LES CAHIERS DE CHIMIE ORGANIQUE
POUR LES ÉTUDIANTS DE PRÉPA,
DES LICENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

Cahiers disponibles sur
www.orgapolym.com

CAHIER 5
FONCTIONS CHIMIQUES ET MECANISMES RÉACTIONNELS
« LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS»

Hatem BEN ROMDHANE
Professeur
Université de Tunis El Manar
Faculté des Sciences de Tunis

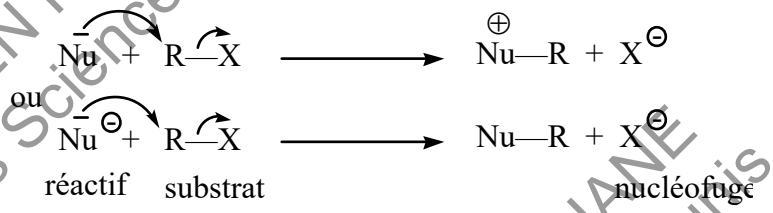
Edition 2018 - 2019

I – Les substitutions nucléophiles en série aliphatique du 1er et du 2nd ordre (SN1 et SN2)

Introduction

La substitution nucléophile résulte de l'attaque d'un nucléophile appelé RÉACTIF (molécule neutre ou anion) sur un SUBSTRAT comportant un groupement partant appelé NUCLÉOFUGE (exemple pour une molécule du type R—X, $X^{\ominus}$ est le nucléofuge).

Schéma général : indépendamment du mécanisme, on aura

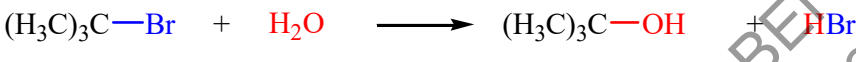


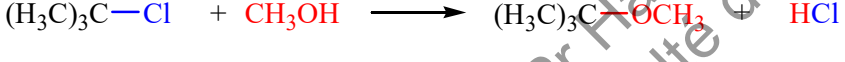
Le mécanisme réactionnel dépend de différents facteurs:

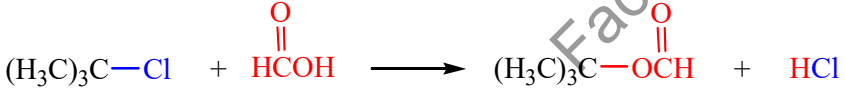
- structure du substrat (nature du groupement partant)
- la force du nucléophile (nucléophilie)
- la concentration du nucléophile dans le milieu
- le solvant de la réaction

Quand le nucléophile est également le solvant de la réaction, il s'agira alors d'une réaction de solvolyse. (Hydrolyse : H_2O, alcoolyse : R–OH...).

Exemples:







Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

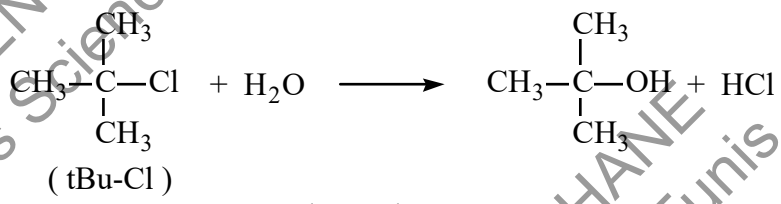
I.1. Le Mécanisme S_N1

a - Constatations expérimentales

• ***Cinétique*** : l'étude des réactions de substitution nucléophile a montré qu'un nombre important de celles-ci sont des réactions d'ordre 1.

La concentration du nucléophile dans le milieu réactionnel n'a aucune influence sur la vitesse de réaction.

Exemple : hydrolyse d'un halogénure tertiaire

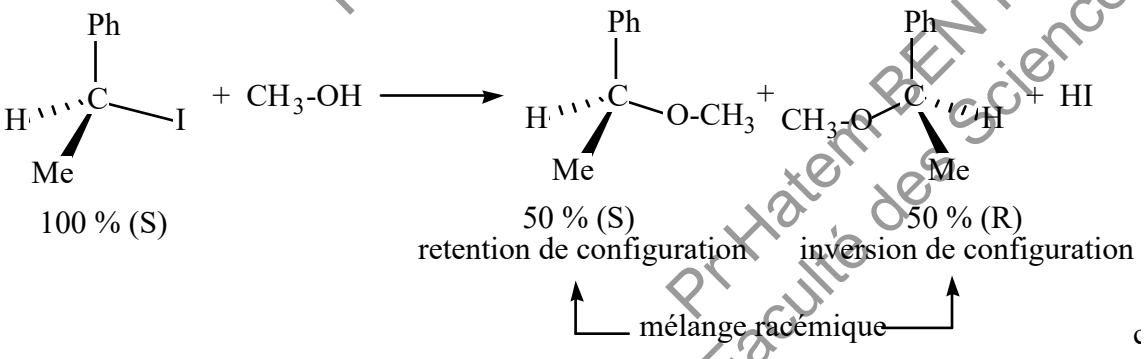


$$v = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = k\,[tBuCl]$$

Réaction appelée substitution nucléophile d'ordre 1 ou **S_N1**.

• ***Stéréochimie*** : lorsque ces réactions sont effectuées sur un carbone asymétrique, elles s'accompagnent toujours d'une racémisation.

Exemple : méthanolyse du (S)-1-iodo-1-phényléthane

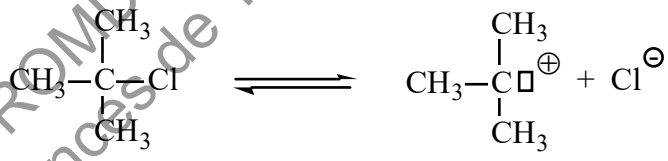


Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

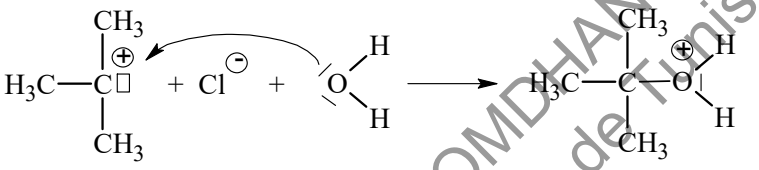
b – Mécanisme

Pour rendre compte de ces observations, il a été proposé un mécanisme en plusieurs étapes. Pour l'exemple avec le chlorure de tert-butyle, nous aurons:

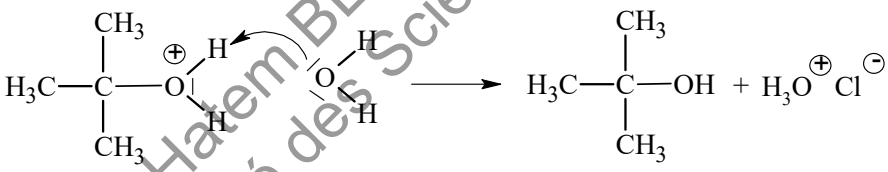
• une première étape : monomoléculaire, lente, au cours de laquelle a lieu la rupture hétérolytique de la liaison C—X.



• une deuxième étape : très rapide, au cours de laquelle le nucléophile (ici H_2O) réagit avec le carbocation



• une troisième étape : très rapide également, au cours de laquelle le produit de la réaction se forme.



Comme la cinétique d'une réaction est toujours imposée par l'étape lente, la vitesse de formation du produit t-Bu-OH est égale à celle de formation du carbocation $Me_3C^{\oplus}$.

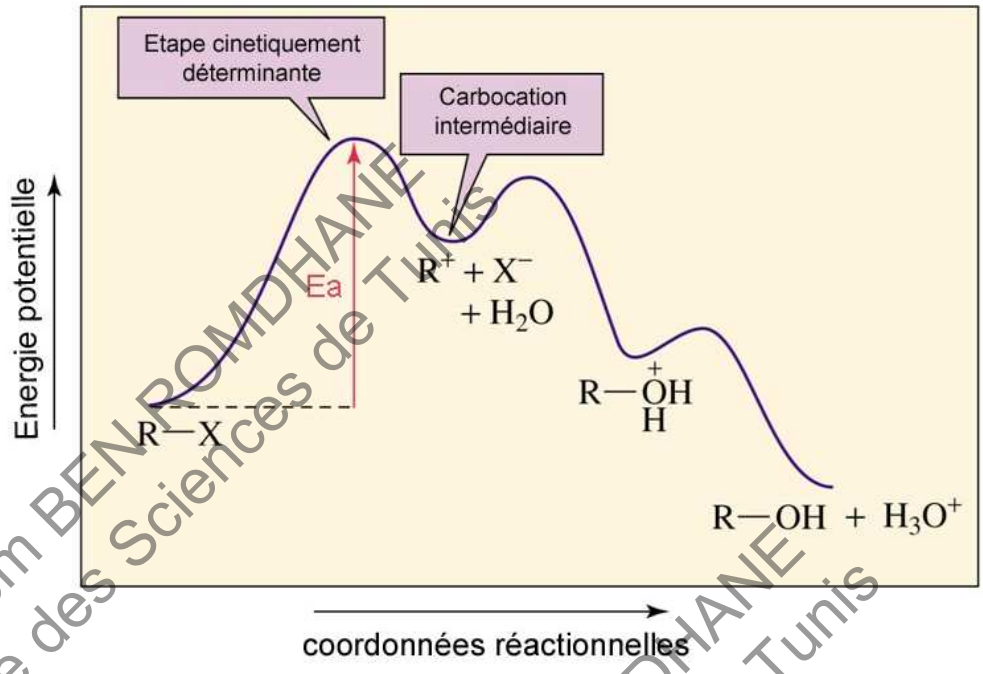
$$\frac{d[tBuOH]}{dt} = -\frac{d[tBuCl]}{dt} = k\,[tBuCl]$$

L'ordre 1 de la réaction est ainsi expliqué. La première étape est appelée étape déterminante de la vitesse.

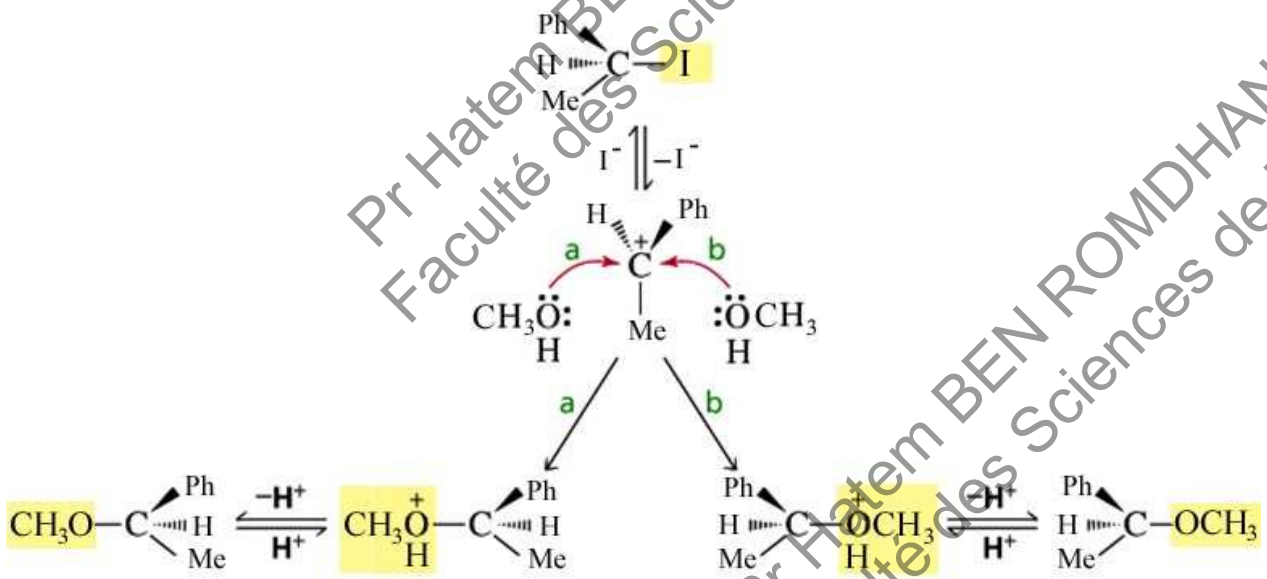
Remarque :l'ordre global de la réaction = 1 et la moléculârité =2. Cela montre qu'il s'agit bien d'une réaction complexe passant au moins par deux états de transition.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Profil énergétique



Dans le cas d'un carbone asymétrique, le carbocation qui se forme étant plan, l'attaque nucléophile aura lieu de façon aléatoire sur l'une ou l'autre de ses faces conduisant ainsi à un mélange racémique de deux énantiomères.



Inversion de configuration ***Rétention de configuration***

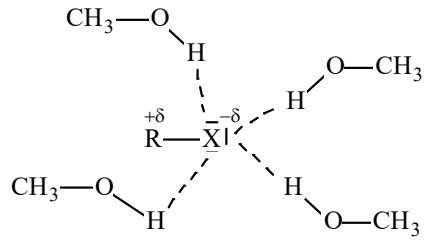
Conclusion : la S_N1 n'est pas stéréospécifique.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

c - Autres résultats expérimentaux

• **Influence du solvant :**

un solvant polaire protique augmente la vitesse de SN1 car il forme des liaisons hydrogène avec le groupement partant. Celles-ci vont polariser davantage la liaison C—X pour fournir le carbocation.



• **Réactivité des halogénures - aptitude nucléofuge du groupe sortant:**

La réactivité des halogénures d'alkyle, dans un mécanisme de substitution nucléophile en général, décroît selon la séquence : **R—I > R—Br > R—Cl >> R—F**

le plus réactif le moins réactif

En effet, pour la réaction : $R—X \rightleftharpoons R^{\oplus} + X^{\ominus}$

la variation de l'enthalpie libre standard pour les différents halogènes ΔG°_X suit le classement suivant : $\Delta G^{\circ}_F > \Delta G^{\circ}_{Cl} > \Delta G^{\circ}_{Br} > \Delta G^{\circ}_I$ comme le montre le tableau ci-après :

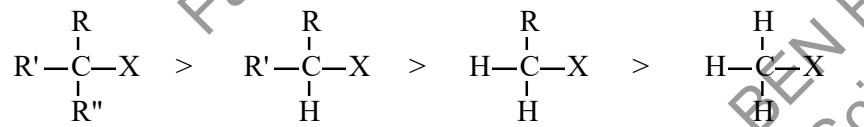
X	ΔG°_X (KJ / mol)	longueur de liaison C—X (pm)
F	443	142
Cl	309	177
Br	247	191
I	197	212

1 picomètre = 10^{-12} m

d'où l'ordre de réactivité énoncée précédemment.

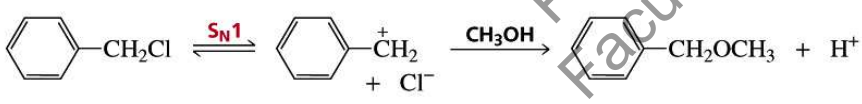
• **Influence de la stabilité des carbocations sur la vitesse de la S_N1**

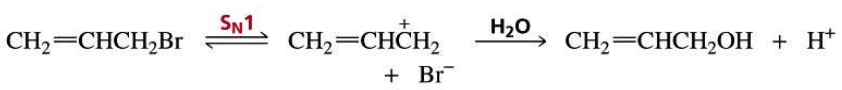
Pour un halogène donné, la vitesse de formation du carbocation à partir de C—X augmente de l'halogénure nullaire jusqu' à l' halogénure tertiaire:



le plus réactif le moins réactif

Cependant, un carbocation primaire peut être stabilisé par effet mésomère (+M) : cas des halogénures benzyliques Ph-CH_2-X et allyliques CH_2=CH-CH_2-X.



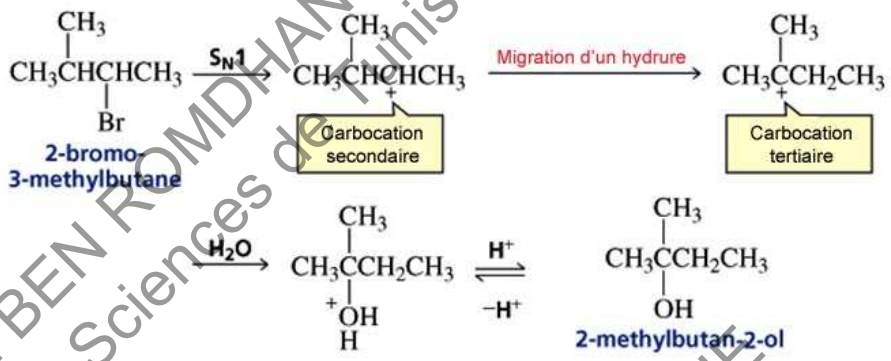


Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

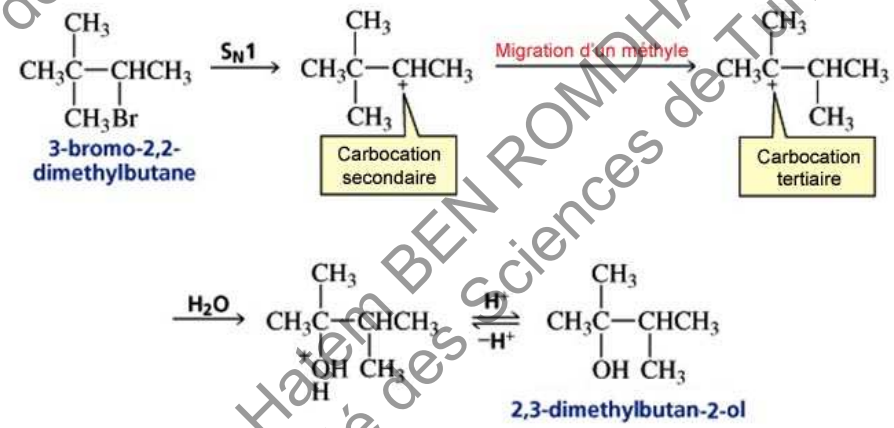
• **Réarrangement :**

Le carbocation formé lors de la première étape d'une S_N1 peut soit réagir tel quel avec le nucléophile, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable. Les proportions des produits "normaux" et "réarrangés" résultent des valeurs relatives des constantes de vitesse des deux processus.

Exemple 1:



Exemple 2:



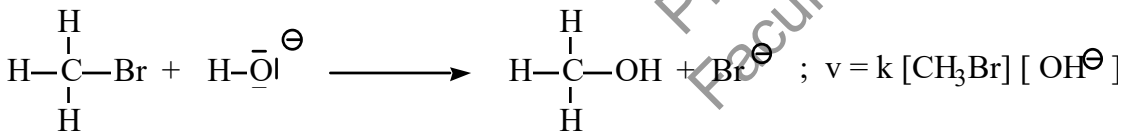
I.2. Le Mécanisme S_N2

a - Constatations expérimentales

• ***Cinétique*** : l'étude des réactions de substitution nucléophile a montré qu'un nombre également important de celles-ci suivent une cinétique d'ordre 2. L'ordre partiel par rapport au nucléophile = 1 et l'ordre partiel par rapport au substrat = 1

La vitesse de la réaction dépend alors de la concentration en réactif et en substrat.

Exemple :

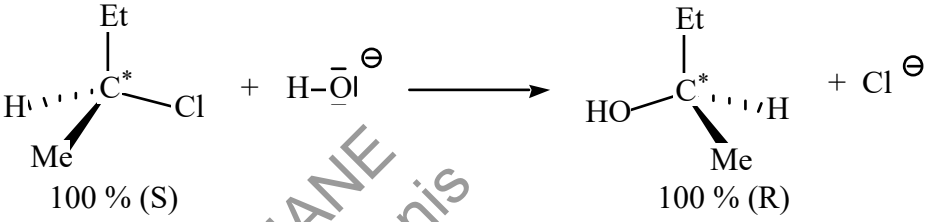


Réaction appelée substitution nucléophile d'ordre 2 ou **S_N2**.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

• ***Stéréochimie*** : lorsque le carbone, siège de la réaction est asymétrique, la S_N2 s'accompagne d'une inversion de configuration, appelée inversion de WALDEN.

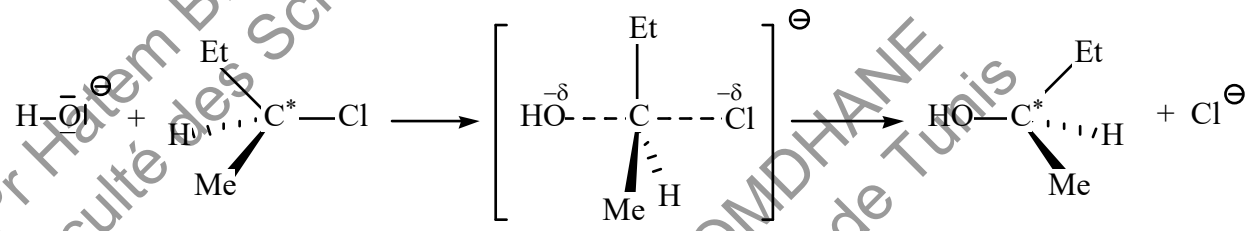
Exemple :



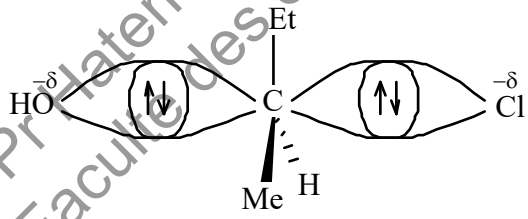
100 % (S) 100 % (R)

b – Mécanisme

Pour rendre compte de ces observations, il a été proposé pour ces réactions d'ordre 2, un mécanisme bimoléculaire (S_N2) en une seule étape.



Le nucléophile s'approche du carbone par le côté opposé au nucléofuge. L'état de transition présente un carbone penta-coordiné où la liaison C—X commence à se rompre alors que la liaison Nu—C commence à se former. Les trois autres liaisons sont coplanaires.



Après le départ du nucléofuge, elles se trouvent "retournées" et la configuration est inversée par rapport à la molécule initiale (effet parapluie).

Conclusion : La S_N2 est une réaction stéréospécifique : un énantiomère du substrat donne un seul énantiomère du produit.

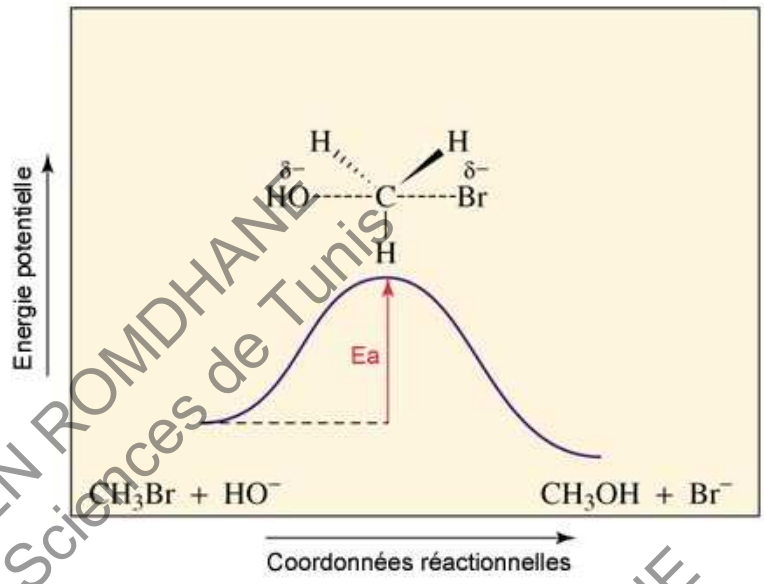
Remarques :

- L'inversion de configuration ne traduit pas nécessairement un changement du signe du pouvoir rotatoire car il y a eu une modification chimique de la molécule.

- Le fait que l'ordre global de la réaction soit égal à la molécularité montre qu'il s'agit bien d'une réaction élémentaire passant par un seul état de transition.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Profil énergétique



c - Autres résultats expérimentaux

• Influence de la nature du nucléophile:

Dans un mécanisme S_N1, la vitesse de réaction ne dépend pas du nucléophile, donc la nature de celui-ci n'a pas d'influence. En revanche, un mécanisme S_N2 nécessite au contraire un nucléophile puissant pour chasser le nucléofuge.

La force des nucléophiles, appelée NUCLÉOPHILIE, se mesure en comparant la vitesse de réaction de ceux-ci avec un même composé. La nucléophilie est donc une notion cinétique, à ne pas confondre avec la basicité qui se mesure en comparant des constantes d'équilibre acido-basiques et qui est un concept thermodynamique.

Voici un exemple d'expérience permettant de classer qualitativement quelques nucléophiles participant à une réaction de mécanisme S_N2 :

$$\bar{N}u^{\ominus} + CH_3{-}I \xrightarrow[k_{Nu}]{CH_3OH} Nu{-}CH_3 + I^{\ominus}$$

Nu	k_{Nu} / k_{MeOH}	Classe de réactivité
$I^{\ominus}$, $H\text{-}S^{\ominus}$, $R\text{-}S^{\ominus}$	$> 10^5$	nucléophiles très puissants
$Br^{\ominus}$, $HO^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$	10^4	nucléophiles puissants
NH_3, $Cl^{\ominus}$, $F^{\ominus}$, $R\text{-}COO^{\ominus}$	10^3	nucléophiles assez puissants
H_2O, ROH	1	nucléophiles faibles
R-COOH	10^{-2}	nucléophiles très faibles

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

De cette expérience, on peut tirer les conclusions suivantes:

- les nucléophiles chargés (anions : $HO^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $X^{\ominus}$ ...) sont plus forts que les nucléophiles neutres (NH_3, H_2O, ROH...).

- Plus un anion est volumineux, plus ses électrons externes seront mobiles, plus sa nucléophilie sera grande. Cela est attribué à la polarisabilité du doublet électronique. Plus ce doublet est éloigné du noyau atomique, plus la nucléophilie du nucléophile sera grande.

Exemple : pour les halogènes : $I^{\ominus} > Br^{\ominus} > Cl^{\ominus} > F^{\ominus}$

autres exemples : $H\text{-}S^{\ominus} > HO^{\ominus}$

Remarque :

$I^{\ominus}$ étant à la fois le meilleur nucléophile et le meilleur nucléofuge, il est souvent utilisé comme catalyseur dans les réactions de substitution nucléophiles :

Exemple : $R\text{—}Cl + HO^{\ominus} \xrightarrow{NaI} R\text{—}OH + Cl^{\ominus}$

au fait, il se passe deux réactions :

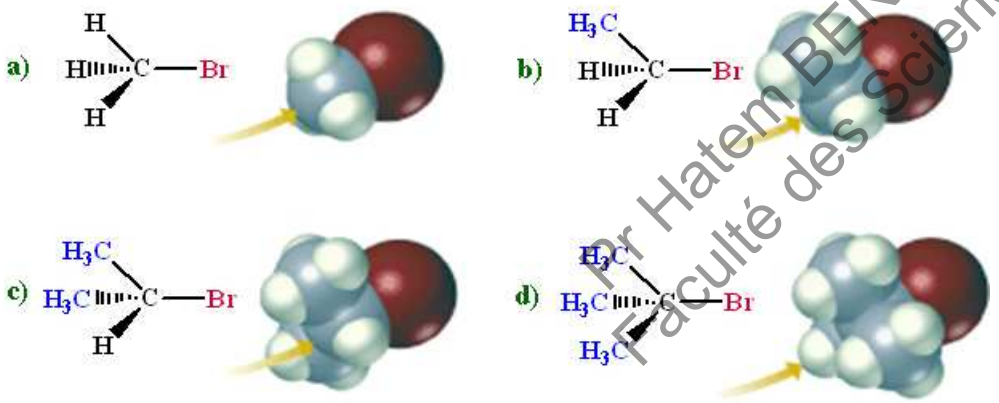
a) $R\text{—}Cl + I^{\ominus} \rightarrow R\text{—}I + Cl^{\ominus}$

b) $R\text{—}I + HO^{\ominus} \rightarrow R\text{—}OH + I^{\ominus}$

- **Effet de l'encombrement stérique du carbone siège de la réaction :**

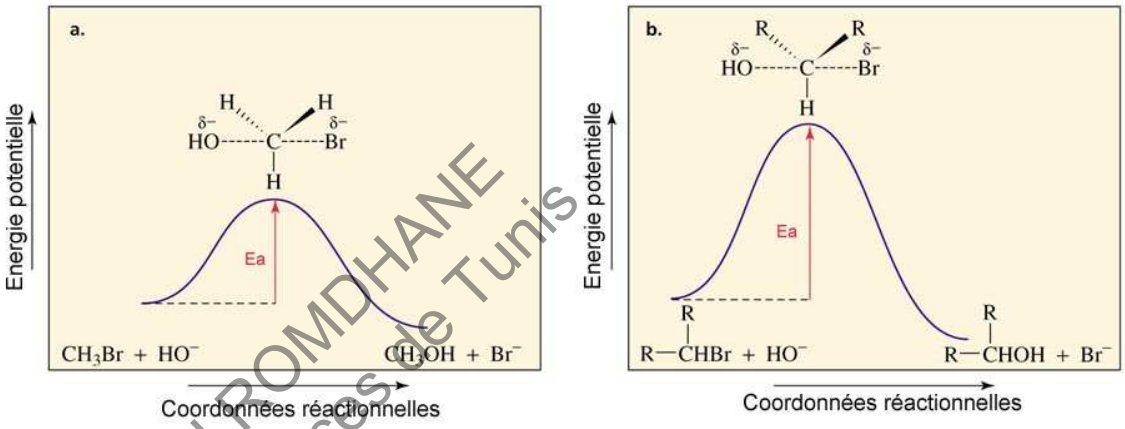
Plus le carbone portant le nucléofuge est substitué, plus l'accès à ce carbone siège de la substitution par le nucléophile est rendu difficile et plus la vitesse de la réaction SN2 est ralentie.

Exemple :

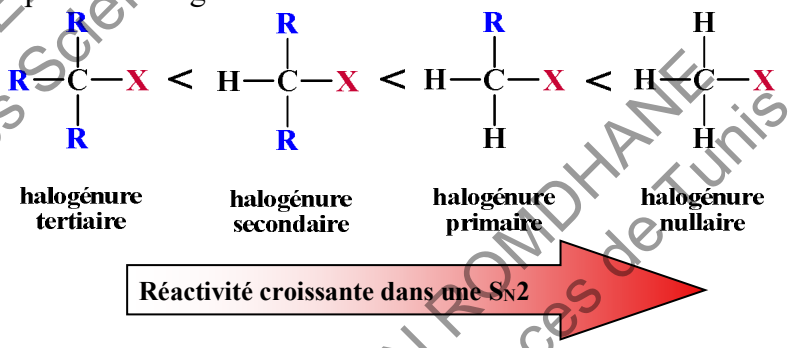


Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Voici à titre d'exemple les profils énergétiques des réactions d'un halogénure nullaire et secondaire avec $OH^{\ominus}$.

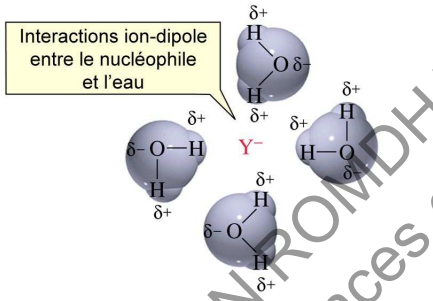


L'ordre de réactivité pour les halogénures sera alors le suivant:



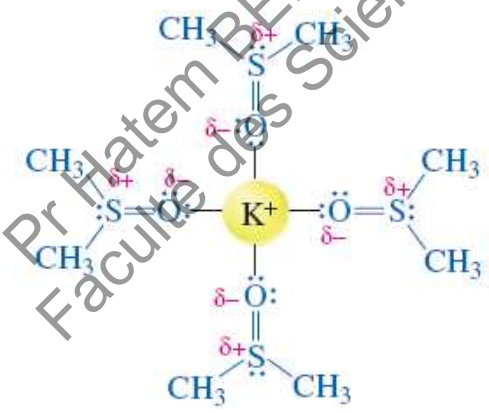
- **Influence du solvant :**

- Pour un nucléophile chargé $Y^{\ominus}$ ou ($Nü^{\ominus}$), un solvant polaire protique diminue la vitesse de S_N2 en solvatant le nucléophile par établissement de liaisons hydrogène et diminuant ainsi sa nucléophilie.



- En revanche, un solvant apolaire ou polaire mais aprotique (absence de liaisons hydrogène) augmente la vitesse de S_N2 en solvatant le cation du nucléophile. Celui-ci restera alors libre dans le milieu, donc très réactif.

La figure ci-contre montre la solvatation du cation $K^{\oplus}$ d'un nucléophile par le diméthylsulfoxyde (DMSO: solvant polaire aprotique) laissant ainsi le nucléophile libre dans le milieu réactionnel



Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Autres exemples de solvants polaires mais aprotiques :

acetone | acetonitrile | N,N-dimethylformamide

- Pour un nucléophile neutre Nü, la vitesse de S_N2 augmente avec la polarité du solvant. Ce dernier agira plutôt par son pouvoir ionisant sur la molécule du substrat.

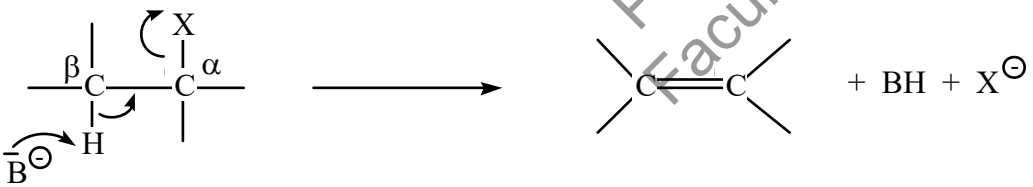
I.3. Résumé des mécanismes S_N1 et S_N2

	S_N1	S_N2
Cinétique	réaction unimoléculaire d'ordre 1	réaction bimoléculaire d'ordre 2
Stéréochimie	racémisation lorsque la réaction a lieu sur un C*	inversion de Walden accompagnée ou non d'une inversion de configuration
Solvant	polaire protique	peu polaire ou polaire aprotique
Réactif nucléophile	pas d'influence	puissant
Groupe partant	R-I > R-Br > R-Cl >> R-F	
Encombrement stérique	favorable	défavorable
Produits formés	"normaux" + "réarrangés"	"normaux" seulement

II – Les réactions d'élimination du 1er et du 2nd ordre (E1 et E2)

Introduction

Le bilan d'une élimination sur un substrat saturé correspond au remplacement de deux liaisons σ par une liaison π . Cette réaction est généralement provoquée par une base et l'un des groupes éliminés par cette base est un proton.
Indépendamment du mécanisme, le schéma général est le suivant :



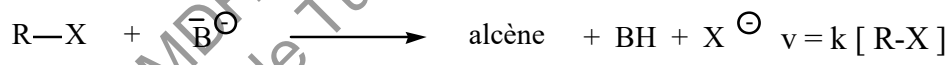
Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Il s'agit du principal mode de synthèse des alcènes au laboratoire.
Comme pour la substitution nucléophile, deux mécanismes principaux peuvent intervenir dans les réactions d'élimination.

II.1 - Le mécanisme E1

a - Constatations expérimentales

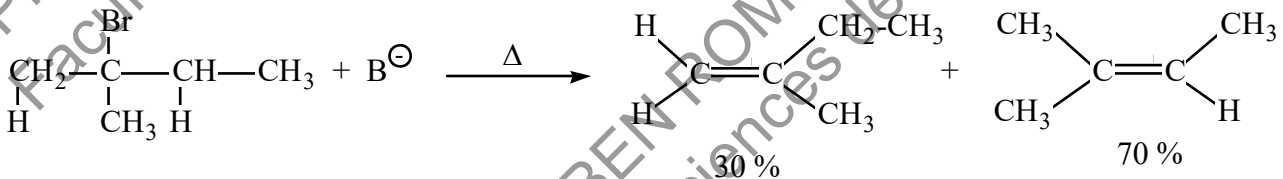
• Ces réactions d'élimination sont d'ordre global égal à un .

Pour la réaction : 

La concentration de la base n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction.

• Ces réactions E1 sont souvent accompagnées par des réactions SN1. La proportion des produits de substitution et d'élimination dépend des conditions expérimentales.
• Lorsque plusieurs alcènes peuvent être formés par élimination, ***l'alcène majoritaire est le plus substitué***. C'est la règle établie empiriquement par Zaitsev.

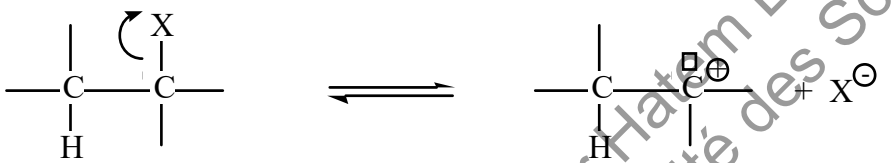
Ex :



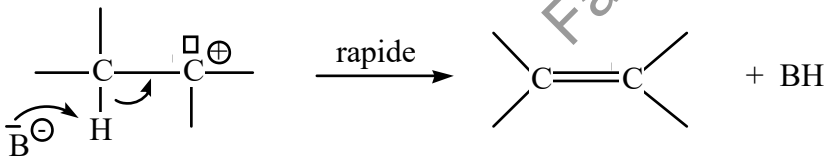
b – Mécanisme

Pour rendre compte de ces observations expérimentales, il a été proposé pour ces réactions d'élimination un mécanisme en deux étapes appelé E1.

1ère étape : la même que celle des réactions S_N1. Il y a formation d'un carbocation par rupture hétérolytique de la liaison C-X. C'est l'étape déterminante de la vitesse.



2ème étape : c'est une étape rapide au cours de laquelle la base attaque le proton sur le carbone en β et l'alcène est formé.

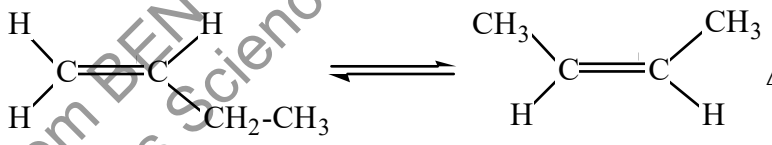


Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Ce mécanisme est favorisé par les facteurs qui facilitent la formation du carbocation intermédiaire et qui augmentent sa stabilité (halogénure tertiaire, solvant polaire protique...) comme c'était le cas pour une S_N1.

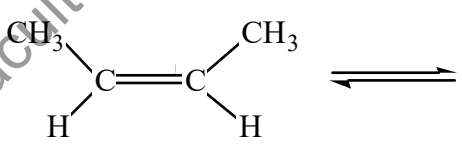
L'alcène le plus substitué est obtenu majoritairement car thermodynamiquement c'est le plus stable . En effet pour une transformation $A \rightleftharpoons B$ où A et B sont deux isomères, nous dirons que B est plus stable que A si l'enthalpie libre standard $\Delta G°$ de la réaction $A \rightarrow B$ est négative. Rappelons que $\Delta G°$ peut être obtenu à partir des enthalpies libres standards de formation des corps A et B données dans les tables thermodynamiques : $\Delta G° = \Delta_f G° (B) - \Delta_f G° (A)$.

Exemples :



$\Delta G° = 65,9 - 71,3 = - 5,4$ KJ mol^{-1}

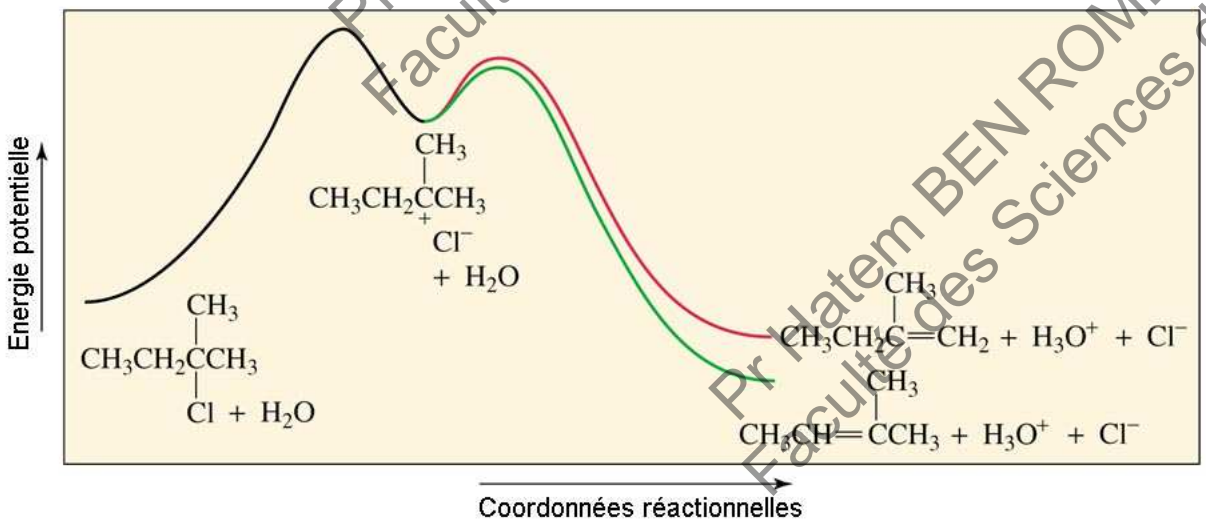
but-1-ène, $\Delta G°_f = 71,3$ KJ mol^{-1} (Z)-but-2-ène, $\Delta G°_f = 65,9$ KJ mol^{-1}



$\Delta G° = 63 - 65,9 = - 2,9$ KJ mol^{-1}

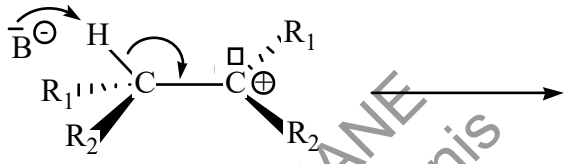
(Z)-but-2-ène, $\Delta G°_f = 65,9$ KJ mol^{-1} (E)-but-2-ène, $\Delta G°_f = 63$ KJ mol^{-1}

Exemple : Diagramme énergétique de l'élimination E1 du 2-chloro-2-methylbutane



Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

D'un point de vue stéréochimique : le passage par un carbocation permet encore la libre rotation de la liaison C_α—C_β avant l'élimination de l'hydrogène par la base.



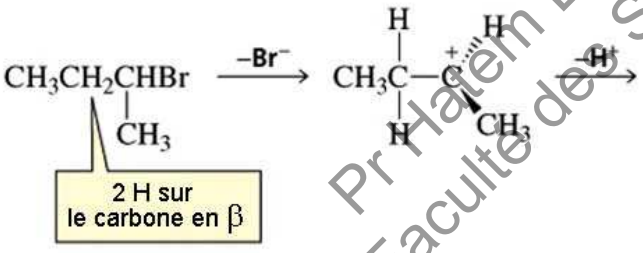
alcène de configuration (Z

alcène de configuration (E

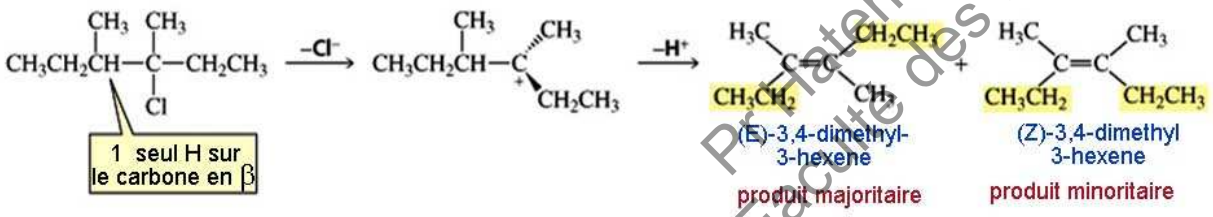
On obtient un mélange de deux alcènes (Z + E) dans lequel la forme (E) est majoritaire en raison de sa plus grande stabilité. Donc ***E1 n'est pas stéréospécifique.***

Exemples :

- désyhdrobromation du 2-bromobutane



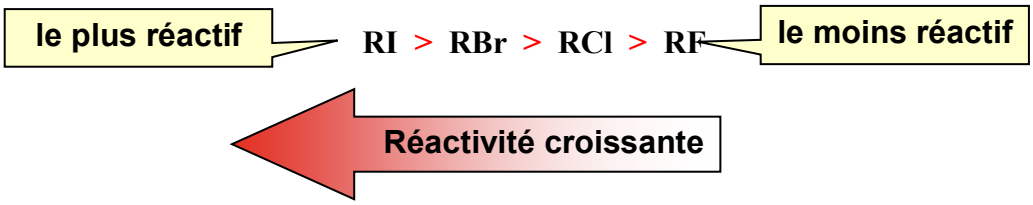
- désyhdrochloration du 3-chloro-2,3-diméthylhexane



Remarques :

- La réactivité relative des halogénures d'alkyles dans le mécanisme E1 est analogue à celle rencontrée dans le mécanisme S_N1.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

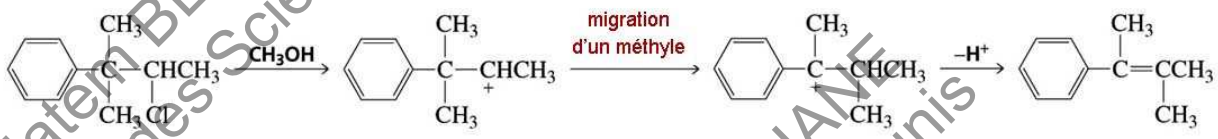


- ***Réarrangement des carbocations***

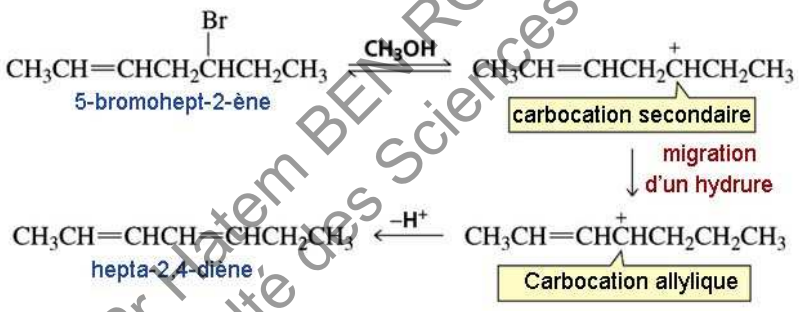
Le carbocation formé lors de la première étape d'une E1 peut soit réagir tel quel en 2ème étape, soit se réarranger pour conduire à un carbocation isomère plus stable.

Exemples :

- Réarrangement par migration d'un méthyle :



- Réarrangement par migration d'un hydrogène :



II.2 - Le mécanisme E2

a - Constatations expérimentales

• Ces réactions d'élimination sont d'ordre global égal à deux .

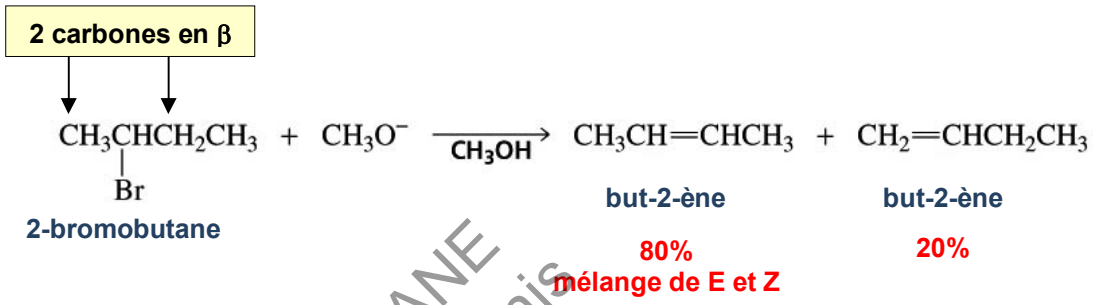
Pour la réaction : $R\text{-}X + B^{\ominus} \rightarrow$ alcène $+ BH + X^{\ominus}$

L'expression de la vitesse s'écrit : $v = k [R\text{-}X] [B^{\ominus}]$

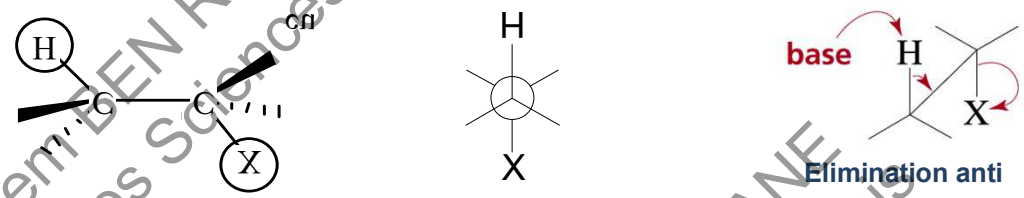
La vitesse de réaction dépend de la concentration du substrat ainsi que celle de la base.

• Lorsque la possibilité se présente , c'est souvent l'alcène le plus substitué qui est obtenu.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

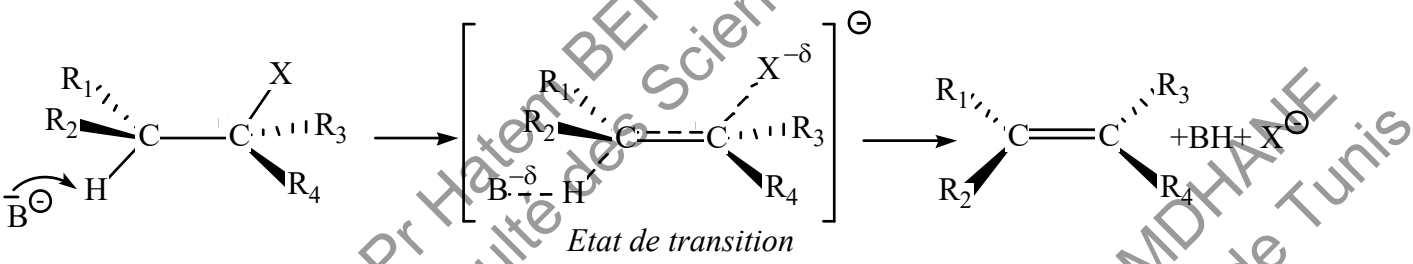


• Pendant l'élimination, la molécule est dans une conformation telle que les deux atomes à éliminer (l'halogène et l'hydrogène en β) sont en position coplanaire et antiparallèle l'un de l'autre.



b – Mécanisme

Pour rendre compte de ces observations, il a été proposé un mécanisme en une seule étape appelé E2:



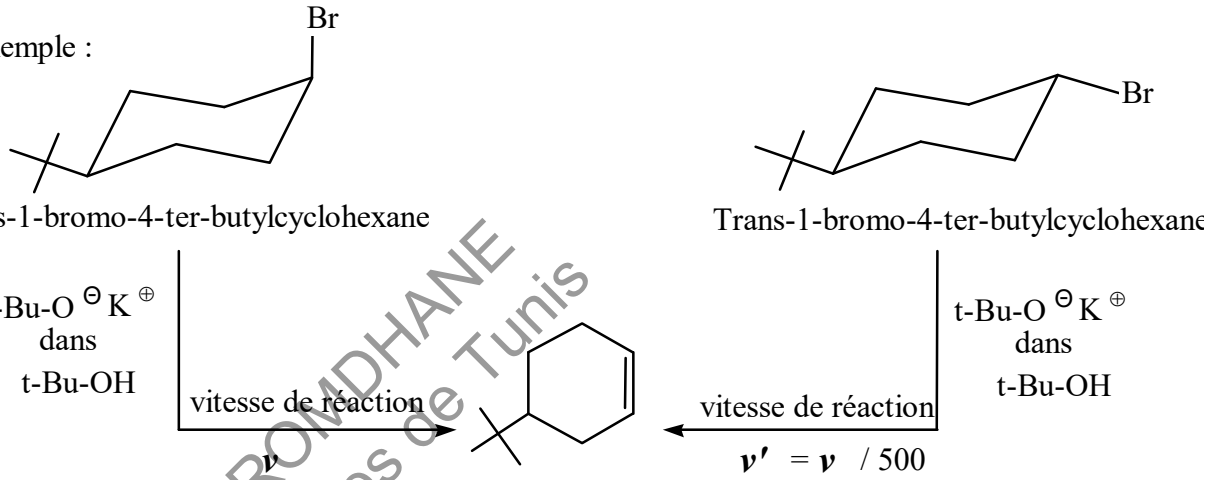
Dans l'état de transition, l'atome d'hydrogène subissant l'élimination et l'halogène sont en trans l'un de l'autre, de plus, toutes les liaisons se forment et se rompent simultanément, on dit que E2 est une *trans élimination concertée*.

b - 1- Élimination cyclanique

Les résultats obtenus lorsqu'on effectue la réaction sur des substrats cycloalcanes montrent bien qu'au cours d'un mécanisme E2 les deux atomes éliminés sont coplanaires et antiparallèles.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

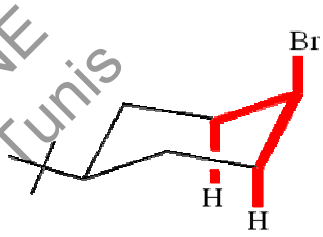
Exemple :



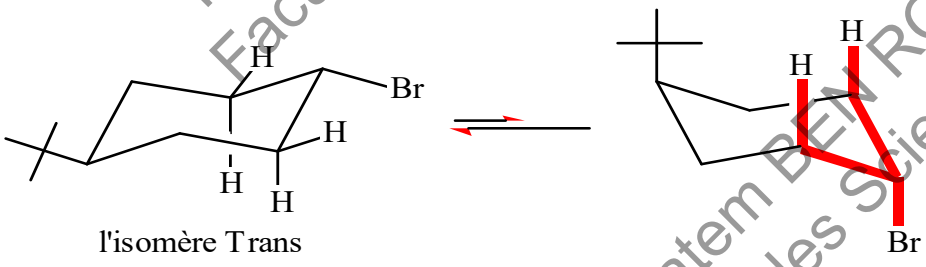
Dans les mêmes conditions expérimentales, l'isomère "cis" réagit 500 fois plus vite que le "trans »

Explication :

• Pour l'isomère "cis", dans sa conformation la plus stable (t-Bu en position équatoriale), il présente un brome axial et 2 hydrogènes en β en position coplanaire et antiparallèle ; donc l'élimination E2 est rapide.



• Pour l'isomère "trans", dans sa conformation la plus stable (Br et t-Bu tous les deux en position équatoriale) les hydrogènes en β ne sont ni coplanaires ni antiparallèles. Pour que l'élimination E2 puisse s'effectuer, il faut que cet isomère adopte une conformation la moins stable c'est-à-dire où le groupement t-Bu et le brome deviennent en position axiale. Donc l'état de transition sera dans un état énergétique très élevé (Ea très grande) et la réaction sera très lente.



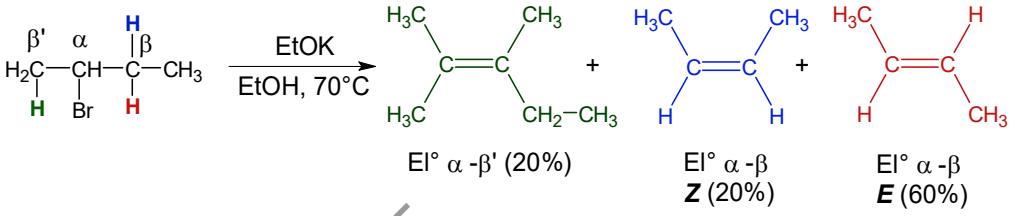
l'isomère Trans

b - 2 - Cas où l'alcène formé est disubstitué

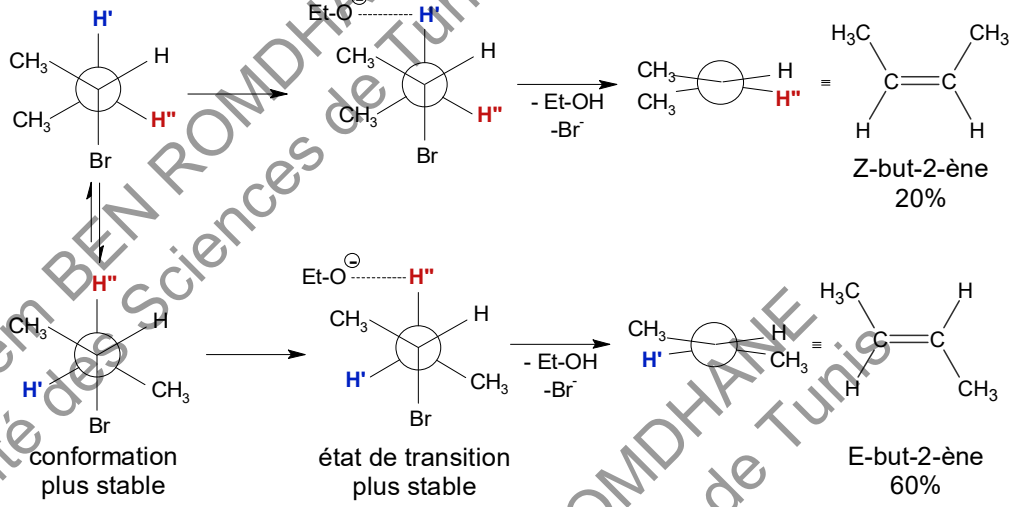
Lorsqu'un alcène disubstitué est formé : c'est-à-dire un alcène de la forme RHC=CHR', l'alcène E est majoritaire.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

Exemple :



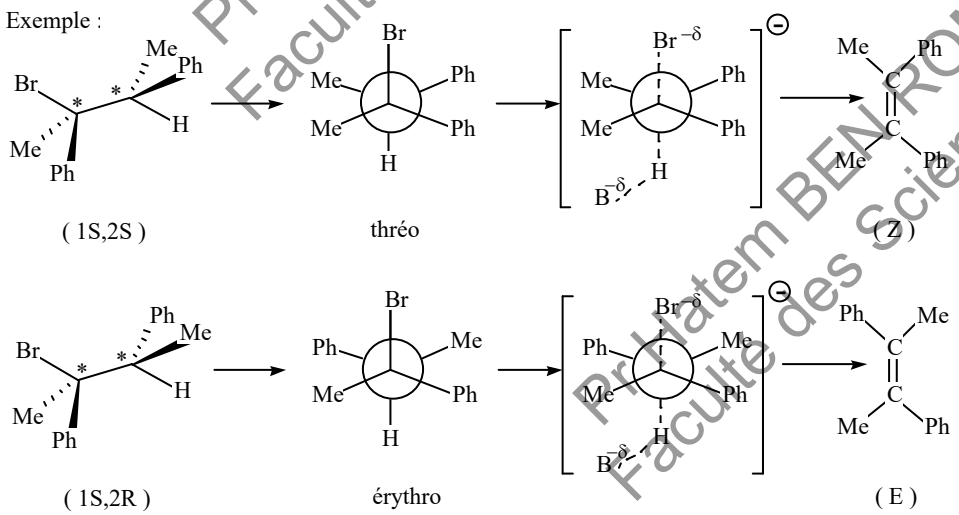
Explication : Projetons selon Newman le 2-bromobutane dans l'axe C_α - C_β



L'état de transition le plus stable conduit à l'alcène majoritaire E.

b - 3 - Cas où les carbones α et β du substrat sont tous les deux asymétriques

Dans le cas où C_α et C_β sont tous les deux asymétriques, leurs configurations respectives (R) ou (S) impose celle de l'alcène obtenu et on aura soit l'alcène de configuration (Z) soit celui de configuration (E) et non un mélange. Dans ce cas on dit que *E2 est stéréospécifique.*



Deux diastéréoisomères conduisent à deux alcènes différents.

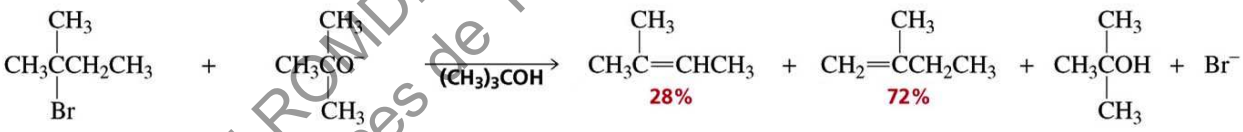
Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

b - 4 - Exceptions à la règle de Zaitsev : (anti-Zaitsev)

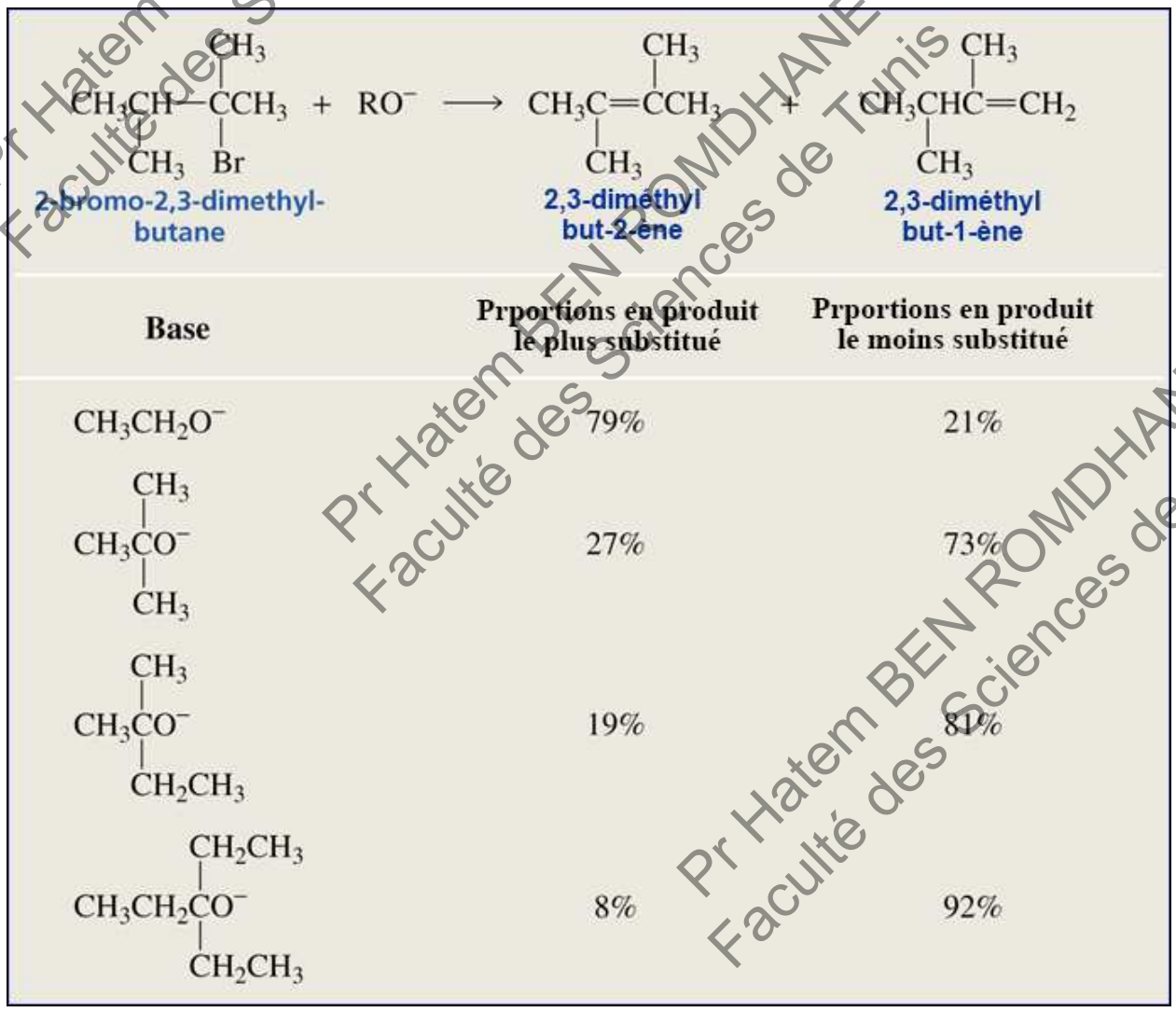
Dans les réactions d'élimination E2 la règle de Zaitsev n'est pas suivie dans les cas suivants :

• Si la réaction s'effectue avec une base forte et encombrée telle que t-Bu-O$^{\ominus}$, l'alcène majoritaire sera le moins substitué.

Exemple :



Ceci a été remarqué en utilisant des bases de plus en plus encombrées.



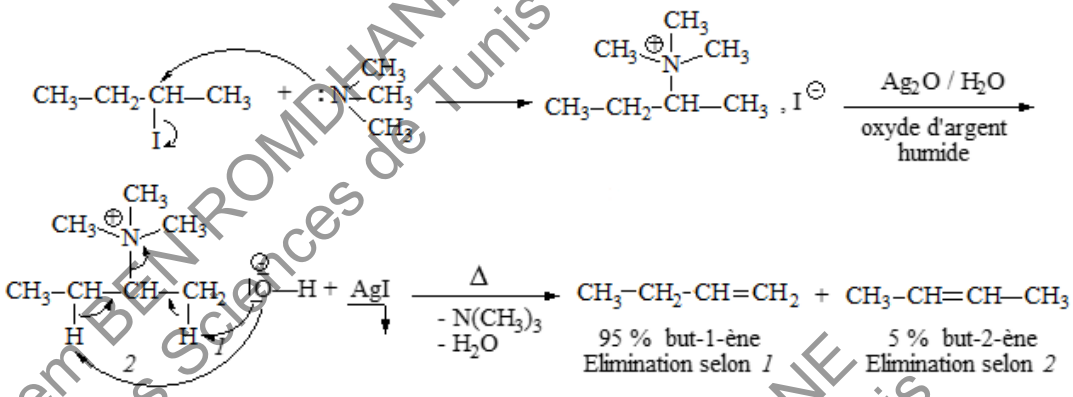
Base	Prportions en produit le plus substitué	Prportions en produit le moins substitué
$CH_3CH_2O^-$	79%	21%
$(CH_3)_3CO^-$	27%	73%
$CH_3C(CH_3)(CH_2CH_3)CO^-$	19%	81%
$(CH_3CH_2)_3CO^-$	8%	92%

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

• Avec un groupement partant du type ammonium, on aura l'élimination d'Hoffman

Le produit majoritaire est toujours issu de l'élimination anti-Zaitsev, c'est-à-dire l'alcène le moins substitué.

Exemple :

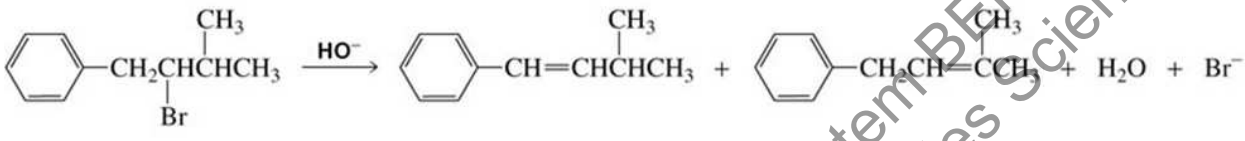


l'hydrogène de C_1 est plus mobile que celui de C_3.

• L'alcène conjugué est préférentiellement formé par rapport au plus substitué

Exemple 1 :

Exemple 2:



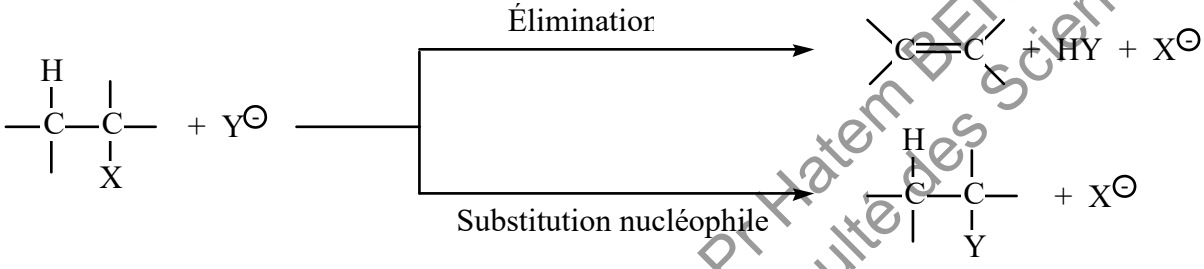
Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

II.3. Résumé des mécanismes E1 et E2

	E1	E2
Cinétique	Réaction unimoléculaire d'ordre 1	Réaction bimoléculaire d'ordre 2
Degré de substitution de l'alcène	L'alcène le plus substitué est majoritaire: règle de Zaitsev	La règle de Zaitsev n'est pas toujours respectée : - Élimination d'Hoffmann - base encombrée ex: t-BuO$^{\ominus}$ - conjugaison
Stéréochimie	- pas de particularité stéréochimique : mélange d'alcènes Z / E avec E majoritaire - n'est pas stéréo-spécifique	- Élimination anti concertée - Formation de l'alcène E favorisée quand cela est possible - Stéréospécifique quand les 2 C subissant l'élimination sont asymétriques (2 diastéréo-isomères conduisent à 2 alcènes différents soit Z soit E)
Produits formés	"attendus" + "réarrangés"	"attendus" seulement
Compétition	E1 accompagnée de S_N1	E2 accompagnée de S_N2

III – La compétition substitution – élimination avec les dérivés halogénés

Dans ces deux types de réactions, nous utilisons les mêmes substrats et les mêmes réactifs. Donc il y a pratiquement toujours une concurrence entre ces deux mécanismes et l'on aboutit souvent à un mélange de produits.

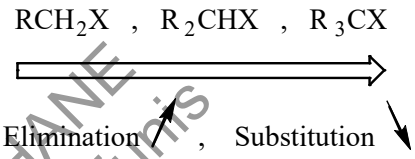


Les facteurs qui peuvent influer cette compétition et orienter la réaction selon une élimination ou une substitution sont nombreux : nature du substrat, du réactif et du solvant, température, concentration...Nous nous intéresserons ici qu'aux plus importants.

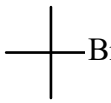
Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

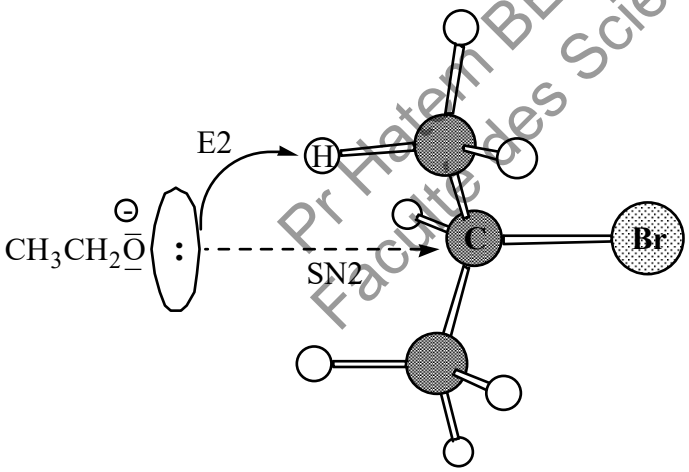
III.1. Nature du substrat

La quantité de produit résultant de l'élimination augmente avec l'encombrement stérique du carbone qui porte le groupement partant.



Le tableau ci-dessous montre les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la compétition E2 / SN2 sur trois bromo-alcanes. Les conditions expérimentales des trois réactions sont identiques, réactif : $Et^{\ominus}\ Na^{\oplus}$, solvant : EtOH, T = 55°C.

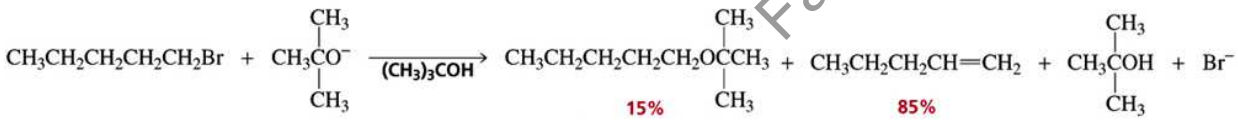
	ÉLIMINATION (%)	SUBSTITUTION (%)
	9	91
	87	13
	98	2



Dans le cas du 2-bromo-propane le carbone portant le brome est plus ou moins encombré et l'élimination (E2) prédomine par rapport à la substitution par la base $Et\ O^{\ominus}$.

Cependant pour les mêmes raisons stériques, quand la base est elle même encombrée (t-BuO^-), l'élimination l'emporte sur la substitution même si le carbone portant l'halogène est primaire.

Exemple :



Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

III.2. Nature du réactif

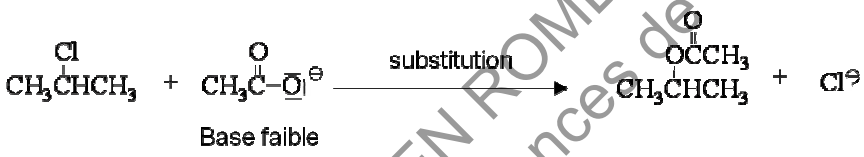
Comme nous l'avons déjà vu, la nucléophilie et la basicité sont deux notions différentes. Rappelons que la première appelée également "la force du nucléophile" est une notion cinétique (comparaison entre vitesses de réaction) alors que la seconde qui est une notion thermodynamique se mesure en comparant des constantes d'équilibre acido-basiques.

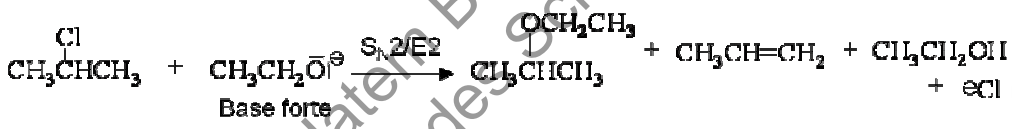
Il en résulte qu'on peut utiliser comme réactif un nucléophile puissant qui ne soit pas basique dans un solvant donné.

Exemple : $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $I^{\ominus}$ sont des bases trop faibles dans l'eau ou les alcools (bases conjuguées d'acides forts HX) et sont de bons nucléophiles. Ces réactifs ne donneront donc que des substitutions nucléophiles.

Par ailleurs, on peut utiliser des base fortes faiblement nucléophiles telles que $OH^{\ominus}$, $RO^{\ominus}$ qui provoquent plutôt des éliminations.

Exemple :





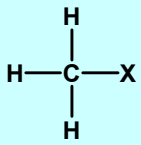
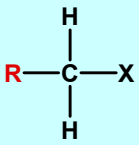
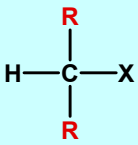
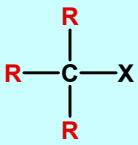
III.2. Température de réaction

Une élévation de la température augmente à la fois la vitesse de l'élimination et de la substitution. Cependant la vitesse de l'élimination croît plus rapidement avec la température que celle de la substitution. Donc la proportion des produits de l'élimination (alcènes) augmente à température élevée par rapport à celle de la substitution.

Autrement dit, une élévation de la température favorise l'élimination au détriment de la substitution.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis

IV – Récapitulation générale des réactions S_N1, S_N2, E1 et E2 sur les composés halogénés

 nullaire	 primaire	 secondaire	 tertiaire
S_N2	**S_N2/E2**	Réactions mono et bimoléculaires selon les conditions opératoires	**S_N1 / E1** ou **E2**
Il donne des S_N2	Il donne principalement des S_N2 sauf avec une base forte ($RO^{\ominus}$) qui provoque une E2.	Il donne principalement des S_N2 avec des bases faibles ($I^{\ominus}$, $CN^{\ominus}$, $RCO_2^{\ominus}$) et principalement des E2 avec des bases fortes ($RO^{\ominus}$).	Pas de SN2. En solvolyse il donne des S_N1 / E1, et à basse température la S_N1 est favorisée. Quand une base forte ($RO^{\ominus}$) est utilisée E2 prédomine.

Pr Hatem BEN ROMDHANE Faculté des Sciences de Tunis