le stéréoisomère de configuration obtenu préférentiellement **dépend de la stéréochimie du réactif**.

2.4.2 Cas de la S_N2

Le passage par un complexe activé plan implique un retournement du trièdre ce qui conduit souvent à une inversion de stéréodescripteur (utiliser les règles CIP). Si le nucléophile et le nucléofuge ont la même priorité selon les règles CIP, le $C^* R$ se transforme en $C^* S$ et inversement. La S_N2 est donc une réaction **stéréosélective** et **stéréospécifique**.

Remarque : Attention au cas où l'ordre des substituants défini par CIP change lors de la substitution et donc bien qu'il y ait inversion de Walden il n'y a pas de changement du descripteur stéréochimique...

2.5 Etude de quelques paramètres influençant la vitesse de la réaction dans le cas des halogénoalcanes :

2.5.1 Choix de l'halogène

$H_3C - X$	d_{C-X} (pm)	E_{C-X} (kJ/mol)	Moment dipolaire (D)	$\Delta\chi$
$X = Cl$	177	327	1,87	0,7
$X = Br$	194	285	1,80	0,5
$X = I$	214	213	1,64	0,2

TABLE 1 – paramètres physiques de la série des halogénoéthanés.

Dans l'ordre $X = Cl, Br, I$ on augmente la distance de liaison $C - X$ et la polarisabilité de la liaison donc le groupe partant est un meilleur nucléofuge. Cependant on diminue la polarité de la liaison et donc la charge sur le carbone (voir tableau 1).

Expérimentalement on observe que la réaction est 300 fois plus rapide pour l'iode que pour le chlore à nucléophile constant. La **polarisabilité** de la liaison joue donc un rôle prépondérant dans la réactivité des électrophiles pour une réaction de S_N2 .

Polarisation : La polarisation d'une liaison est la déformation du nuage électronique dans l'état de repos (aussi appelé état fondamental) d'une molécule du à la différence d'électronégativité des atomes.

Polarisabilité : La polarisabilité d'une liaison est sa capacité à déformer son nuage électronique lorsqu'elle se trouve au voisinage d'un réactif (qui crée un champ électrique). La polarisabilité d'une liaison augmente avec le numéro atomique des éléments qui la compose.

2.5.2 Environnement du carbone électrophile

Classer les molécules suivantes par ordre de réactivité pour la S_N2 : $H_3C - Br$, $(HC - CH_2 - Br$ et $(H_3C)_2CH - Br$, respectivement des halogénoalcanes tertiaires, primaires et secondaires.

2.5.3 Force du nucléophile :

Un nucléophile est d'autant plus fort qu'il est :

- **chargé**
- **peu encombré**
- **polarisable**

Par exemple : $I^- > Br^- > Cl^-$

Donner des exemples de nucléophiles et les classer par ordre de nucléophilie croissante.