

## IV-1 Les composés halogénés

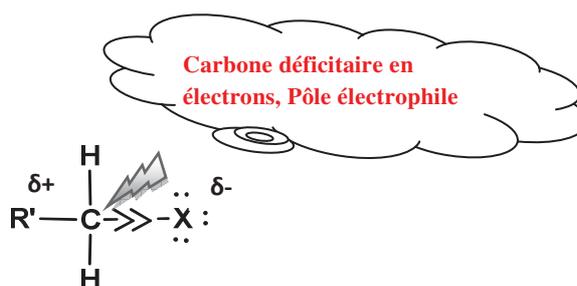
### IV-1-1 Définition

Les dérivés halogénés ce sont des composés qui possèdent une liaison Carbone-Halogène, notée C-X, l'atome X pouvant être un atome de fluor F, de chlore Cl, de brome Br ou d'iode I. Ils sont regroupés en trois catégories selon le nombre d'atome d'hydrogène lié au carbone portant l'atome d'halogène.



R, R', R'' = différents groupements alkyles.

Les halogènes présentent une **forte électronégativité** par rapport à l'atome de carbone, ce qui conduit à une *intense polarisation* de la liaison covalente.



### IV-1-2 Propriétés physico-chimique des halogénoalcanes

- La présence d'une ou de plusieurs liaisons covalentes polaires Carbone-Halogène (C-X) permet de réaliser des interactions intermoléculaires de Van der Waals, ce qui augmente la température d'ébullition de la molécule. La température d'ébullition augmente avec la taille de l'halogène, car les interactions attractives de *Van der Waals* sont plus importantes avec des halogènes volumineux.

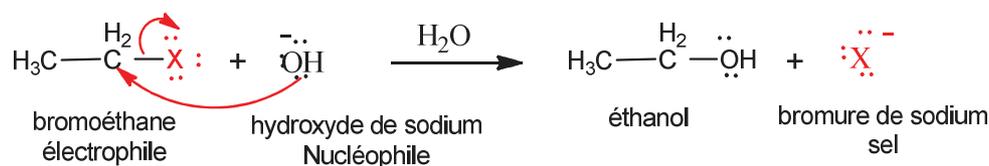
Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
CH <sub>4</sub>	16,04	-161,7
CH <sub>3</sub> F	34,03	-78,4
CH <sub>3</sub> Cl	50,49	-24,2
CH <sub>3</sub> Br	94,94	3,6
CH <sub>3</sub> I	141,94	42,4

### IV-1-3 Réactivité

#### IV-1-3-1 Substitution nucléophile (SN)

Les réactions de substitution nucléophile consistent à remplacer sur le carbone tétraédrique, le nucléophile X- par un autre nucléophile Nu-.

Le bilan global de ce type de réaction peut se schématiser par:



#### ✓ Utilisation d'un nucléophile fort/faible:

- ❖ La substitution nucléophile se déroule généralement à basse température, elle peut être réalisée à partir d'un nucléophile fort ou faible:
  - Un nucléophile fort donne un produit électriquement neutre.
  - Un nucléophile faible donne un produit chargé positivement subit par la suite une déprotonation. La seule exception à cette règle est la fonction amine (NH<sub>3</sub>, RNH<sub>2</sub> ou R<sub>2</sub>NH) qui est nucléophile relativement fort.

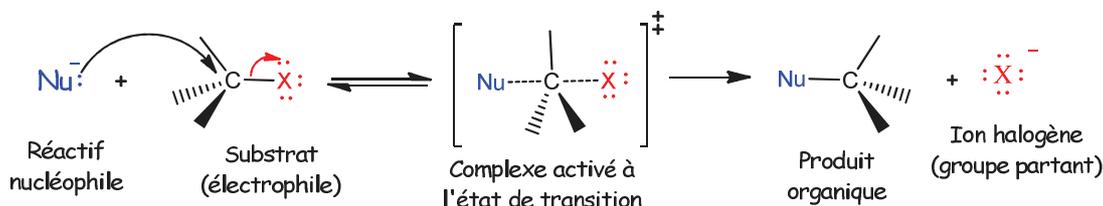


- ❖ En réalité, la réaction de substitution nucléophile est réversible, l'équilibre dépend de la force du nucléophile et de celle de l'ion halogénéation X-.
- ❖ Pour déplacer l'équilibre vers la droite, il doit:
  - Le nucléophile est plus fort que le groupe partant.
  - Selon le principe de *Châtellier*, un large excès du réactif peut être employé.
  - Retirer l'un ou l'autre des produits au fur et à mesure de sa formation.
- **Note:** On peut citer les anions halogénures comme groupes partants avec l'ordre suivant: I- > Br- > Cl- >> F-.

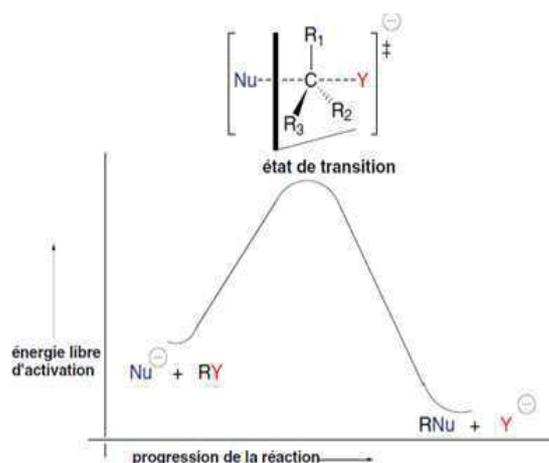
### IV-1-3-1-1 Substitution nucléophile bimoléculaire $SN_2$

#### a. Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 2

- Une réaction  $SN_2$  se fait en une seule étape sans intermédiaire, le nucléophile attaque le substrat du côté opposé selon une direction à  $180^\circ$  par rapport au groupe partant pour établir une nouvelle liaison.



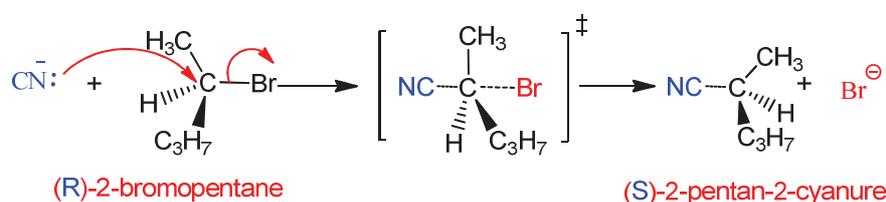
- Pour cette réaction, il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire, car la vitesse de réaction dépend de la concentration des deux réactifs: le nucléophile et l'halogénoalcane, d'où l'origine du 2<sup>ème</sup> ordre dans  $SN_2$ .



La vitesse de la réaction  $SN_2$  est de deuxième ordre, avec la loi:  $v = k[R-X]^1[Nu]^1$

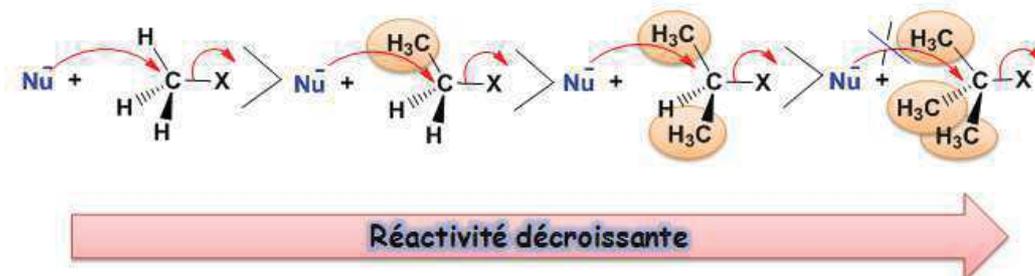
#### b. Stéréochimie des réactions $SN_2$

La réaction  $SN_2$  est une réaction **stéréospécifique**; un énantiomère du substrat donne un seul énantiomère du produit. Cette réaction s'accompagne d'une inversion de configuration qui porte le nom d'*inversion de Walden* du carbone asymétrique.



### c. L'effet stérique dans les réactions $SN_2$

L'efficacité d'attaque de la réaction  $SN_2$  dépend de l'encombrement stérique des réactifs, plus les réactifs sont volumineux plus ils présentent un fort encombrement stérique, et plus la réaction est lente.



### d. Effet de la nature du solvant

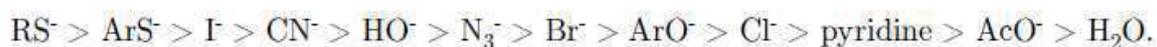
-Les solvants **polaires aprotiques** favorisent le processus  $SN_2$  car ces solvants stabilisent préférentiellement les ions chargés positivement (cations), et ils ne solvatent pas les anions (les nucléophiles), ce qui accélère la réaction.

- Parmi ceux-ci les plus utilisés sont: l'acétone ( $H_3COCH_3$ ), l'acétonitrile ( $CH_3CN$ ), le N,N-diméthylformamide DMF ( $(CH_3)_2NCHO$ ) et le diméthylsulfoxyde DMSO ( $CH_3SOCH_3$ ).

### e. Effet de la force nucléophile

Dans une réaction de type  $SN_2$ , plus le nucléophile est fort, plus la réaction est rapide.

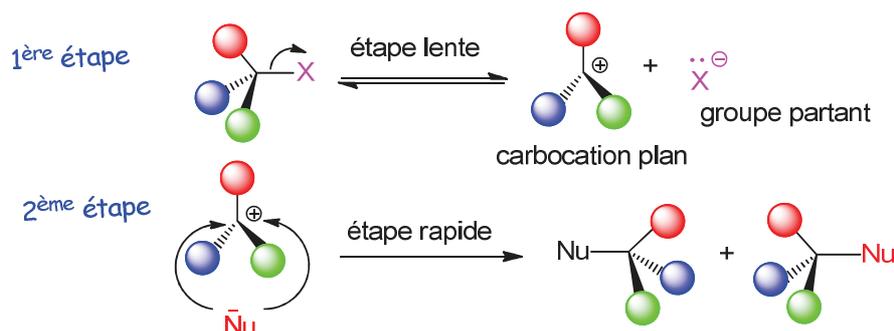
Parmi les nucléophiles les plus souvent utilisés, on peut donner un classement en fonction de leurs activités dans des réactions  $SN_2$  réalisées:



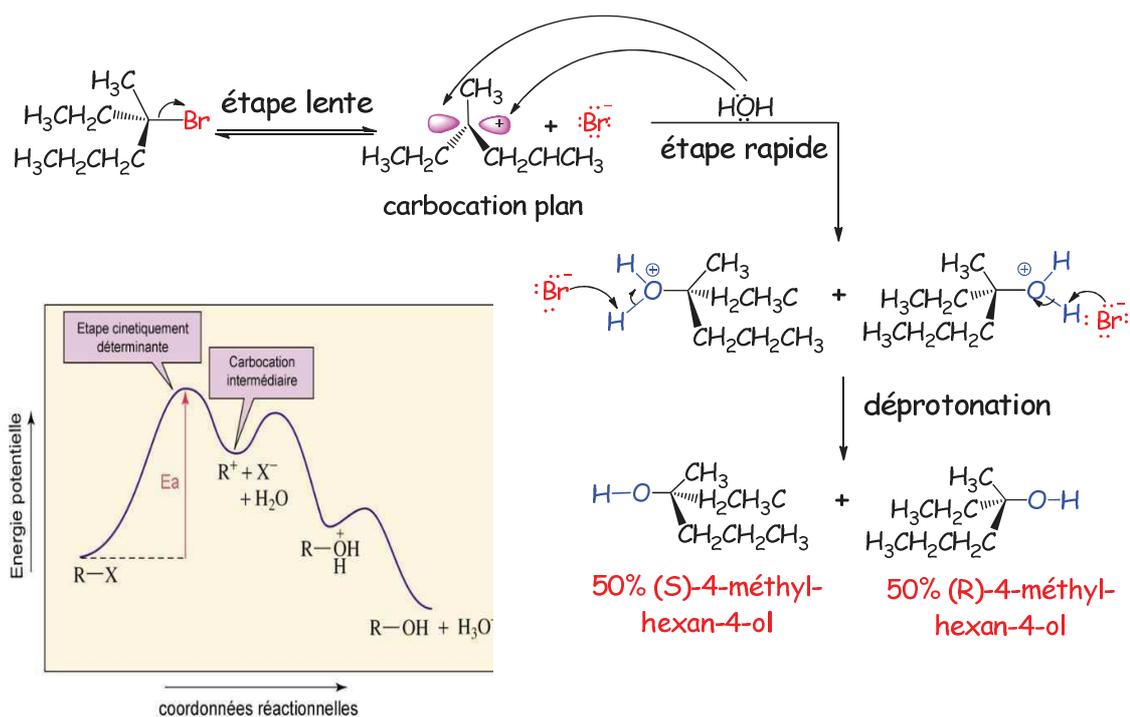
## IV-1-3-1-2 Substitution nucléophile monomoléculaire $SN_1$

### a. Mécanisme d'une substitution nucléophile d'ordre 1 $SN_1$

- Le mécanisme  $SN_1$  est constitué de deux étapes distinctes, contrairement au mécanisme  $SN_2$ , qui s'effectue en une seule étape.

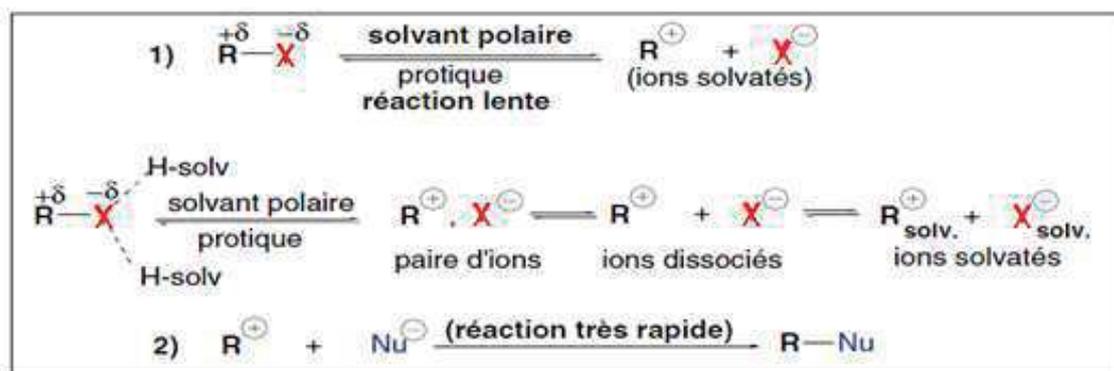


- La première étape implique la rupture hétérolytique de la liaison C-Y qui conduit à un carbocation comme intermédiaire réactionnel.
- La deuxième étape consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbocation sur les deux faces, menant aux deux produits.
- La vitesse d'une réaction  $S_N1$  ne dépend que de la concentration du substrat, on dit que la réaction  $S_N1$  est monomoléculaire, d'où  $v=k[R-X]^1$



### b. Effet de solvant

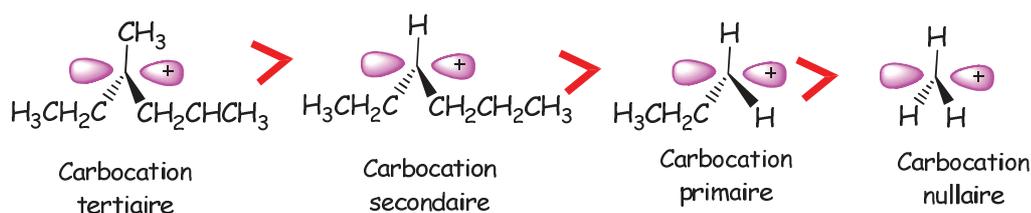
- La première étape c'est l'ionisation de la liaison C-X, elle est lente et équilibrée. La liaison C-X est déjà fortement polarisée en raison de la nature de Y, groupe partant électroattracteur - *I*, est ionisée sous l'effet solvatant d'un **solvant polaire**.
- Il est préférable que le solvant soit **protique** car, les charges  $\delta+$  portées par les hydrogènes permettent des interactions avec X chargé négativement avec formation de liaisons « hydrogènes », facilitant l'ionisation.
- Les solvants utilisés sont le plus souvent le méthanol, l'éthanol, l'acide acétique ...etc



### c. Effet stérique

- La formation du carbocation est favorisée lorsque le carbone a trois substituants, qu'il est tertiaire, car les carbocations tertiaires sont plus stables que les carbocations secondaires et primaires, ce qui favorise leur formation en nécessitant moins d'énergie.

- Le mécanisme  $SN_1$  est donc favorisé dans l'ordre décroissant:



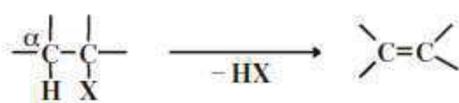
### d. Comparaison entre les mécanismes $SN_1$ et $SN_2$

	$SN_1$	$SN_2$
Mécanisme	En deux étapes	En une seule étape
Cinétique	$v=k[R-X]^1$	$v=k[R-X]^1[B]^1$
Stéréochimie	Réaction non stéréosélective car il ya équiprobabilité de l'attaque à cause du carbocation.	Réaction stéréospécifique: inversion de Walden.
Influence du substrat	$CI > CII > CIII$ Car le carbocation formé est d'autant plus substitué qu'il est substitué (attention aux effets mésomères).	$CI > CII > CIII$ Car le nucléophile est très sensible à l'encombrement du substrat

Influence du solvant	La vitesse augmente avec la polarité du solvant. Les solvants protiques favorisent la première étape en stabilisant X-libéré	La vitesse est peu sensible à la polarité du solvant. Les solvants protiques en solvantant Nu diminuent son pouvoir nucléophile et donc la vitesse.
Influence du nucléophile	Aucune influence	La vitesse augmente avec la nucléophilie et sa concentration.
Influence du nucléofuge	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X	

### IV-1-3-2 Réactions d'élimination E

C'est une réaction de déshydrohalogénéation selon le schéma :

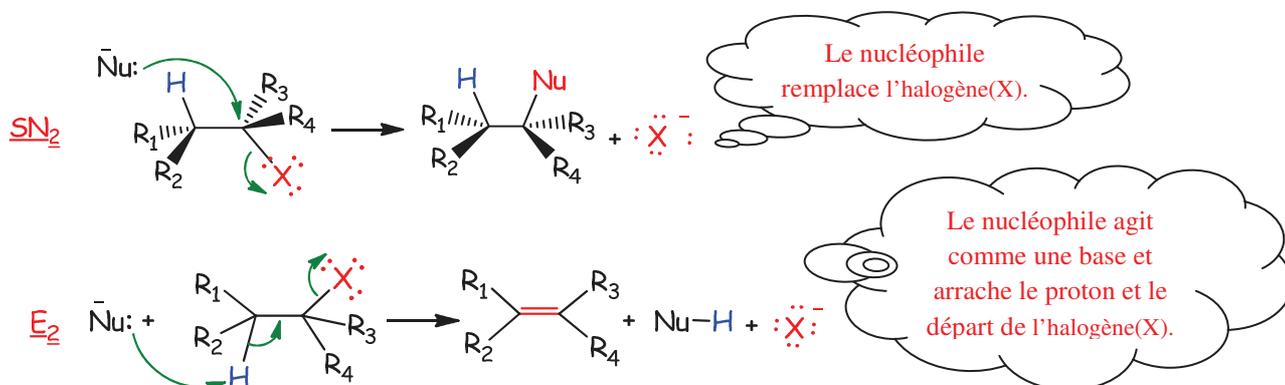


Cette réaction a lieu, sauf exception, s'il y a un hydrogène sur le carbone C $\alpha$  (carbone voisin du carbone portant l'halogène). Cette réaction constitue une excellente méthode de préparation des alcènes.

#### IV-1-3-2-1 Les réactions d'élimination E<sub>2</sub>

##### a. Mécanisme bimoléculaire E<sub>2</sub>

La réaction d'élimination d'ordre 2 (E<sub>2</sub>), tout comme les réactions de type S<sub>N</sub>2, le mécanisme proposé est concerté. et elle se déroule en une seule étape:

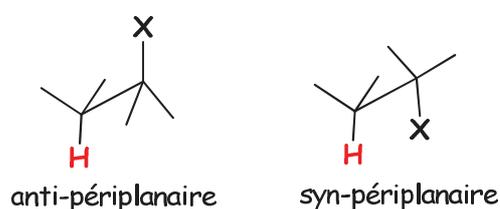


- La vitesse de la réaction d'élimination d'ordre 2 dépend à la fois des concentrations du composé halogéné et de la base, la loi de vitesse de type  $E_2$  est  $v=k[R-X]^1[Nu]^1$  où Nu représente la base.

- Il y a passage par un état de transition « *anti* » dans lequel les liaisons C-H et C-X sont antiparallèles, c'est-à-dire elles doivent être en position *anti-périplanaire*.

### b. Stéréochimie de l'élimination $E_2$

Les deux atomes H et X peuvent être placés en position *trans*, avec un angle entre eux de  $180^\circ$ , ou bien, plus rarement, se trouver du même côté de la liaison C-C, en position *cis*, avec un angle entre eux de  $0^\circ$ .

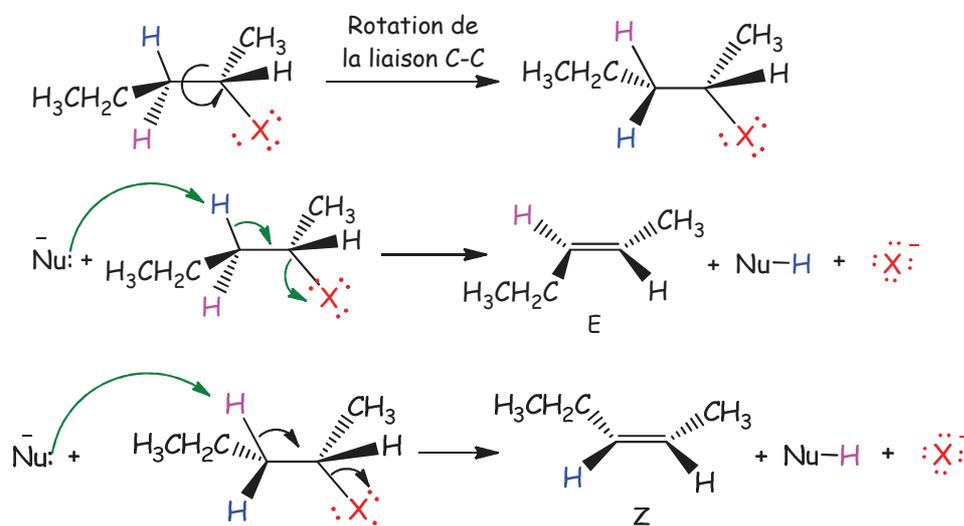


La conformation anti-périplanaire est la plus souvent observée car elle nécessite une conformation décalée de la molécule, d'énergie très inférieure à celle de la conformation éclipsée correspondant à l'élimination syn.

La réaction d'élimination  $E_2$  est donc stéréospécifique.

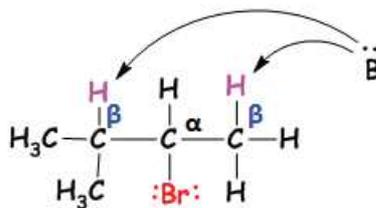
### c. L'isomérisation de l'élimination de bimoléculaire $E_2$

On peut obtenir un mélange de deux isomères géométrique (E/Z), si deux hydrogènes se trouvent sur le même carbone  $\beta$ , mais chaque hydrogène doit positionner de manière anti-périplanaire avec l'halogène (X), et cela se fait par une rotation libre autour de la liaison C-C.



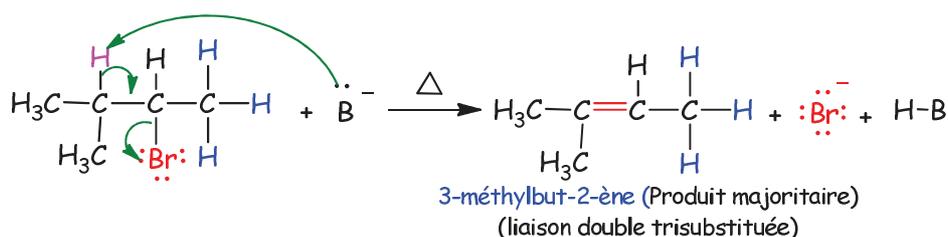
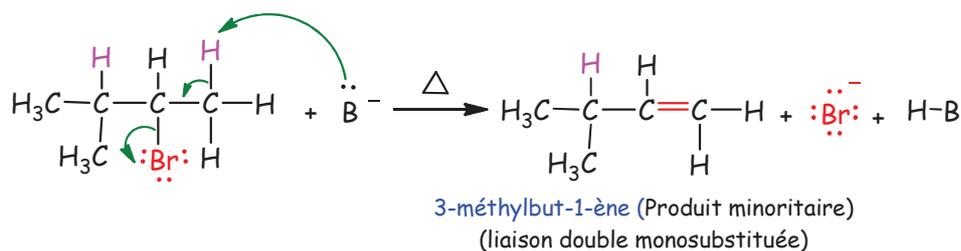
❖ **Règle de Saytzev:**

Au cours d'une réaction d'élimination, chaque atome d'hydrogène en position  $\beta$  peut être arraché, où deux oléfines peuvent être formées. Celle qui est obtenue majoritairement est la plus substituée des deux dans la mesure où les substituants sont des groupes alkyles (règle de Saytzev).



Lors d'une réaction d'élimination, le proton part préférentiellement du carbone le moins hydrogéné pour donner l'alcène le plus substitué (thermodynamiquement le plus stable):

Réaction **régiosélective**.



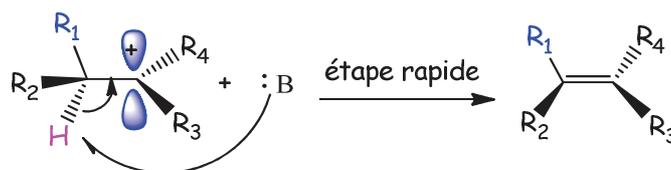
**d. L'isomérisation de l'élimination de monomoléculaire  $E_1$**

L'élimination monomoléculaire  $E_1$  a un mécanisme proche de celui de  $S_N1$ . Il est aussi constitué de deux étapes, la loi de sa vitesse est:  $v=k[R-X]^1$

La première est lente et consiste en formation d'un carbocation comme intermédiaire. Cette étape est identique à la première étape de  $S_N1$ .

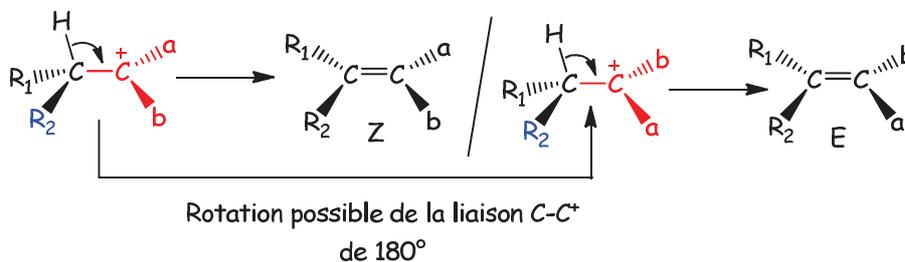
✓ 1<sup>ère</sup> Etape:

La seconde étape, très rapide, est le retrait d'un proton porté par C<sub>β</sub>H sous l'action de la base présente pour former une double liaison: c'est la différence avec S<sub>N</sub>1.

✓ 2<sup>ème</sup> Etape:

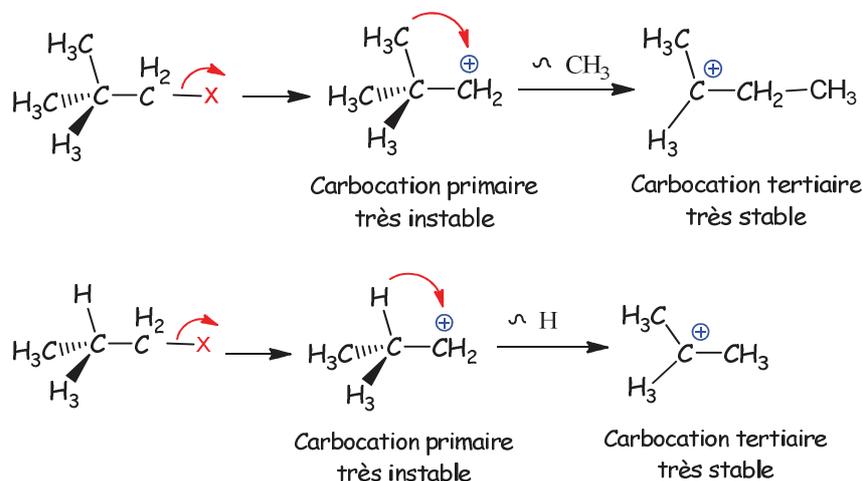
## e. Aspect stéréochimique

La réaction E<sub>1</sub> n'est pas stéréospécifique en raison de la possibilité de rotation interne qui existe dans le carbocation. Si l'alcène formé peut exister sous deux formes stéréoisomères Z et E, on obtient un mélange dans lequel la forme E, est majoritaire en raison de sa grande stabilité.



## ❖ Réarrangement de Wagner-Meerwein:

Ce type de réarrangement permet d'accéder à un carbocation le plus stable.



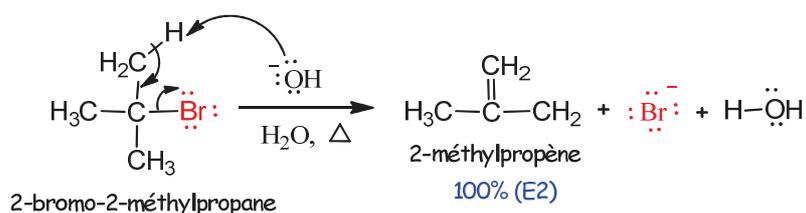
f. Comparaison entre les mécanismes  $E_1$  et  $E_2$ 

	$E_1$	$E_2$
Mécanisme	En deux étapes	En une seule étape
cinétique	$v=k[R-X]^1$	$v=k[R-X]^1[B]^1$
Stéréochimie	Réaction non stéréosélective, mais l'obtention préférentielle de l'alcène le plus stable (E)	Réaction diastéréospécifique: élimination Anti à 100%
Régiochimie	Régiosélectivité partielle, d'après la règle de Saytzev, on obtient majoritairement l'isomère le plus stable, le plus substitué.	
Influence du substrat	CIII > CII > CI L'alcène le plus substitué est le plus stable, attention toutefois aux effets mésomères.	
Influence du solvant	La vitesse augmente avec la polarité du solvant. Les solvants protiques favorisent la première étape en stabilisant X- libéré	La vitesse diminue un peu avec la polarité du solvant mais pas de manière significative.
Influence de la base	Aucune influence	La vitesse augmente avec la basicité de base et sa concentration.
Influence du nucléofuge	La vitesse augmente avec le pouvoir nucléofuge de X	

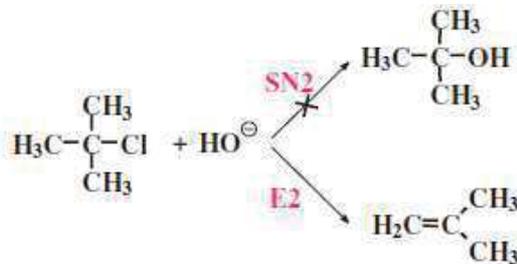
## IV-1-3-3 Compétition entre les réactions de substitution et élimination

❖ *Un halogène tertiaire:*

- Le composé halogéné tertiaire peut réagir selon trois mécanismes;  $SN_1$ ,  $E_1$  ou  $E_2$ . La réaction  $SN_2$  est impossible à cause de l'encombrement stérique.
- Si le nucléophile est une base forte et la température élevée, la réaction  $E_2$  est favorisée.



- De plus, Les réactifs peu basiques et très nucléophiles comme les iodures ( $\text{I}^-$ ) ou les éthanoates ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) favoriseront la réaction  $\text{SN}_2$ . Enfin, pour des raisons cinétiques, un halogénure tertiaire ne conduira, en milieu basique, qu'à une élimination  $\text{E}_2$ .



En résumé le mécanisme  $\text{E}_2$  sera favorisé dans l'ordre suivant :

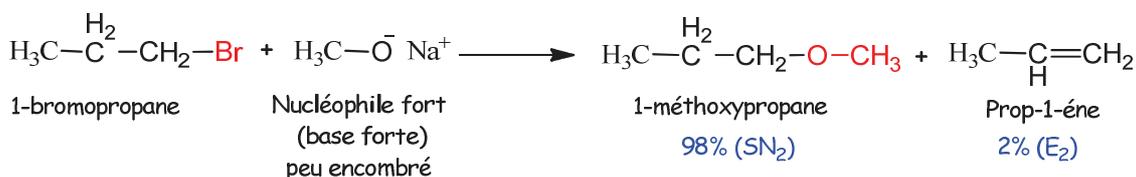
Tertiaire > Secondaire > Primaire

- Si un solvant polaire protique (l'eau par exemple) et un nucléophile faible sont utilisés, une compétition aura lieu entre  $\text{SN}_1$  et  $\text{E}_1$ . En contrôlant la température du milieu, si elle est élevée, elle favorise la réaction  $\text{E}_1$ .

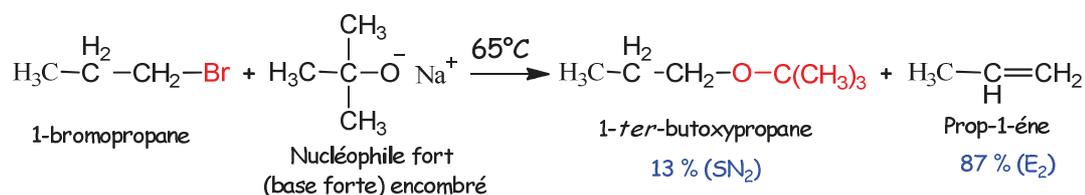
#### ❖ *Un halogène primaire:*

Avec les composés les moins encombrés (Exp. un halogène primaire), seulement les réactions  $\text{SN}_2$  et  $\text{E}_2$  sont possibles. Ce type de composé ne permet pas la formation d'un carbocation primaire qui sont très instables qui est nécessaire pour les réactions  $\text{SN}_1$  et  $\text{E}_1$ , à l'exception de certains stabilisés par résonance.

Un nucléophile fort et peu encombré permet d'avoir un  $\text{SN}_2$ .



Un nucléophile fort et très encombré ayant un fort caractère basique avec une température élevée favorise la réaction d'élimination  $\text{E}_2$ .

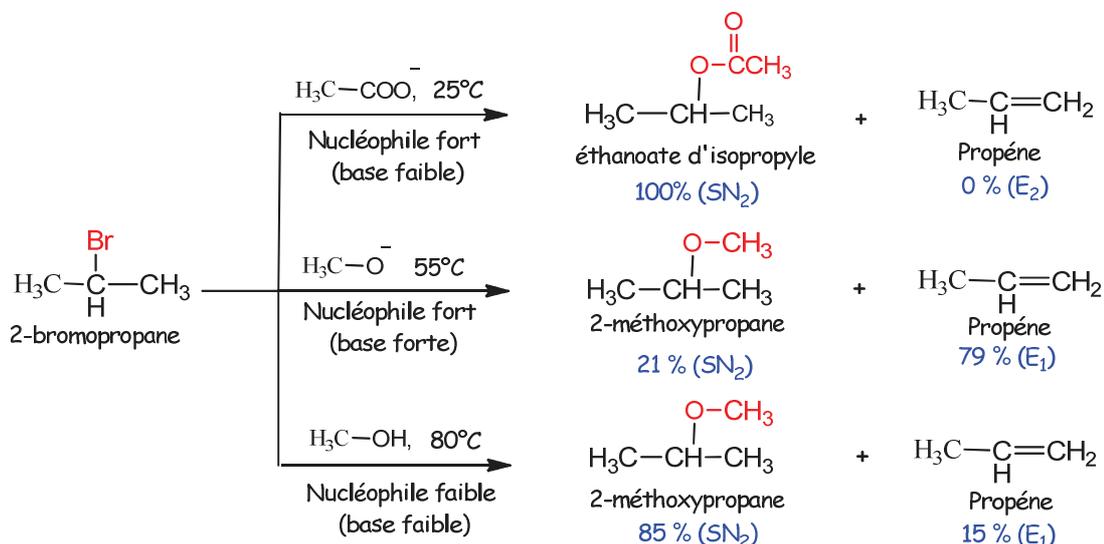


❖ **Un halogène secondaire:**

- Pour un halogène secondaire, les quatre mécanismes  $S_N2$ ,  $E_2$ ,  $S_N1$  et  $E_1$  sont possibles.
- En présence d'un solvant polaire protique et d'un nucléophile faible les mécanismes  $S_N1$  et  $E_1$  sont en compétition. L'élimination  $E_1$  soit favorisée à température élevée et en présence d'une base.

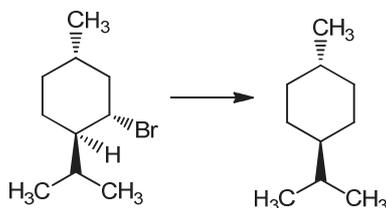
En utilisant d'un solvant aprotique et un nucléophile fort, les mécanismes  $S_N2$  et  $E_2$  sont en compétition:

- ✓  $E_2$  est favorisé en augmentant la température et en utilisant d'un nucléophile dont le caractère basique est très fort.
- ✓  $S_N2$  est favorisée en utilisant un puissant nucléophile dont la basicité est faible et peu encombré.



□ **Application:**

**Q1:** La réaction suivante en milieu basique a lieu selon un mécanisme  $E_2$  et elle est extrêmement lente. Pourquoi?



**Q2 :** Le 3-méthyl-3-bromopent-1-ène traité par l'éthanoate de sodium dans des conditions de mécanisme  $S_N1$  mène à deux produits dont on indiquera les structures et les modes de formation.

□ *Solution:*

1. L'élimination *anti* menant au composé le plus substitué est impossible car le brome et l'hydrogène sont en position *cis*. La seule possibilité est alors d'avoir une élimination *anti Saitzev*, qui sera donc extrêmement lente.
2. La première étape de  $S_N1$  repose sur le départ de l'halogène (Br) conduisant à un carbocation allylique composé (I), qui à une forme mésomère (II). En traitant ces deux composés I et II avec l'éthanoate de sodium menant à deux produits.

