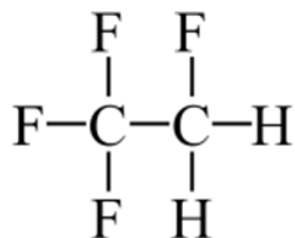


- Réactions mettant en jeu les halogénoalcanes -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Substitutions nucléophiles aliphatiques</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mécanismes limites S_N1 et S_N2. - Lois de vitesses associées. - Application à la conversion d'halogénoalcanes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Justifier les différences de réactivité en termes de polarisabilité. - Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N1 ou S_N2 par des arguments structuraux ou à partir d'informations cinétiques. - Utiliser une banque de réactions pour proposer une modification du groupe partant dans le but d'en améliorer l'aptitude nucléofuge.
<p>Organomagnésiens mixtes</p> <ul style="list-style-type: none"> - Préparation à partir des halogénoalcanes, inversion de polarité par insertion d'un atome de magnésium, intérêt d'un carbone nucléophile pour l'allongement de la chaîne carbonée. 	<ul style="list-style-type: none"> - Relier le caractère nucléophile d'un organomagnésien mixte à sa structure. - Justifier le choix d'un solvant d'une synthèse d'organomagnésien mixte.

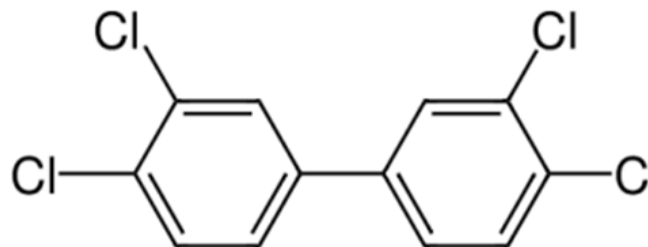
CH₃ - I

Iodométhane (Gaz émis par le riz)

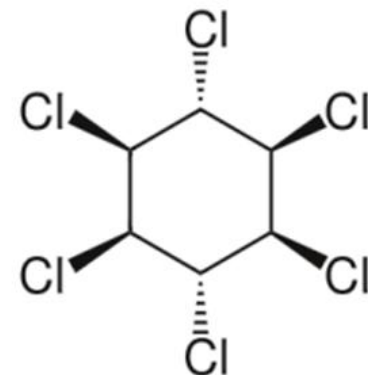


1,1,1,2-tétrafluoroéthane

(Fluide réfrigérant)



PCB 77



Lindane

I- Réactivité de la liaison Carbone-Halogène

Electronégativités dans l'échelle de Pauling

$\chi(\text{C}) = 2,55$

$\chi(\text{F}) = 3,98$

$\chi(\text{Cl}) = 3,16$

$\chi(\text{Br}) = 2,96$

$\chi(\text{I}) = 2,66$

La liaison **C-X** est polarisée $\delta^+ \text{C} - \text{X} \delta^-$:

➔ Le **carbone** de la liaison **C-X** est un site ELECTROPHILE, c'est-à-dire un site déficient en électrons pouvant recevoir un doublet d'électrons de la part d'un réactif nucléophile qui se liera à lui.

Réactions étudiées : **rupture** de la liaison *Carbone-Halogène*

Liaison C - X	C - F	C - Cl	C - Br	C - I
Energie de la liaison C - X (en kJ.mol ⁻¹)	485	327	285	213
Polarisabilité relative par rapport à la liaison C - F	1,0	4,1	5,9	9,1

Du **FLUOR** à l'**IODE**, la liaison **C-X** est de plus en plus **fragile** et de plus en plus **polarisable** : elle se cassera donc plus facilement.

➔ La réactivité de la liaison **Carbone-Halogène** augmente quand on descend dans la colonne des halogènes.

Liaison C - X	C - F	C - Cl	C - Br	C - I
Energie de la liaison C - X (en kJ.mol ⁻¹)	485	327	285	213
Polarisabilité relative par rapport à la liaison C - F	1,0	4,1	5,9	9,1

Du **FLUOR** à l'**IODE**, la liaison C-X est de plus en plus **fragile** et de plus en plus **polarisable** : elle se cassera donc plus facilement.

➔ La réactivité de la liaison **Carbone-Halogène** **augmente quand on descend** dans la colonne des halogènes.

II- Substitutions Nucléophiles sur les monohalogénoalcanes

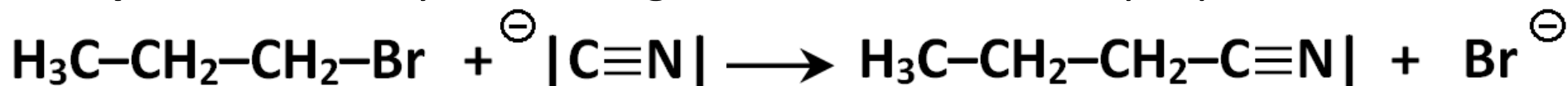
1) Description générale

Le *carbone électrophile* de la liaison C-X est un *site sur lequel pourra se fixer un réactif nucléophile*, en contrepartie de la rupture de la liaison C-X. Le bilan de la réaction mise en jeu peut alors s'écrire :



 Conditions opératoires : Solvant généralement polaire / Pas de chauffage

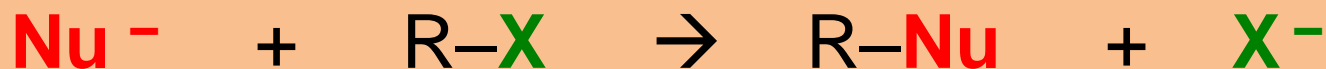
Exemple : les ions cyanure réagissent sur le 1-bromopropane selon :



II- Substitutions Nucléophiles sur les monohalogenoalcanes

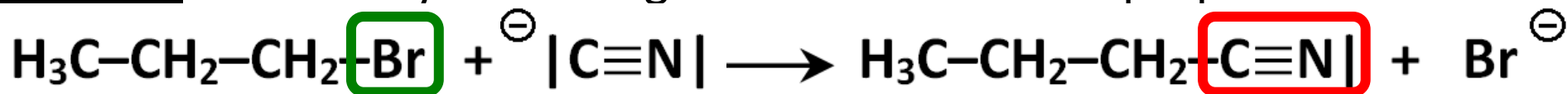
1) Description générale

Le *carbone électrophile* de la liaison C–X est un *site sur lequel pourra se fixer un réactif nucléophile*, en contrepartie de la rupture de la liaison C–X. Le bilan de la réaction mise en jeu peut alors s'écrire :



👉 Conditions opératoires : Solvant généralement polaire / Pas de chauffage

Exemple : les ions cyanure réagissent sur le 1-bromopropane selon :



👉 Pourquoi parle-t-on de réaction de SUBSTITUTION ?

Au cours de cette réaction, l'atome **Br** du 1-bromopropane est remplacé par le groupe d'atomes **CN**.

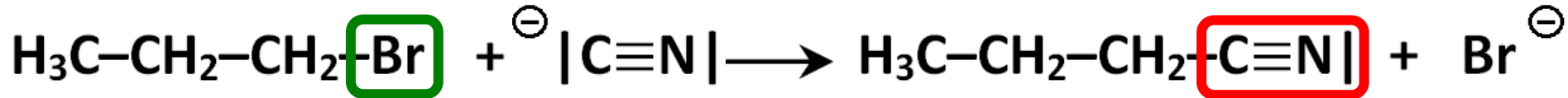
👉 Pourquoi parle-t-on de réaction de substitution NUCLEOPHILE ?

Le groupe d'atomes **CN** qui remplace l'atome de brome est apporté par un réactif nucléophile (ici **CN⁻**)

👉 Laquelle des espèces ci-dessus peut être qualifiée de NUCLEOFUGE ?

Définition : l'espèce **NUCLEOFUGE** est le produit issu de l'atome ou du groupe d'atomes perdu par le substrat.

➔ Il s'agit ici de l'ion **Br⁻**.



☛ Pourquoi parle-t-on de réaction de SUBSTITUTION ?

Au cours de cette réaction, l'atome **Br** du 1-bromopropane est remplacé par le groupe d'atomes **CN**.

☛ Pourquoi parle-t-on de réaction de substitution NUCLEOPHILE ?

Le groupe d'atomes **CN** qui remplace l'atome de brome est apporté par un réactif nucléophile (ici **CN⁻**).

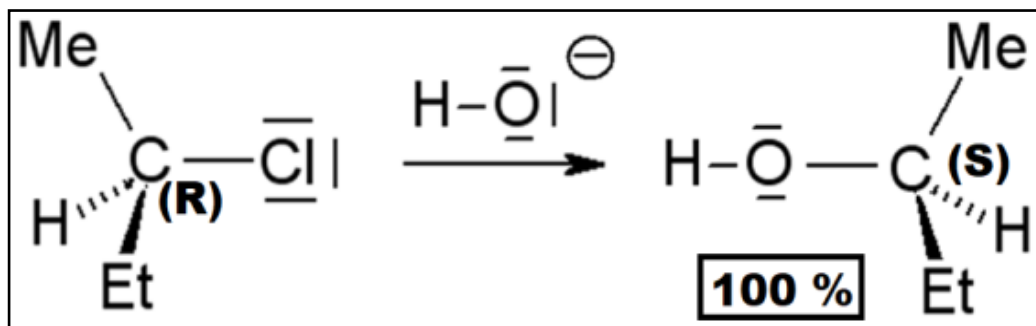
☛ Laquelle des espèces ci-dessus peut être qualifiée de NUCLEOFUGE ?

Définition : l'espèce **NUCLEOFUGE** est le produit issu de l'atome ou du groupe d'atomes perdu par le substrat.

➔ Il s'agit ici de l'ion **Br⁻**.

2) Les deux types de Substitutions Nucléophiles

Résultats expérimentaux



Loi de vitesse :

$$v = k \cdot [\text{RX}] \cdot [\text{HO}^-]$$

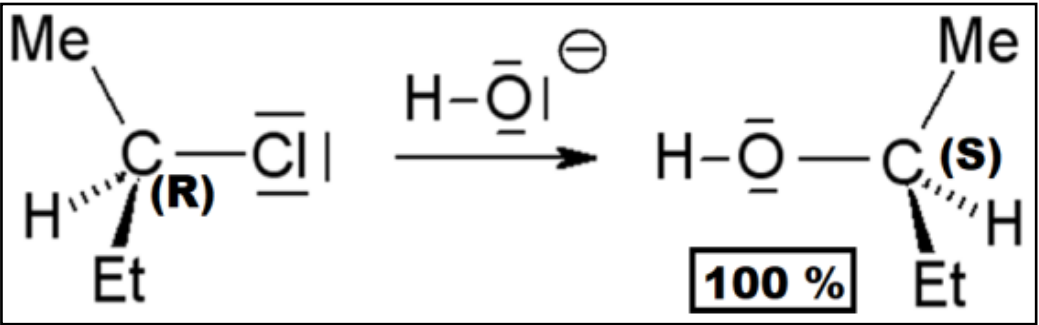
☛ Laquelle des espèces ci-dessus peut être qualifiée de NUCLEOFUGE ?

Définition : l'espèce **NUCLEOFUGE** est le produit issu de l'atome ou du groupe d'atomes perdu par le substrat.

➔ Il s'agit ici de l'ion **Br⁻**.

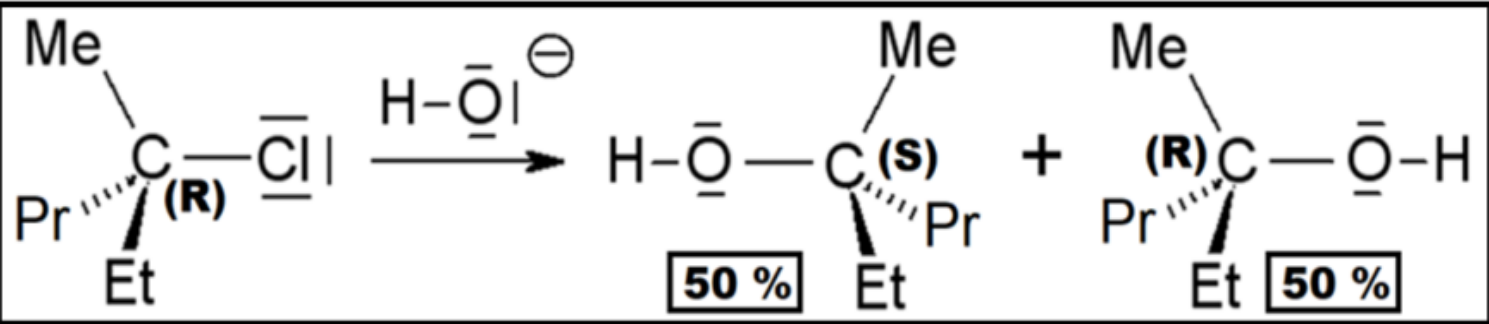
2) Les deux types de Substitutions Nucléophiles

Résultats expérimentaux



Loi de vitesse :

$$v = k.[RX].[HO^-]$$



Loi de vitesse :

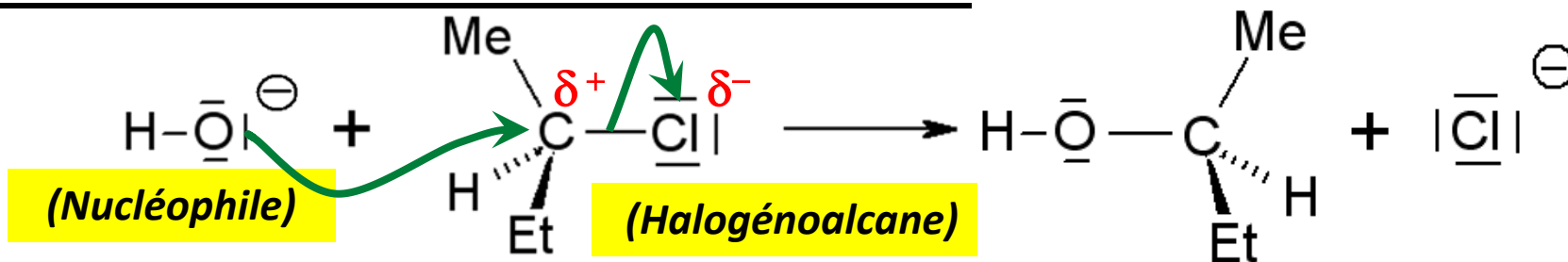
$$v = k.[RX]$$

2 Résultats CINETIQUES et STEREOCHIMIQUES ≠

➔ **2 MECANISMES ≠**

a/ La Substitution Nucléophile bimoléculaire (S_N2)

☛ Mécanisme réactionnel en 1 seul acte élémentaire :



Un seul acte élémentaire où la liaison C–O se forme en même temps que la liaison C–Cl se casse : on parle de **mécanisme CONCERTÉ** ou **SYNCHRONÉ**

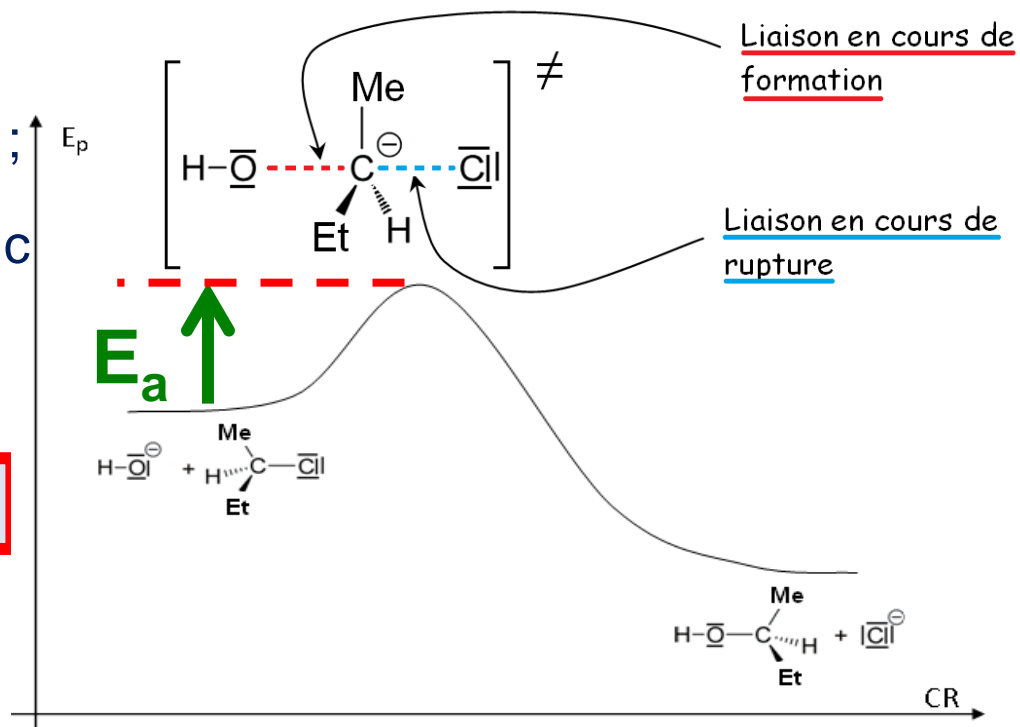
☛ Profil réactionnel :

- Complexe activé **pentacoordiné** ;
- **Faible énergie d'activation**, donc pas de chauffage nécessaire ;

☛ Loi de vitesse :

$$v = k \times [\text{Nu}] \times [\text{Halogénoalcane}]$$

Loi de vitesse d'**ordre global 2**
(d'où le **S_N2**)



☛ Profil réactionnel :

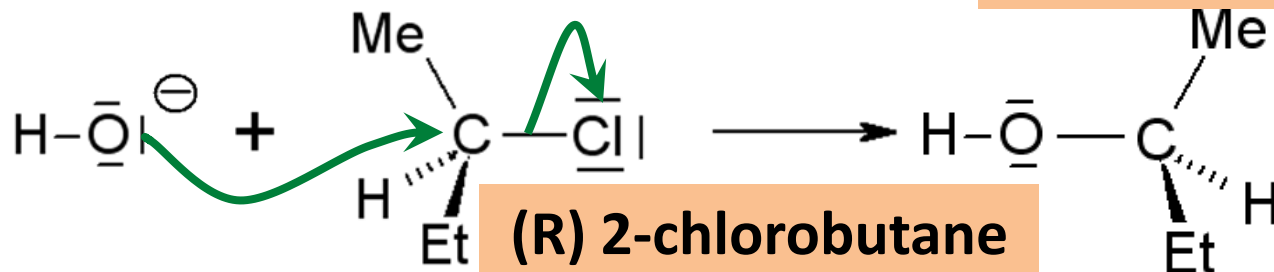
- Complexe activé **pentacoordiné** ;
- **Faible énergie d'activation**, donc pas de chauffage nécessaire ;

☛ Loi de vitesse :

$$v = k \times [\text{Nu}] \times [\text{Halogénoalcane}]$$

Loi de vitesse d'**ordre global 2**
(d'où le **S_N2**)

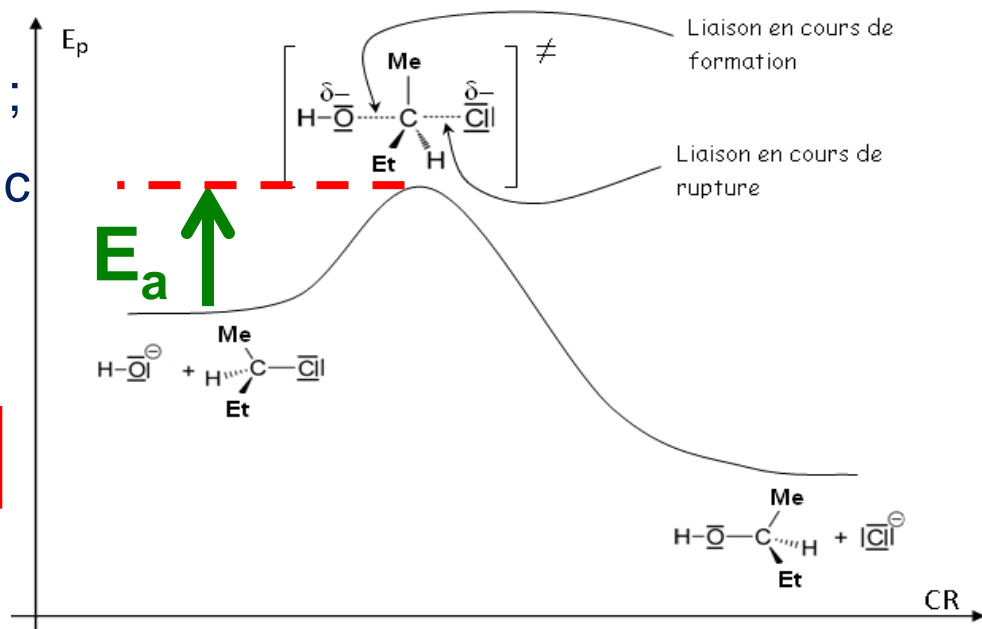
☛ Aspect stéréochimique :



Le nucléophile attaque le carbone électrophile du côté opposé de l'halogène (attaque dorsale). Le substrat se retourne alors comme un parapluie un jour de grand vent : c'est l'**inversion de WALDEN**.



Cette inversion s'accompagne souvent d'une **inversion du descripteur stéréochimique (R/S)** mais pas toujours ...

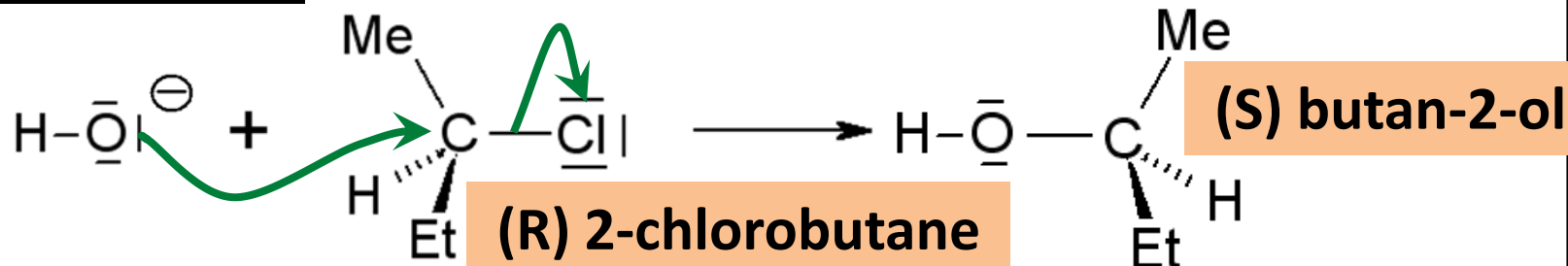


☛ Loi de vitesse :

$$v = k \times [\text{Nu}] \times [\text{Halogénoalcane}]$$

Loi de vitesse d'ordre global 2
(d'où le S_N2)

☛ Aspect stéréochimique :



Le nucléophile attaque le carbone électrophile du côté opposé de l'halogène (attaque dorsale). Le substrat se retourne alors comme un parapluie un jour de grand vent : c'est l'inversion de WALDEN.



Cette inversion s'accompagne souvent d'une inversion du descripteur stéréochimique (R/S) mais pas toujours ...

STEREOSELECTIVITE : Une réaction **stéréosélective** est une réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs stéréoisomères de configuration mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

Dans l'exemple précédent, **on n'obtient qu'un seul énantiomère du butan-2-ol** (celui où le carbone asymétrique est de configuration (S))

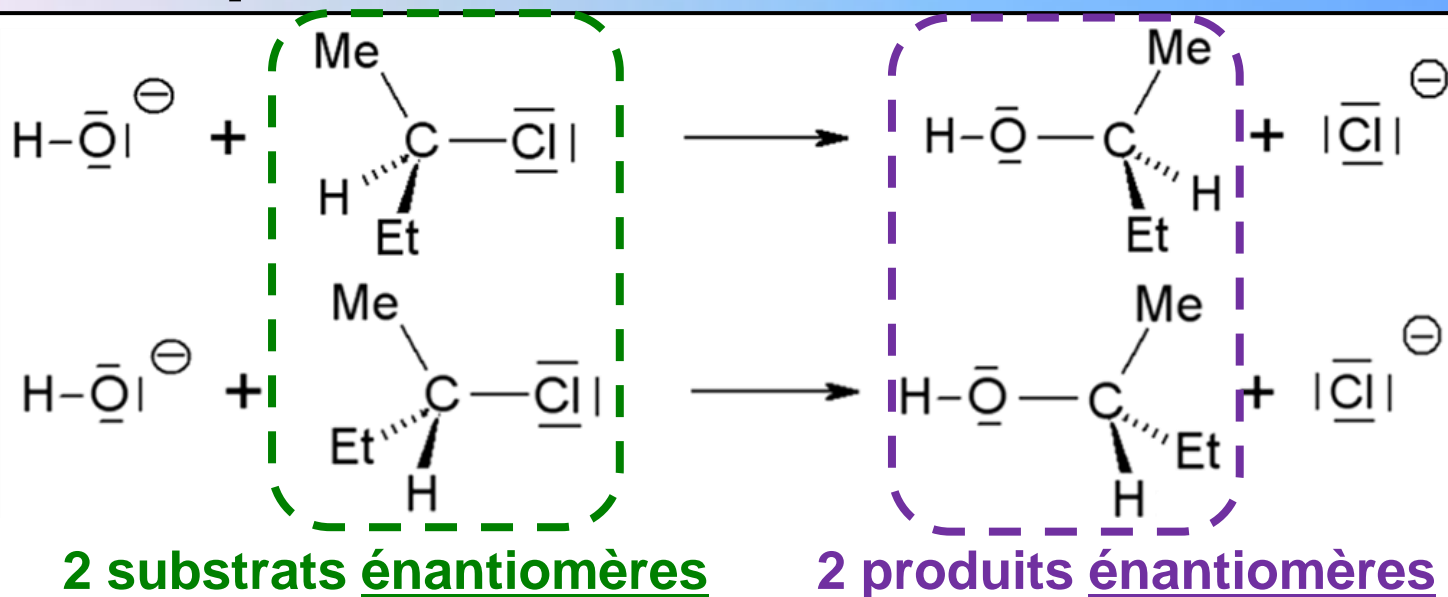
⇒ **La S_N2 est stéréosélective.**

STEREOSELECTIVITE : Une réaction **stéréosélective** est une réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs stéréoisomères de configuration mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

Dans l'exemple précédent, **on n'obtient qu'un seul énantiomère du butan-2-ol** (celui où le carbone asymétrique est de configuration (S))

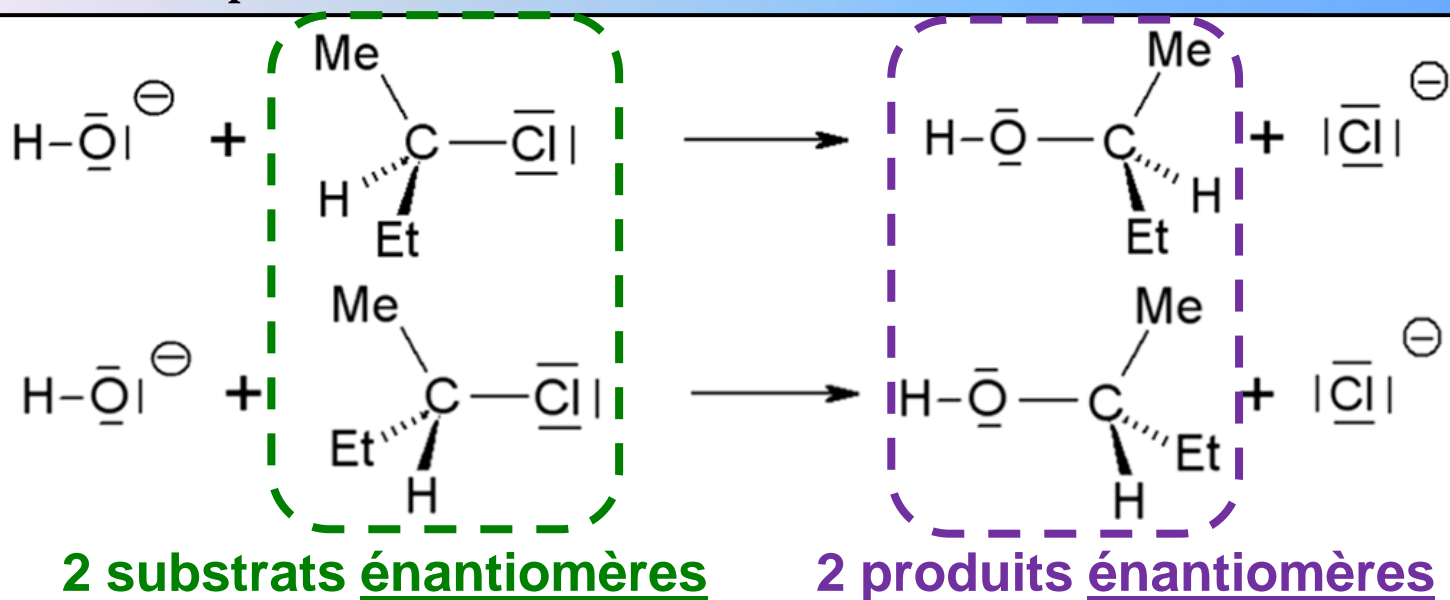
⇒ **La S_N2 est stéréosélective.**

STEREOSPECIFICITE : Une réaction stéréosélective est **stéréospécifique** si 2 substrats stéréoisomères de configuration sont transformés en 2 produits liés par la même relation de stéréoisométrie.



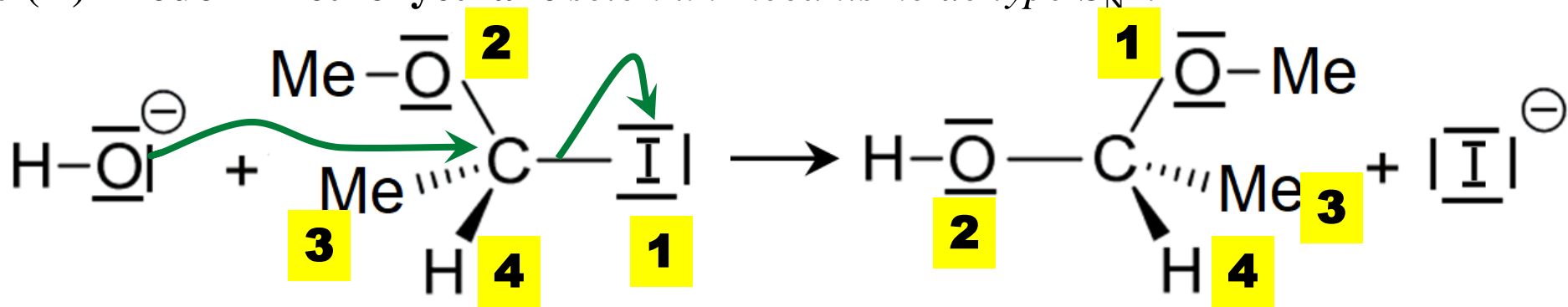
⇒ **Conclusion : La S_N2 est stéréospécifique**

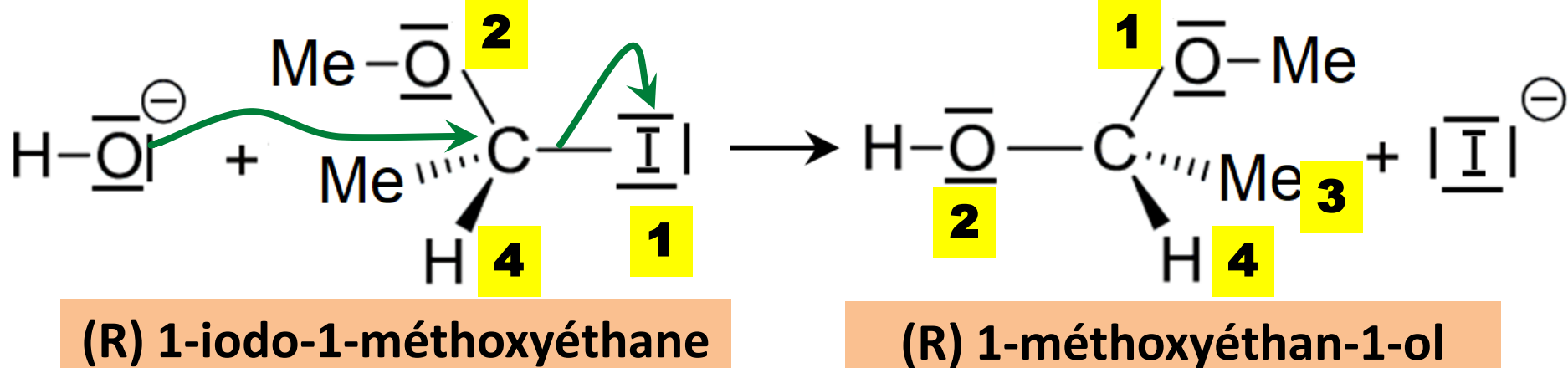
STEREOSPECIFICITE : Une réaction stéréosélective est **stéréospécifique** si 2 substrats stéréoisomères de configuration sont transformés en 2 produits liés par la même relation de stéréoisométrie.



⇒ **Conclusion** : La S_N2 est stéréospécifique

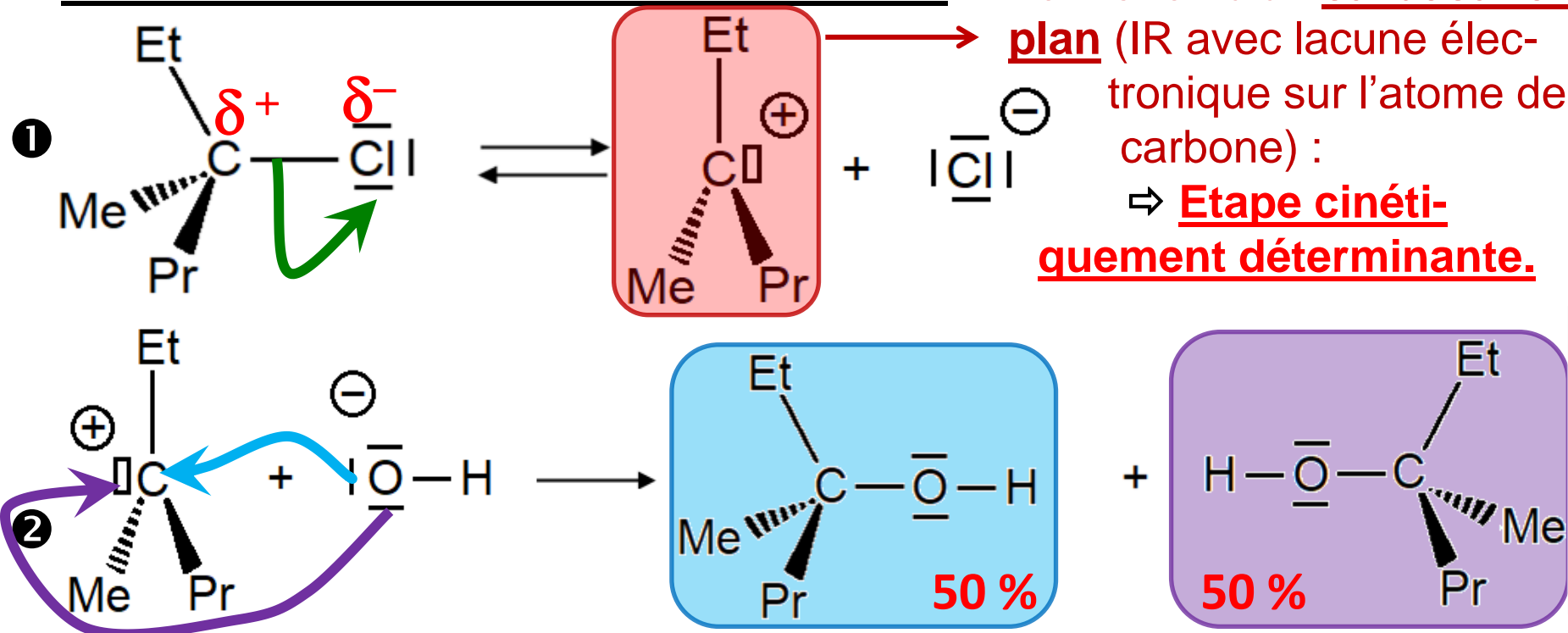
☞ **Application 1** : Représenter le(s) produit(s) obtenu(s) par action de soude diluée sur le **(R) 1-iodo-1-méthoxyéthane** selon un mécanisme de type S_N2 .





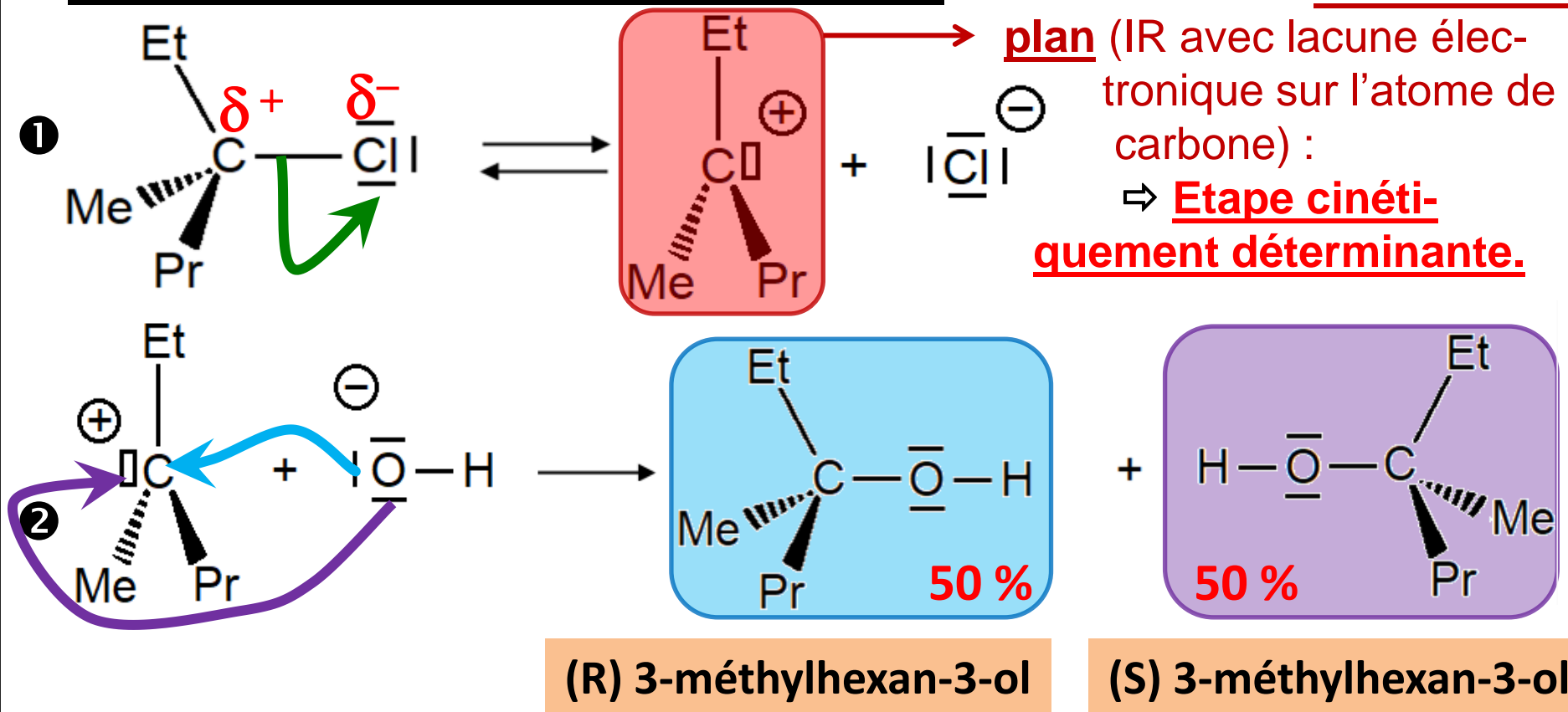
b/ La Substitution Nucléophile monomoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}1$)

Mécanisme réactionnel en 2 actes élémentaires : Formation d'un **carbocation plan** (IR avec lacune électronique sur l'atome de carbone) :



b/ La Substitution Nucléophile monomoléculaire (S_N1)

☛ Mécanisme réactionnel en 2 actes élémentaires : Formation d'un **carbocation plan** (IR avec lacune électronique sur l'atome de carbone) :



☛ Loi de vitesse : Vitesse imposée par l'acte ① qui est l'ECD.

$$v = k \times [\text{Halogénoalcane}]$$

Loi de vitesse d'**ordre global 1** (d'où le S_N1)

Loi de vitesse : Vitesse imposée par l'acte ❶ qui est l'ECD.



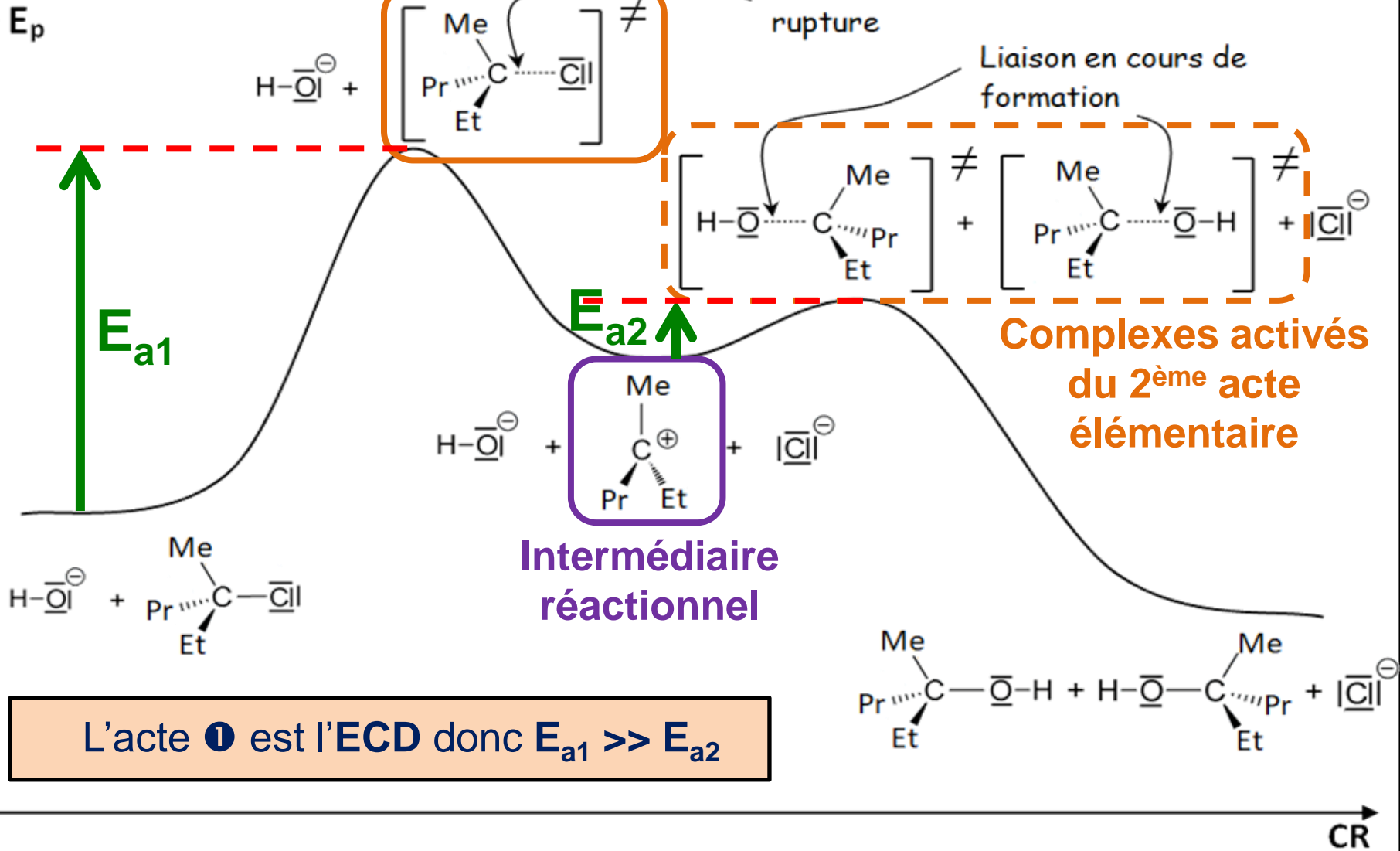
Loi de vitesse d'ordre global 1 (d'où le S_N1)

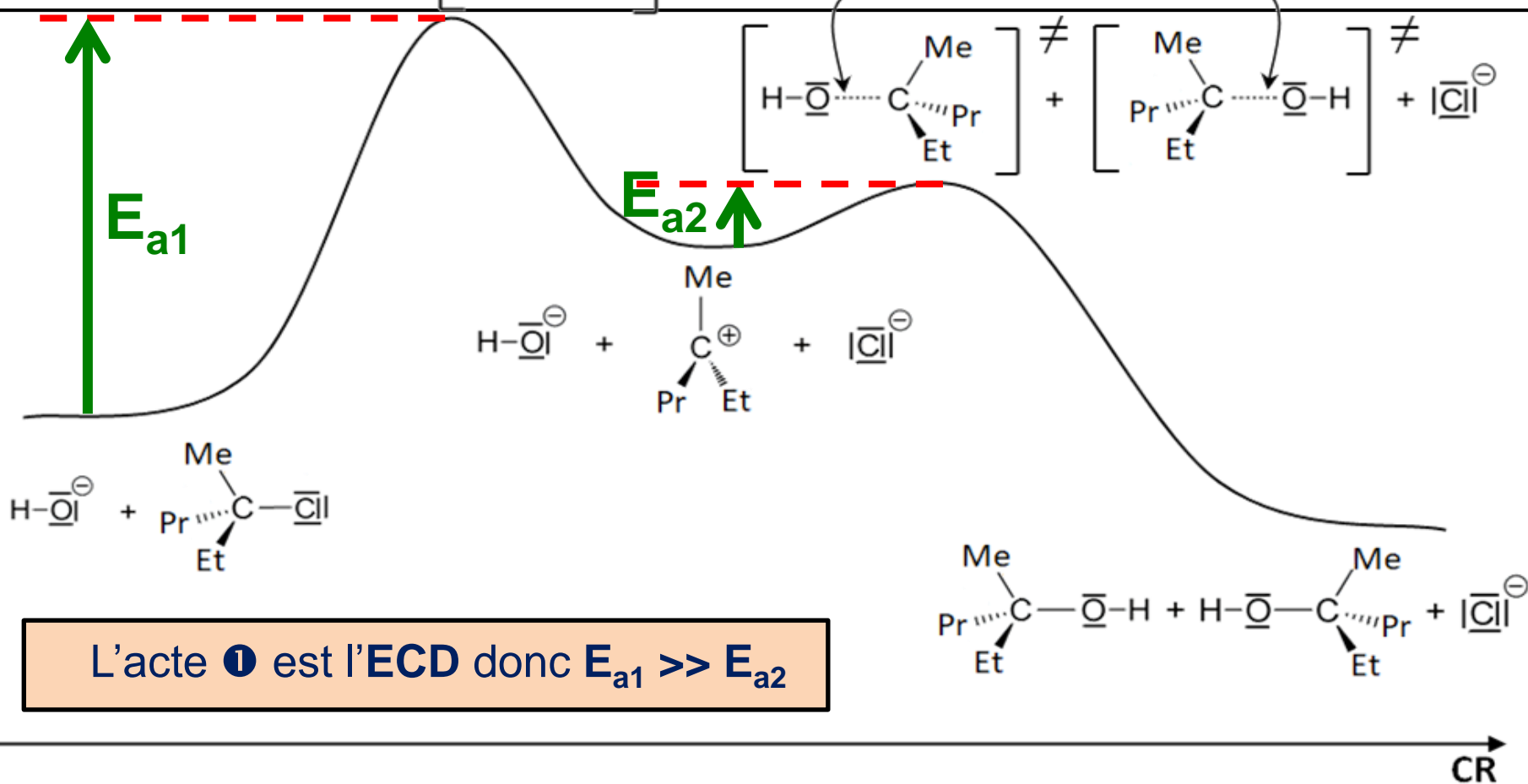
Profil réactionnel :

Complexe activé du 1^{er} acte élémentaire

Liaison en cours de rupture

Liaison en cours de formation





☛ Aspect stéréochimique :

STEREOSELECTIVITE

Lors de l'acte élémentaire ②, *l'attaque du nucléophile est **EQUIPROBABLE** d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation.*

Cela conduit à un **mélange racémique** du 3-méthylhexan-3-ol.

⇒ La **S_N1** n'est donc **pas stéréosélective**.

☛ Aspect stéréochimique : **STEREOSELECTIVITE**

Lors de l'acte élémentaire ②, *l'attaque du nucléophile est EQUIPROBABLE d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation.*

Cela conduit à un **mélange racémique** du 3-méthylhexan-3-ol.

⇒ La S_N1 n'est donc pas stéréosélective.

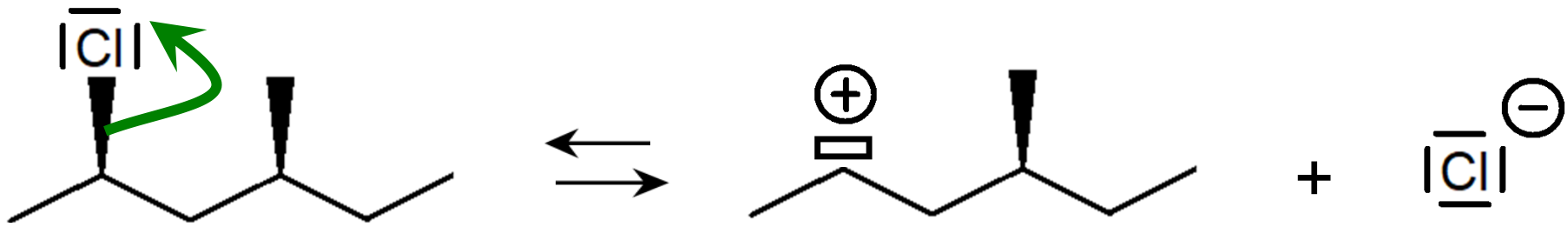
STEREOSPECIFICITE

⇒ La S_N1 n'étant pas stéréosélective, elle n'est pas stéréospécifique.

☛ Application 2 : *Que peut-on dire de l'activité optique du mélange réactionnel précédent en fin de réaction ?*

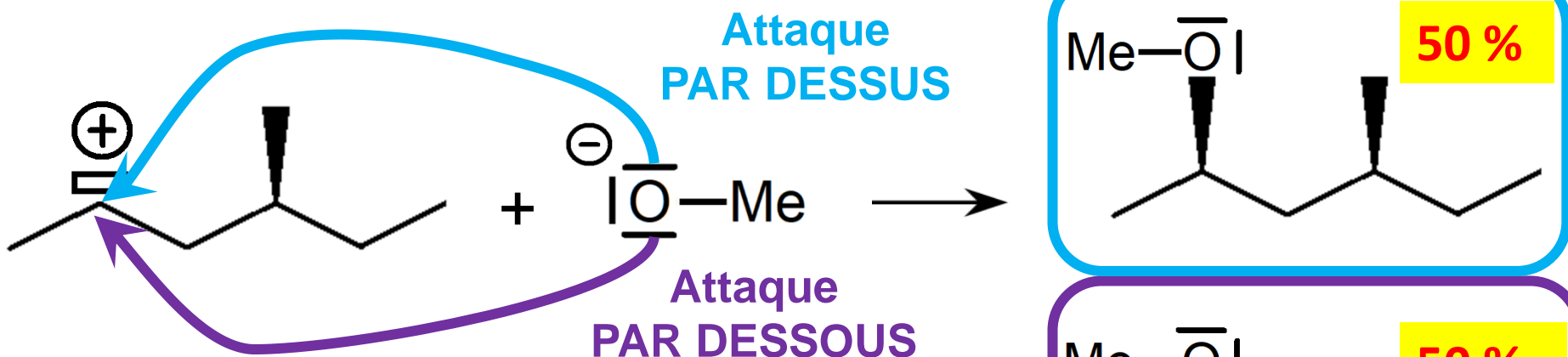
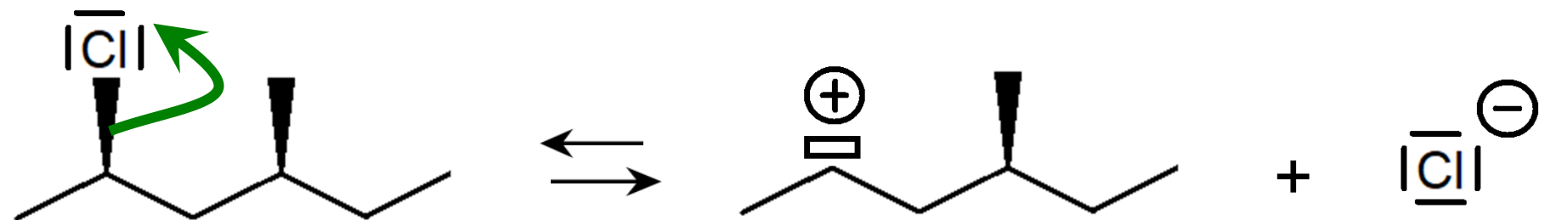
Les deux produits obtenus sont **CHIRAUX** donc optiquement actifs : mais le mélange final est optiquement INACTIF par compensation car on obtient un mélange racémique (quantités égales de 2 énantiomères)

☛ Application 3 : *Le (2R,4S) 2-chloro-4-méthylhexane réagit avec l'ion méthanolate selon une S_N1 . Quel(s) produit(s) obtient-on et que vaut le pouvoir rotatoire final ?*



🦋 **Application 2** : Que peut-on dire de l'activité optique du mélange réactionnel précédent en fin de réaction ? Les 2 produits obtenus sont **CHIRAUX** donc **optiquement actifs** : mais le mélange final est **optiquement INACTIF par compensation** car on obtient un mélange racémique (qtés égales de 2 énantiomères)

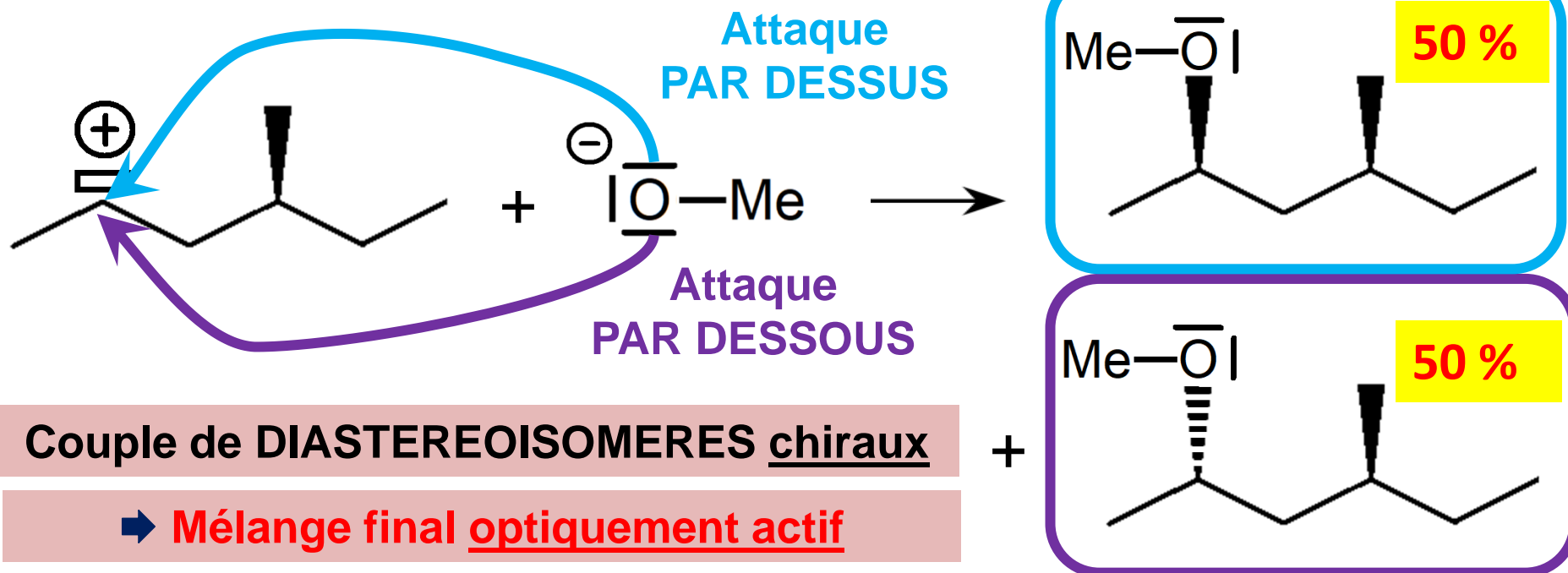
🦋 **Application 3** : Le (2R,4S) 2-chloro-4-méthylhexane réagit avec l'ion méthanolate selon une S_N1 . Quel(s) produit(s) obtient-on et que vaut le pouvoir rotatoire final ?



Couple de DIASTEREOMERES chiraux

➔ Mélange final optiquement actif

🦋 **Application 3** : Le (2R,4S) 2-chloro-4-méthylhexane réagit avec l'ion méthanolate selon une S_N1 . Quel(s) produit(s) obtient-on et que vaut le pouvoir rotatoire final ?



3) Quel mécanisme selon les conditions opératoires ?

a/ Nature du nucléofuge X^-

Pour la S_N1 et la S_N2 , la liaison Carbone-Halogène doit être rompue ...

Dans le sens **F → Cl → Br → I** : la liaison **C – X** est de plus en plus polarisable et fragile :

⇒ La liaison **C – X** se casse donc de plus en plus facilement

⇒ La vitesse de la S_N1 et de la S_N2 augmente.

3) Quel mécanisme selon les conditions opératoires ?

a/ Nature du nucléofuge X -

Pour la S_N1 et la S_N2 , *la liaison Carbone-Halogène doit être rompue ...*

Dans le sens $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$: la liaison $C - X$ est de plus en plus polarisable, longue et fragile :

⇒ La liaison $C - X$ se casse donc de plus en plus facilement

⇒ La vitesse de la S_N1 et de la S_N2 augmente.

b/ Nature du nucléophile

Mécanisme S_N1 On rappelle que $v = k \times [RX]$.

La vitesse de la S_N1 ne dépend donc pas de la nature du nucléophile.

Mécanisme S_N2 On rappelle que $v = k \times [RX] \times [Nu]$.

La S_N2 **est favorisée** par l'utilisation d'un nucléophile concentré et puissant.

b/ Nature du nucléophile

Mécanisme S_N1 On rappelle que $v = k \times [RX]$.

La vitesse de la S_N1 **ne dépend donc pas de la nature du nucléophile.**

Mécanisme S_N2 On rappelle que $v = k \times [RX] \times [Nu]$.

La S_N2 **est favorisée** par l'utilisation d'un **nucléophile concentré et puissant.**



Un nucléophile est d'autant plus puissant qu'il **cède rapidement son doublet d'électrons.**

Nucléophile	I ⁻	HO ⁻	Cl ⁻	CH ₃ O ⁻	H ₂ O	(CH ₃) ₃ CO ⁻
k _{Nu} / k _{H2O}	1,1.10 ⁵	1,6.10 ⁴	1,1.10 ³	5,1.10 ¹	1	0,14

Constantes de vitesse relatives pour la S_N2 du bromométhane dans le méthanol à 25 °C.

Comparaison de la nucléophilie de deux espèces :

- ⇒ Une espèce chargée négativement est + nucléophile qu'une espèce neutre ;
- ⇒ Une espèce est d'autant plus nucléophile qu'elle est plus polarisable ;
- ⇒ Une espèce est d'autant plus nucléophile qu'elle est moins encombrée.

Nucléophile	I ⁻	HO ⁻	Cl ⁻	CH ₃ O ⁻	H ₂ O	(CH ₃) ₃ CO ⁻
k _{Nu} / k _{H₂O}	1,1.10 ⁵	1,6.10 ⁴	1,1.10 ³	5,1.10 ¹	1	0,14

Constantes de vitesse relatives pour la S_N2 du bromométhane dans le méthanol à 25 °C.

Comparaison de la nucléophilie de deux espèces :

- ⇒ Une espèce chargée négativement est + nucléophile qu'une espèce neutre ;
- ⇒ Une espèce est d'autant plus nucléophile qu'elle est plus polarisable
- ⇒ Une espèce est d'autant plus nucléophile qu'elle est moins encombrée.

c/ Nature de l'halogénoalcane

Halogénoalcane	CH ₃ – CH ₂ – Br	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
k ₁ (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	2,0	43	1,0.10 ⁸
k ₂ (s ⁻¹)	6,6.10 ⁸	4,7.10 ⁵	≈ 0

Constantes de vitesse des mécanismes S_N1 (k₁) et S_N2 (k₂) par action de l'ion chlorure dans l'acétone à 25 °C

c/ Nature de l'halogénoalcane

Halogénoalcane	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Br}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Classe	Primaire	Secondaire	Tertiaire
k_1 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	2,0	43	$1,0 \cdot 10^8$
k_2 (s^{-1})	$6,6 \cdot 10^8$	$4,7 \cdot 10^5$	≈ 0

Constantes de vitesse des mécanismes S_N1 (k_1) et S_N2 (k_2) par action de l'ion chlorure dans l'acétone à 25 °C

La S_N1 est favorisée avec un RX de classe tertiaire.

La S_N2 est favorisée avec un RX de classe primaire ou secondaire.

• Explication pour la S_N2

Le carbone δ^+ des halogénoalcane I^{aires} et II^{aires} est MOINS encombré que celui des halogénoalcane III^{aires}. Par conséquent, l'attaque directe du carbone δ^+ par le nucléophile selon un mécanisme S_N2 est plus facile avec les halogénoalcane I^{aires} et II^{aires} car il y a MOINS de gêne stérique.

La S_N1 est favorisée avec un **RX de classe tertiaire**.

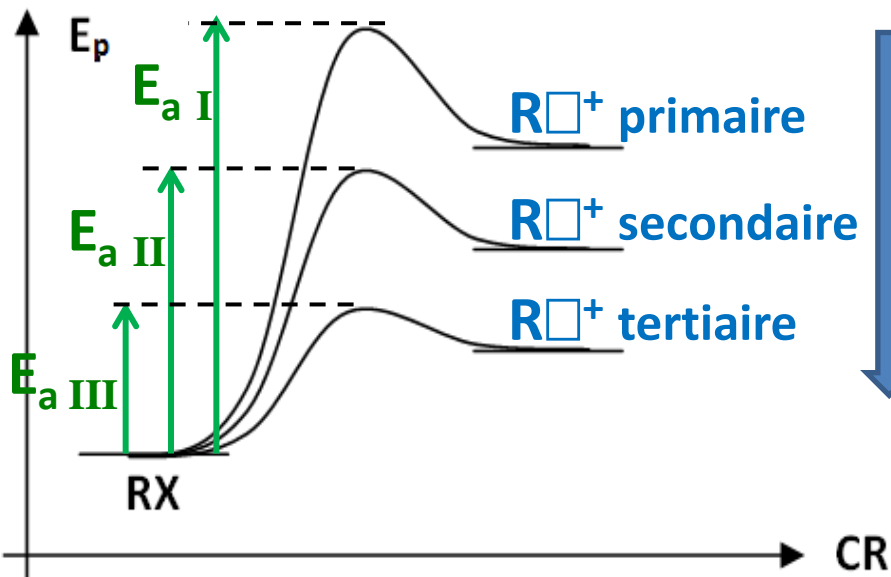
La S_N2 est favorisée avec un **RX de classe primaire** ou **secondaire**.

• **Explication pour la S_N2**

Le carbone δ^+ des **halogénoalcanes I^{aires} et II^{aires}** est **MOINS encombré** que celui des **halogénoalcanes III^{aires}**. Par conséquent, l'attaque directe du carbone δ^+ par le nucléophile selon un mécanisme S_N2 est **plus facile** avec les **halogénoalcanes I^{aires} et II^{aires}** car il y a **MOINS de gêne stérique**.

• **Explication pour la S_N1**

Profil énergétique du premier acte élémentaire (formation du carbocation)



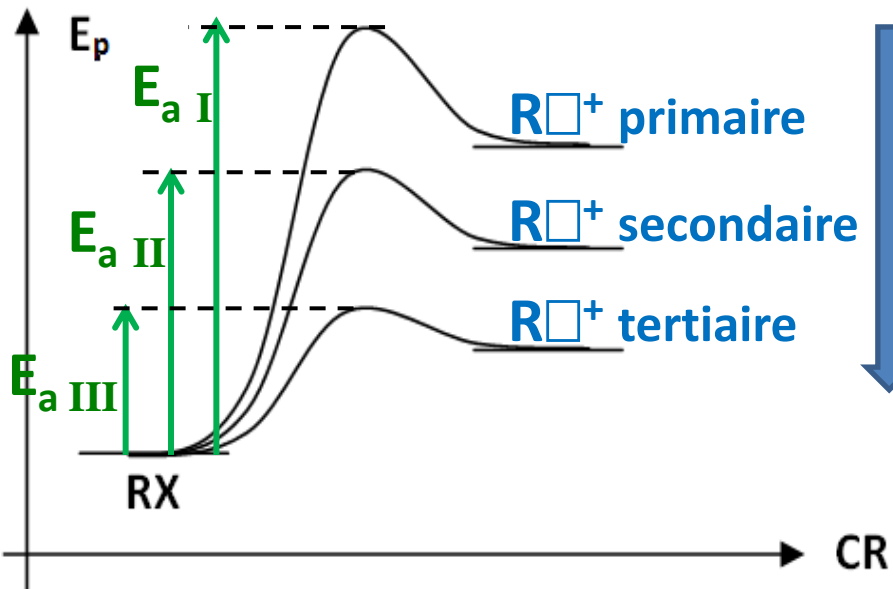
Carbocations de PLUS en PLUS stabilisés car il y a **de PLUS en PLUS de groupes alkyles donneurs d'électrons** autour de la lacune.

La S_N1 est donc plus rapide avec un halogénoalcane TERTIAIRE car c'est celui pour lequel l'énergie d'activation du 1^{er} acte élémentaire (étape cinétiquement déterminante) est la plus

FAIBLE

Explication pour la S_N1

Profil énergétique du premier acte élémentaire (formation du carbocation)



Carbocations de PLUS en PLUS stabilisés car il y a de PLUS en PLUS de groupes alkyles donneurs d'électrons autour de la lacune.

La S_N1 est donc plus rapide avec un halogénoalcane TERTIAIRE.... car c'est celui pour lequel l'énergie d'activation du 1^{er} acte élémentaire (étape cinétiquement déterminante) est la plus FAIBLE.....

4) Substitutions nucléophiles sur d'autres substrats


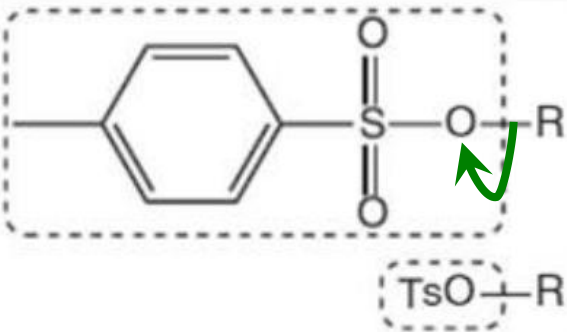
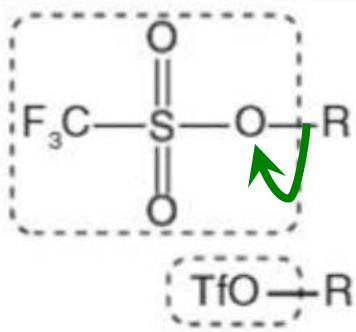
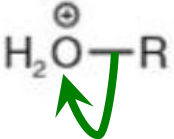
D'autres substrats que les monohalogénoalcanes peuvent subir des substitutions nucléophiles à condition qu'ils possèdent un BON GROUPE PARTANT.

Les meilleurs groupes partants (les plus nucléofuges) sont les plus polarisables et sont souvent des bases très faibles, parfois stabilisées par mésomérie.

4) Substitutions nucléophiles sur d'autres substrats

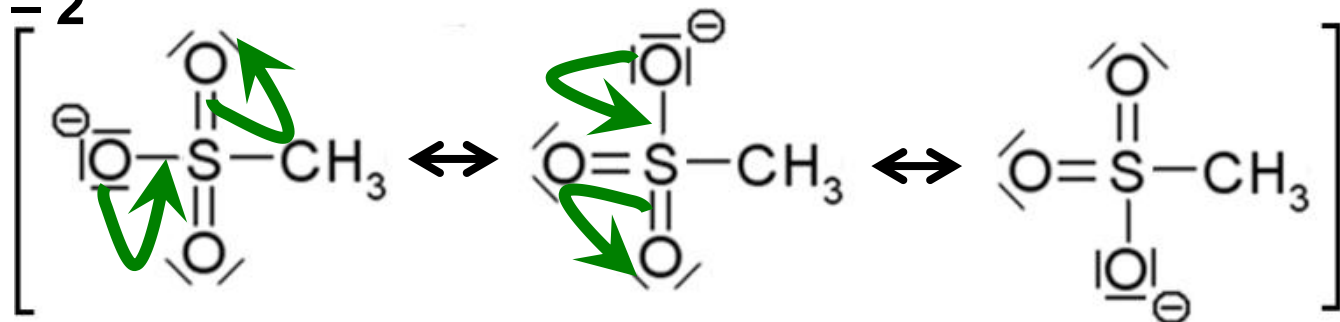
Les meilleurs groupes partants (les plus nucléofuges) sont **les plus polarisables** et sont souvent des **bases très faibles**, parfois **stabilisées par mésomérie**.

➔ **Exemples de bons groupes partants usuellement rencontrés :**

	<u>Groupe MESYLATE</u> MsO^-	<u>Groupe TOSYLATE</u> TsO^-	<u>Groupe TRIFLATE</u> TfO^-	<u>EAU</u> H_2O
Formule du substrat				
	Groupe partant stabilisé par mésomérie			H_2O peu basique

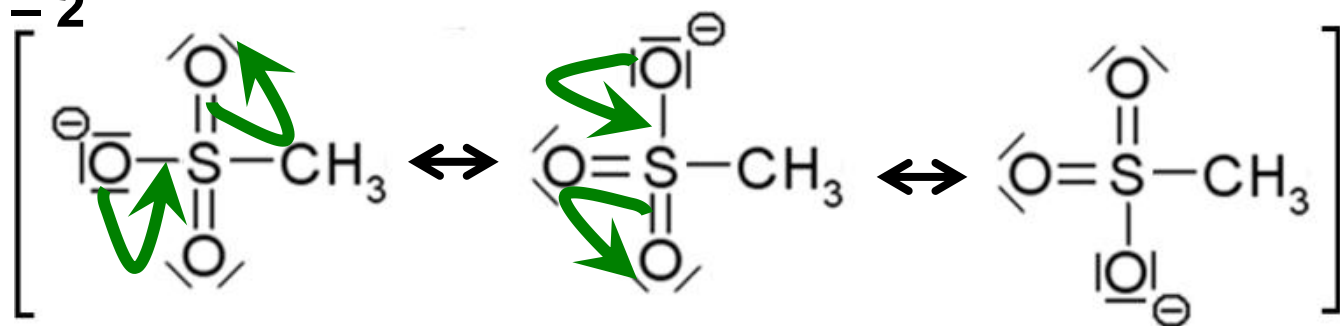
$$\text{pK}_A (\text{MsOH} / \text{MsO}^-) = -2$$

Base très faible car stabilisée par mésomérie



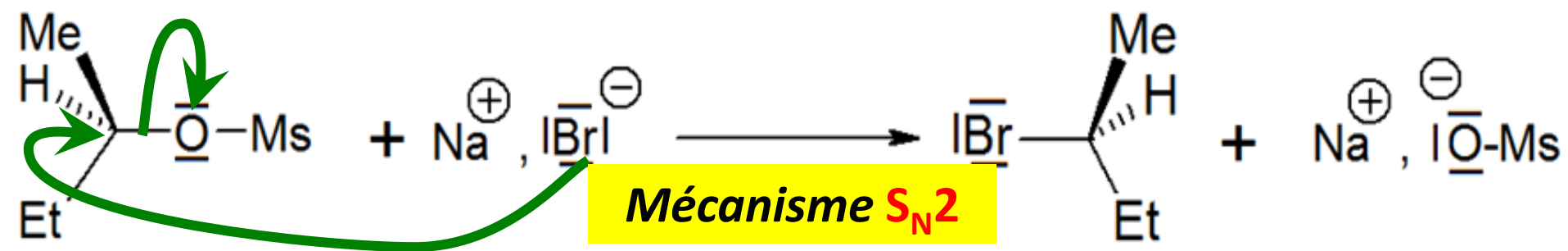
$$pK_A (\text{MsOH} / \text{MsO}^-) = -2$$

Base très faible car stabilisée par mésomérie

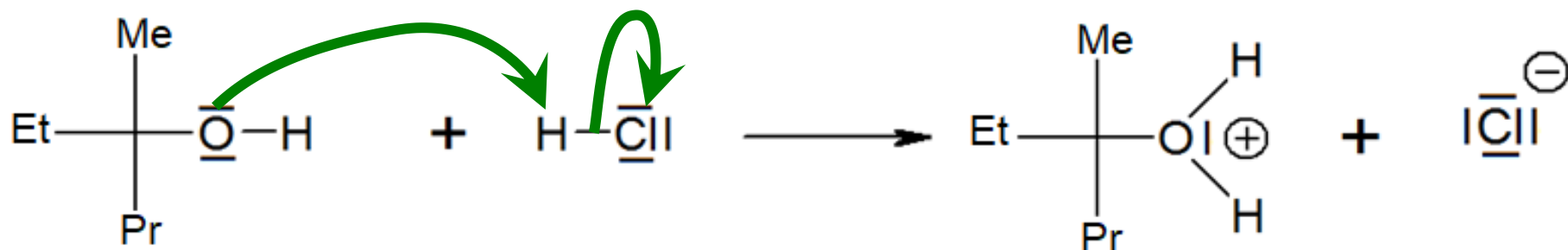


Application 4 : Ci-dessous sont représentés les mécanismes réactionnels de deux réactions. Compléter ceux-ci à l'aide du formalisme des flèches courbes puis indiquer s'ils mettent en jeu une S_N1 ou une S_N2 .

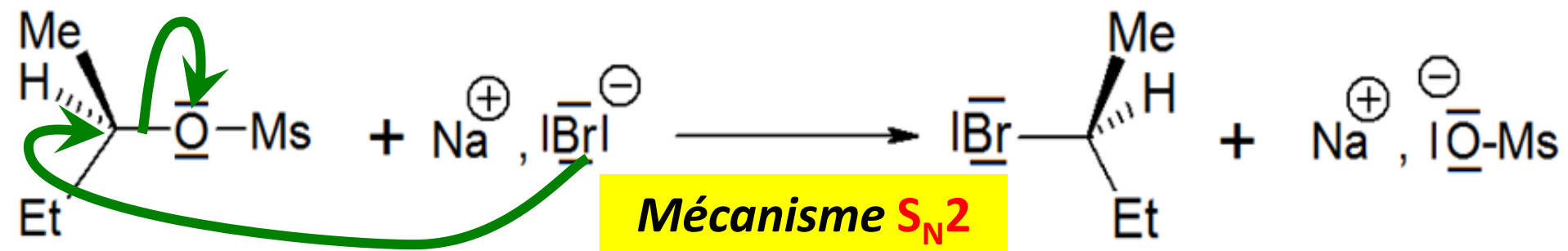
• Mécanisme a)



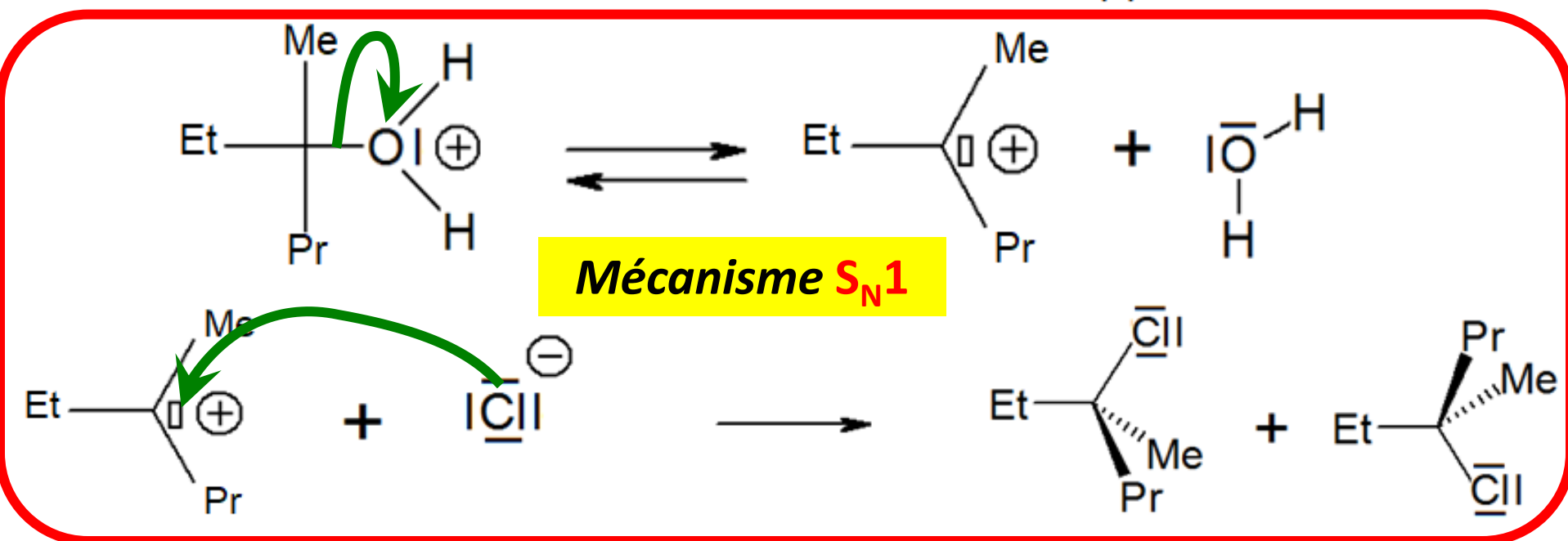
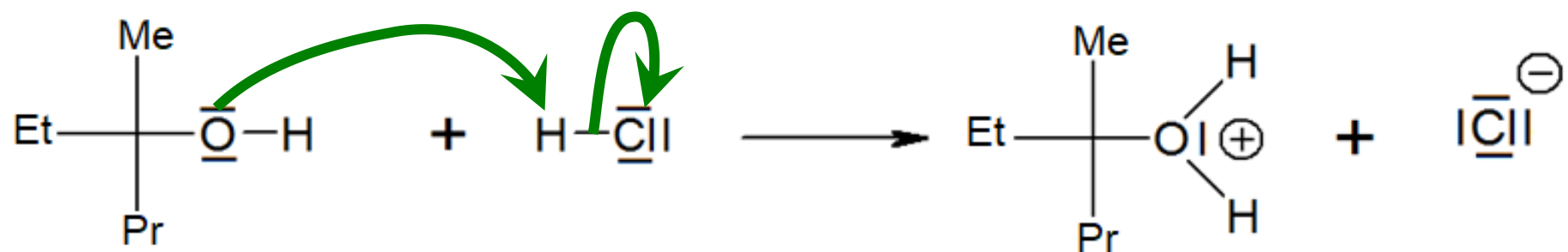
• Mécanisme b)



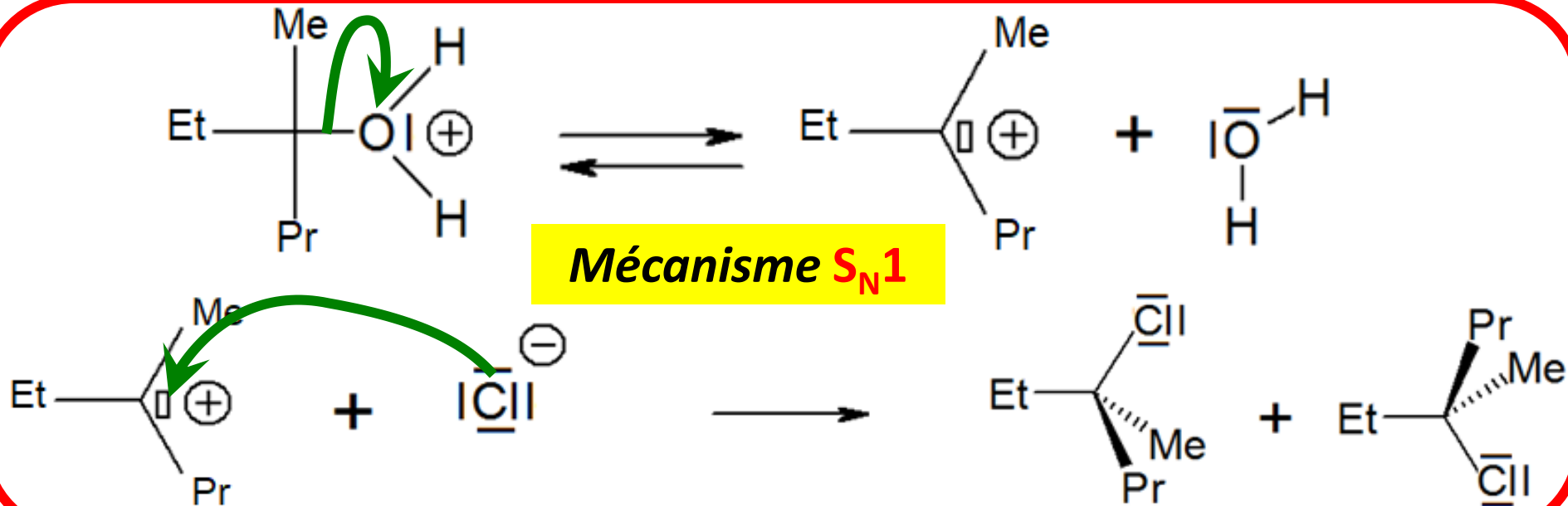
• Mécanisme a)



• Mécanisme b)



• Mécanisme b)



III- Les halogénoalcane, précurseurs des organomagnésiens

1) Présentation générale des organomagnésiens

☛ Structure : Les organomagnésiens mixtes ont pour formule : **R-Mg-X**.

(**R** = chaîne carbonée ; **X** = halogène de type **Cl**, **Br** ou **I**)

☛ Nomenclature : les organomagnésiens sont des **halogénures d'alkylmagnésium** :

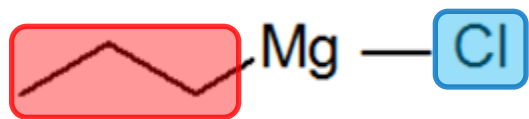
III- Les halogénoalcanes, précurseurs des organomagnésiens

1) Présentation générale des organomagnésiens

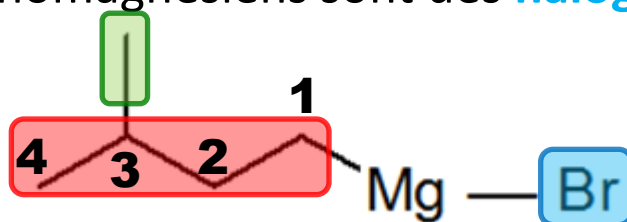
☛ Structure : Les organomagnésiens mixtes ont pour formule : **R-Mg-X**.

(**R** = chaîne carbonée ; **X** = halogène de type **Cl**, **Br** ou **I**)

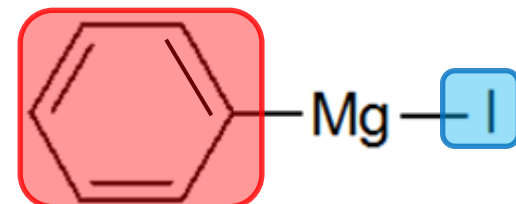
☛ Nomenclature : les organomagnésiens sont des **halogénures d'alkylmagnésium** :



Chlorure de
propylmagnésium



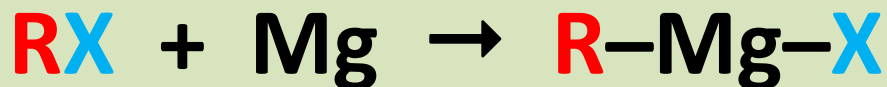
Bromure de
3-méthylbutylmagnésium

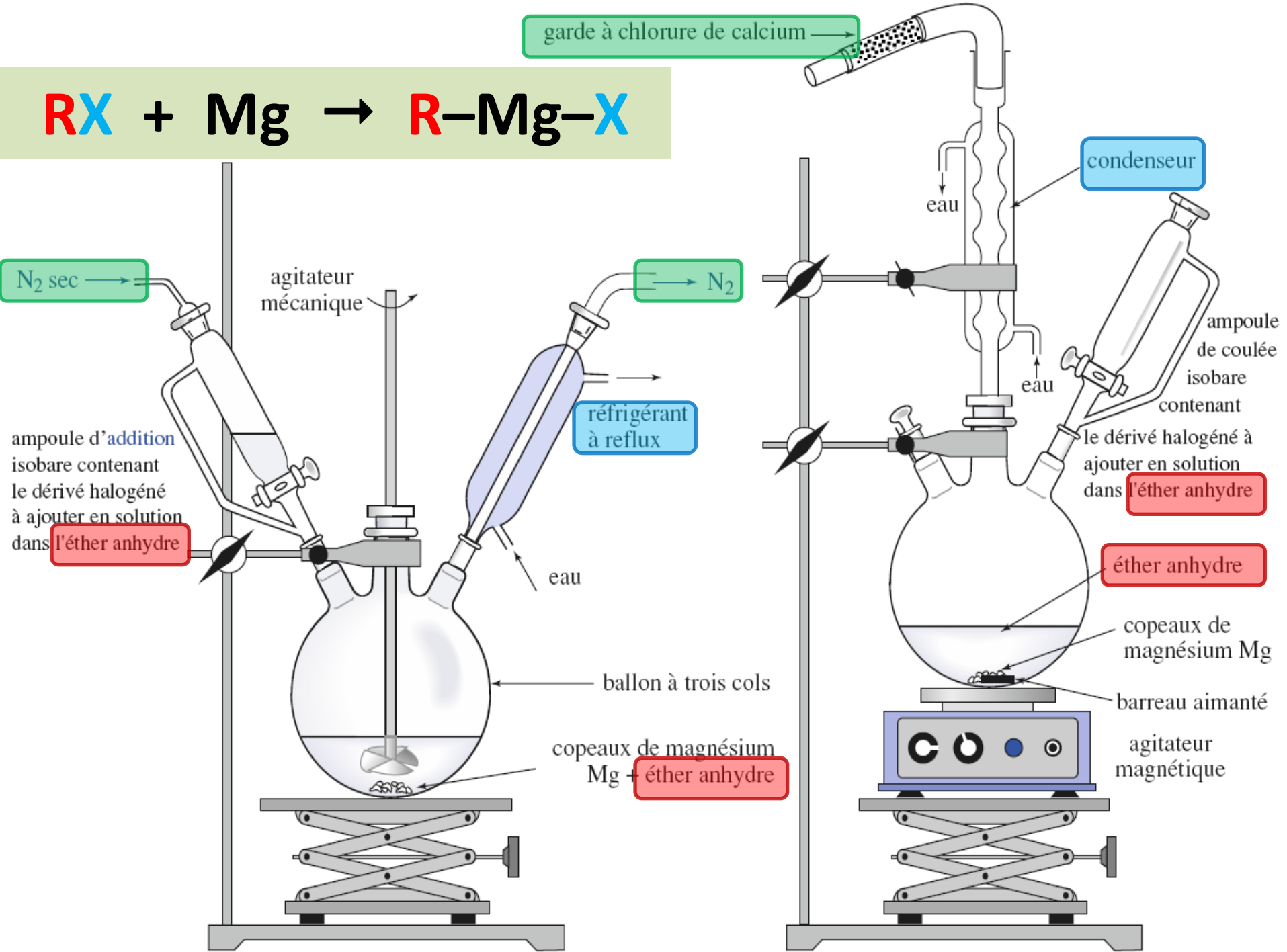
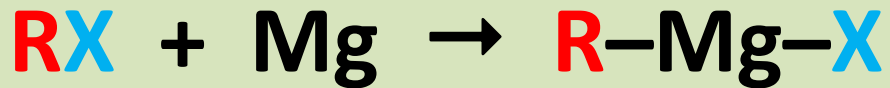


Iodure de
phénylmagnésium

2) Préparation à partir d'halogénoalcanes

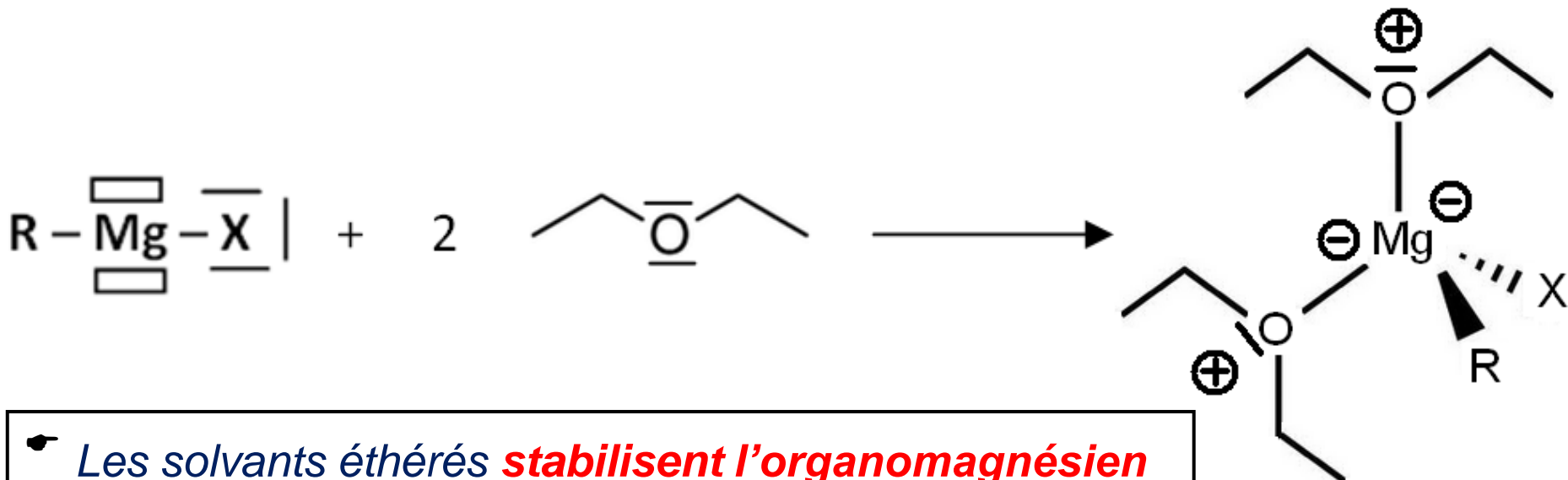
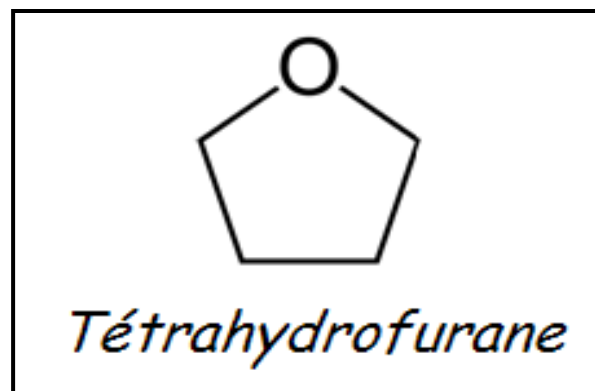
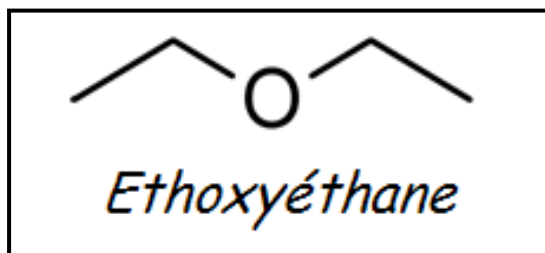
Les organomagnésiens mixtes sont préparés par réaction du magnésium métallique **Mg** sur un halogénoalcane **RX** selon l'équation :





Pourquoi choisir un **solvant** appartenant à la famille des **étheroxydes** ?

Etheroxydes = molécules possédant le groupe **C – O – C**



Les solvants étherés **stabilisent l'organomagnésien** en comblant les lacunes électroniques du magnésium.

Pourquoi choisir un **solvant** appartenant à la famille des **étheroxydes** ?

- Les solvants étherés **stabilisent l'organomagnésien** en comblant les lacunes électroniques du magnésium.

Pourquoi choisir un **solvant anhydre** ?

- Toute trace d'eau est à proscrire car les organomagnésiens mixtes sont des bases fortes qui **réagissent violemment avec l'eau** selon une réaction acide/base.



*Verrerie placée à l'étuve durant plusieurs heures avant utilisation + présence de **tamis moléculaires** dans les solvants.*

Pourquoi réaliser un **flux de diazote** ?

- Il permet de **travailler sous une atmosphère inerte** vis-à-vis des organomagnésiens mixtes, susceptibles de réagir avec l'eau, le dioxyde de carbone et le dioxygène.

Possibilité d'utiliser une garde à chlorure de calcium

Quel est l'intérêt du **réfrigérant** ?

Réaction **exothermique**

Prévoir un **bain d'eau glacée**

Pourquoi réaliser un flux de diazote ?

- Il permet de **travailler sous une atmosphère inerte** vis-à-vis des organomagnésiens mixtes, susceptibles de réagir avec l'eau, le dioxyde de carbone et le dioxygène.

Quel est l'intérêt du réfrigérant ?

Réaction **exothermique**

Prévoir un **bain d'eau glacée**

3) Relation Structure / Réactivité

Electronégativités de quelques atomes (échelle de Pauling)

$\chi_{\text{Cl}} = 3,16$	$\chi_{\text{Br}} = 2,96$	$\chi_{\text{I}} = 2,66$	$\chi_{\text{C}} = 2,55$	$\chi_{\text{Mg}} = 1,31$
---------------------------	---------------------------	--------------------------	--------------------------	---------------------------

Halogénoalcane RX : $\overset{\delta+}{\text{C}} - \overset{\delta-}{\text{X}}$ \Rightarrow Carbone **électrophile**

Organomagnésien RMgX : $\overset{\delta-}{\text{C}} - \overset{\delta+}{\text{Mg}} - \text{X}$ \Rightarrow Carbone **nucléophile**

Doublet d'électrons qui peut facilement être cédé à un électrophile

Le carbone subit une inversion de polarité.

(Propriété qui sera mise à profit dans les **réactions d'allongement de chaînes carbonées**)

3) Relation Structure / Réactivité

Electronégativités de quelques atomes (échelle de Pauling)

$\chi_{\text{Cl}} = 3,16$

$\chi_{\text{Br}} = 2,96$

$\chi_{\text{I}} = 2,66$

$\chi_{\text{C}} = 2,55$

$\chi_{\text{Mg}} = 1,31$

Halogénoalcane RX: $\overset{\delta+}{\text{C}} - \overset{\delta-}{\text{X}} \Rightarrow$ Carbone **électrophile**

Organomagnésien RMgX: $\overset{\delta-}{\text{C}} - \overset{\delta+}{\text{Mg}} - \text{X} \Rightarrow$ Carbone **nucléophile**

Doublet d'électrons qui peut facilement être cédé à un électrophile

Le carbone subit une inversion de polarité.

(Propriété qui sera mise à profit dans les réactions d'allongement de chaînes carbonées)

RMgX équivalent à l'association de R^- avec MgX^+

➔ **Organomagnésiens = BASES FORTES**



Réaction à éviter lors de la synthèse de l'organomagnésien mais mise à profit pour le détruire à l'issue d'une synthèse.