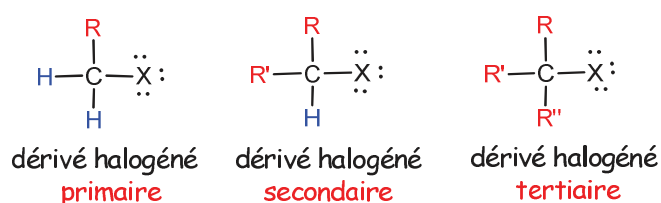


IV-1 Les composés halogénés

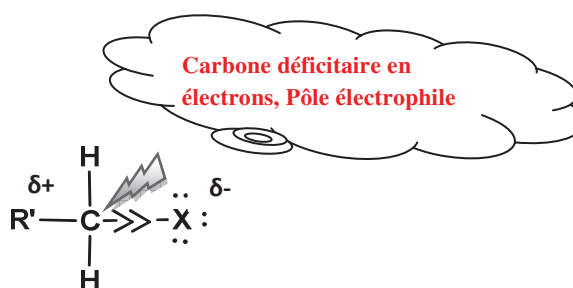
IV-1-1 Définition

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.

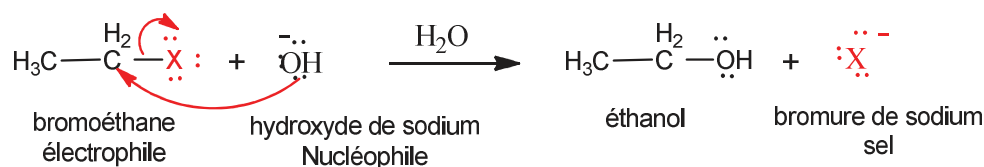
Formule moléculaire	Masse moléculaire (g/mol)	Point d'ébullition (°C)
CH ₄	16,04	-161,7
CH ₃ F	34,03	-78,4
CH ₃ Cl	50,49	-24,2
CH ₃ Br	94,94	3,6
CH ₃ I	141,94	42,4

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 (NH₃, RNH₂ ou R₂NH) qui est nucléophile relativement fort.

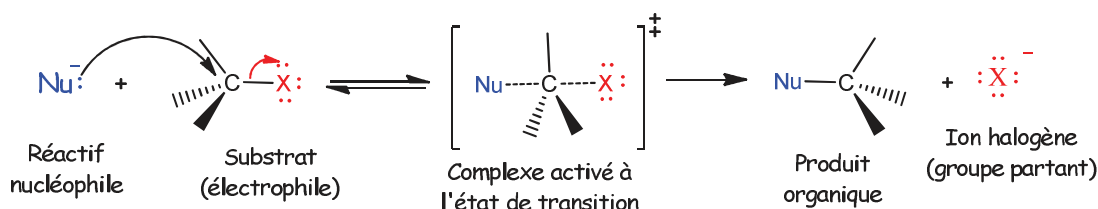


- ❖ En réalité, la réaction de substitution nucléophile est réversible, l'équilibre dépend de la force du nucléophile et de celle de l'ion halogénéation X-.
- ❖ Pour déplacer l'équilibre vers la droite, il doit:
 - Le nucléophile est plus fort que le groupe partant.
 - Selon le principe de *Châtellier*, 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-.

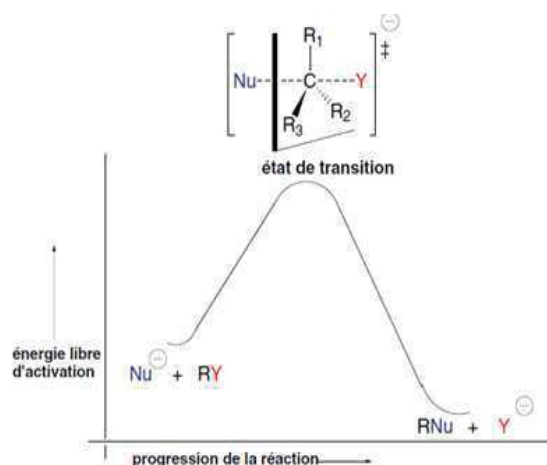
IV-1-3-1-1 Substitution nucléophile bimoléculaire SN_2

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° par rapport au groupe partant pour établir une nouvelle liaison.



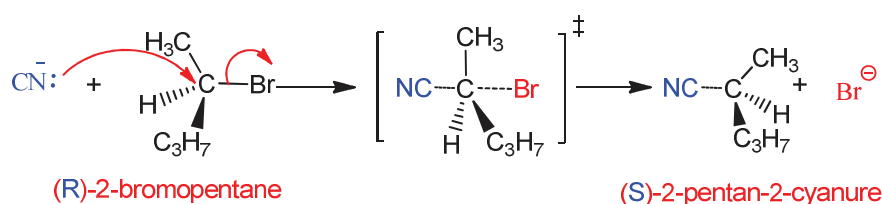
- Pour cette réaction, il s'agit d'un mécanisme bimoléculaire, car la vitesse de réaction dépend de la concentration des deux réactifs: le nucléophile et l'halogénoalcane, d'où l'origine du 2^{ème} ordre dans SN_2 .



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

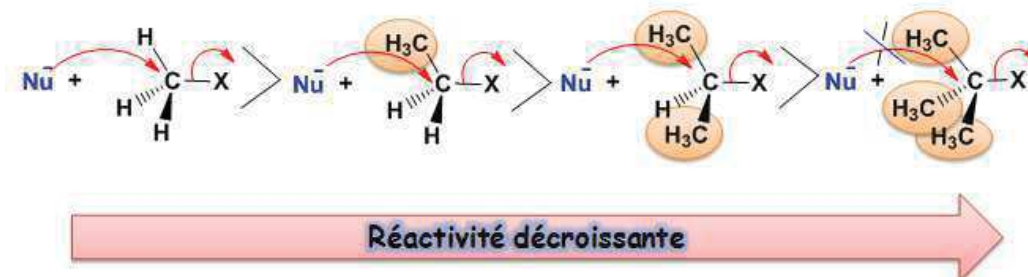
b. Stéréochimie des réactions SN_2

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

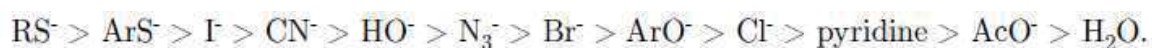
-Les solvants **polaires aprotiques** favorisent le processus SN_2 car ces solvants stabilisent préférentiellement les ions chargés positivement (cations), et ils ne solvatent pas les anions (les nucléophiles), ce qui accélère la réaction.

- 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.

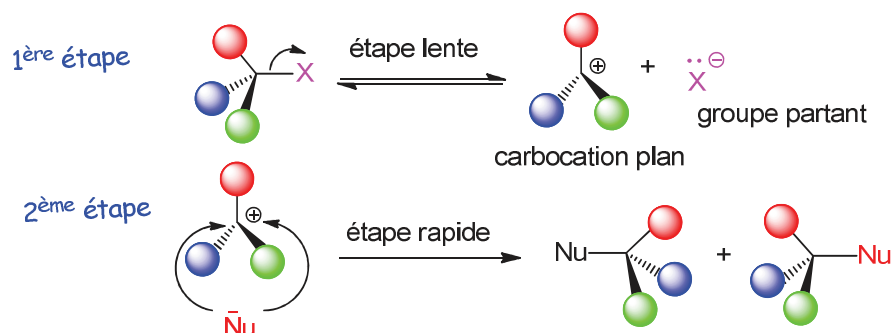
Parmi les nucléophiles les plus souvent utilisés, on peut donner un classement en fonction de leurs activités dans des réactions SN_2 réalisées:



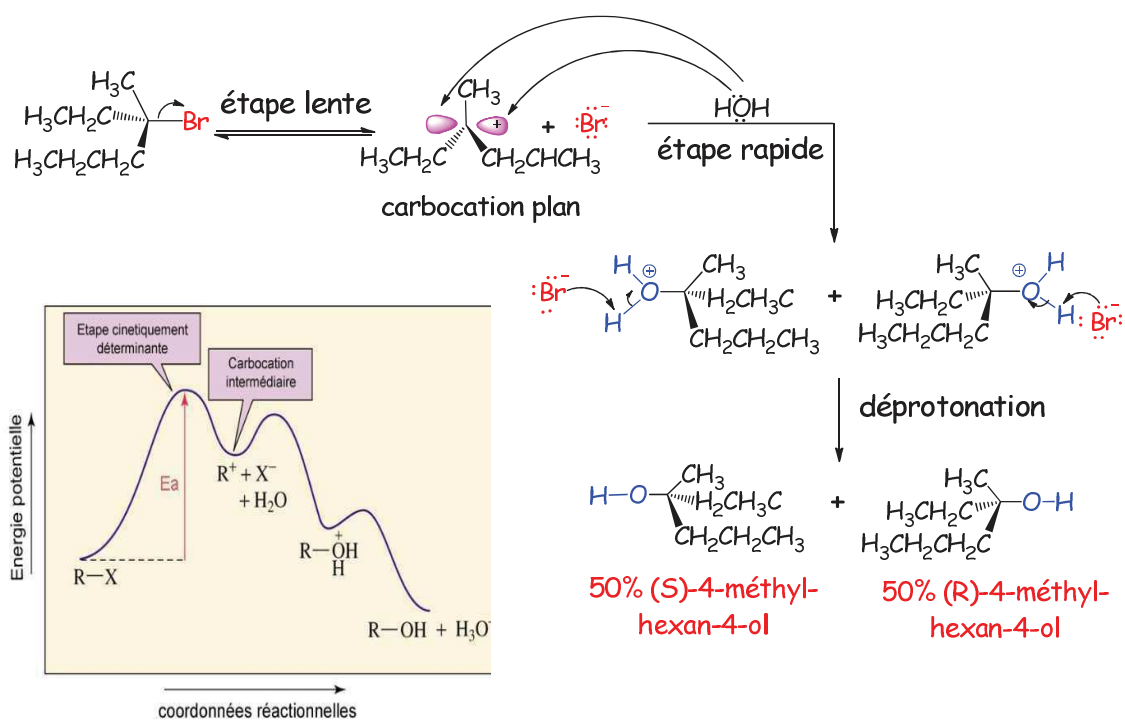
IV-1-3-1-2 Substitution nucléophile monomoléculaire SN_1

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.

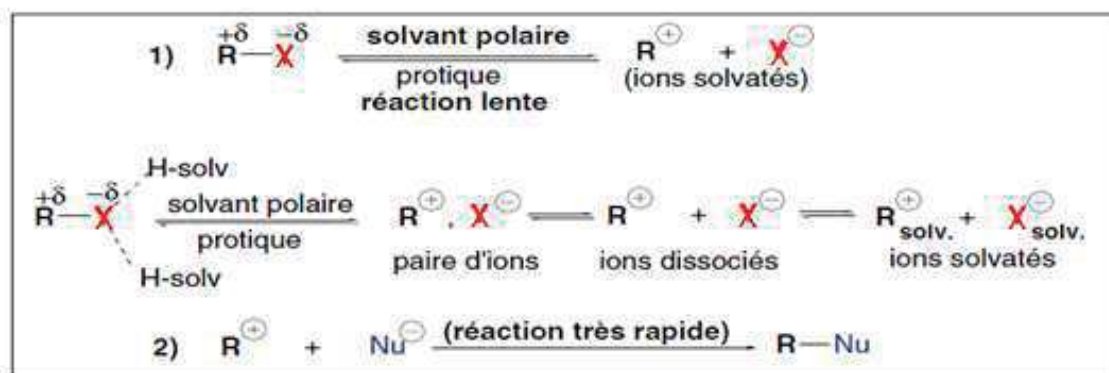


- La première étape implique la rupture hétérolytique de la liaison C-Y qui conduit à un carbocation comme intermédiaire réactionnel.
- La deuxième étape consiste en l'attaque du nucléophile sur le carbocation sur les deux faces, menant aux deux produits.
- La vitesse d'une réaction S_N1 ne dépend que 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

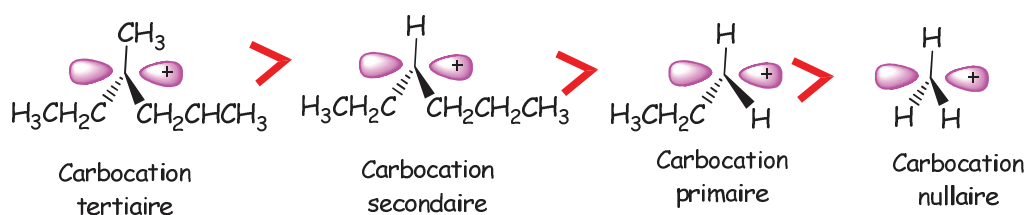
- La première étape c'est l'ionisation de la liaison C-X, elle est lente et équilibrée. La liaison C-X est déjà fortement polarisée en raison de la nature de Y, groupe partant électroattracteur - *I*, est ionisée sous l'effet solvatant d'un **solvant polaire**.
- Il est préférable que le solvant soit **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:



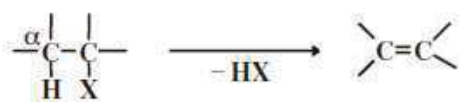
d. Comparaison entre les mécanismes SN_1 et SN_2

	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 solvatant 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 :

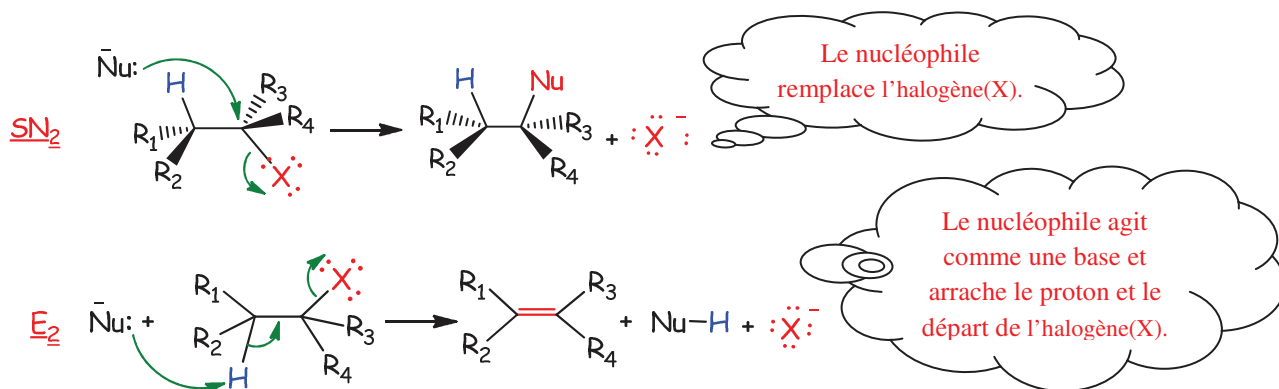


Cette réaction a lieu, sauf exception, s'il y a un hydrogène sur le carbone C α (carbone voisin du carbone portant l'halogène). Cette réaction constitue une excellente méthode de préparation des alcènes.

IV-1-3-2-1 Les réactions d'élimination E₂

a. Mécanisme bimoléculaire E₂

La réaction d'élimination d'ordre 2 (E₂), tout comme les réactions de type S_N2, le mécanisme proposé est concerté. et elle se déroule en une seule étape:

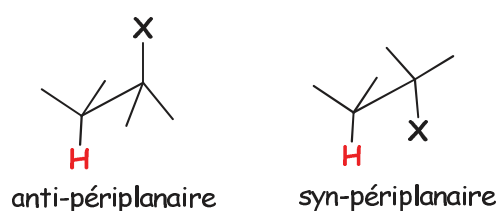


- La vitesse de la réaction d'élimination d'ordre 2 dépend à la fois des concentrations du composé halogéné et de la base, la loi de vitesse de type E_2 est $v=k[R-X]^1[Nu]^1$ où Nu représente la base.

- 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° , ou bien, plus rarement, se trouver du même côté de la liaison C-C, en position *cis*, avec un angle entre eux de 0° .

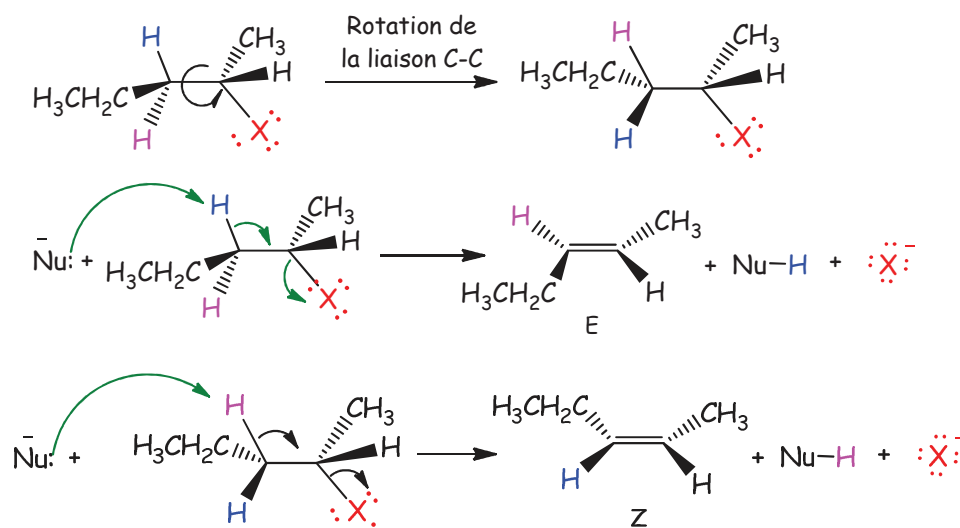


La conformation anti-périplanaire est la plus souvent observée car elle nécessite une conformation décalée de la molécule, d'énergie très inférieure à celle de la conformation éclipsée correspondant à l'élimination syn.

La réaction d'élimination E_2 est donc stéréospécifique.

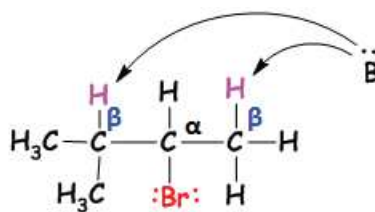
c. L'isomérisie de l'élimination de bimoléculaire E_2

On peut obtenir un mélange de deux isomères géométrique (E/Z), si deux hydrogènes se trouvent sur le même carbone β , 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.



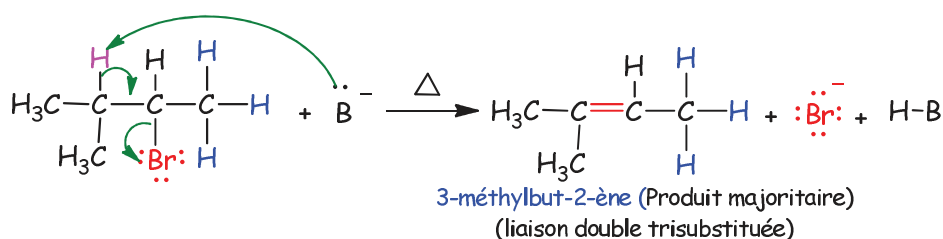
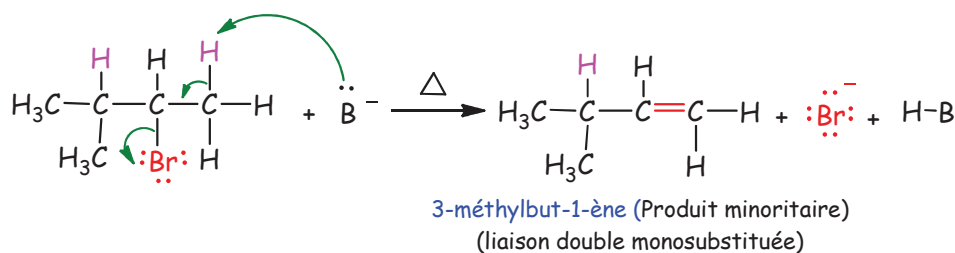
❖ **Règle de Saytzev:**

Au cours d'une réaction d'élimination, chaque atome d'hydrogène en position β 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**.



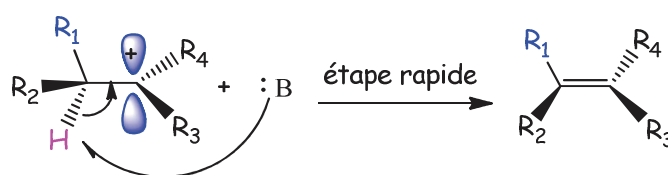
d. L'isomérisation de l'élimination de monomoléculaire E_1

L'élimination monomoléculaire E_1 a un mécanisme proche de celui de SN_1 . 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 SN_1 .

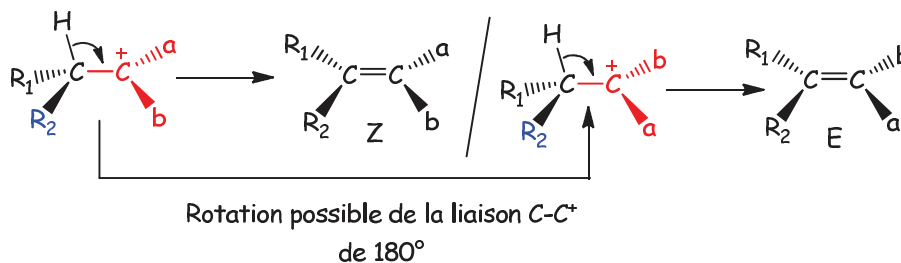
✓ 1^{ère} Etape:

La seconde étape, très rapide, est le retrait d'un proton porté par C_βH sous l'action de la base présente pour former une double liaison: c'est la différence avec S_N1.

✓ 2^{ème} Etape:

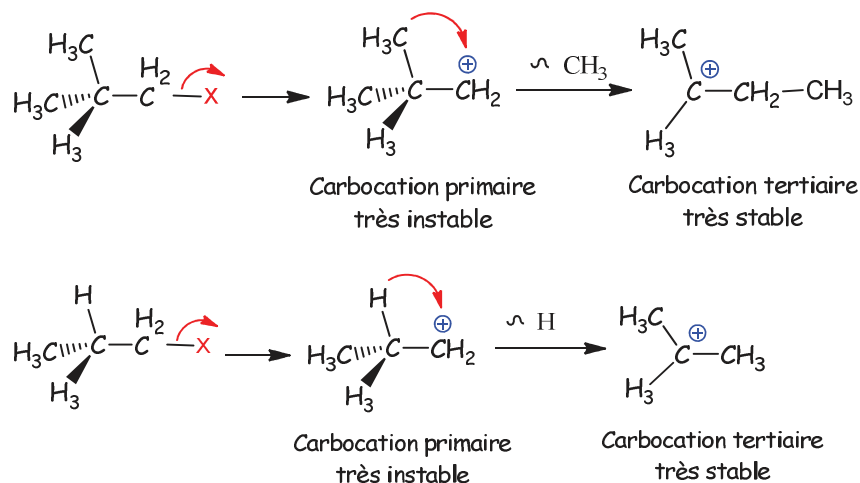
e. Aspect stéréochimique

La réaction E₁ 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.



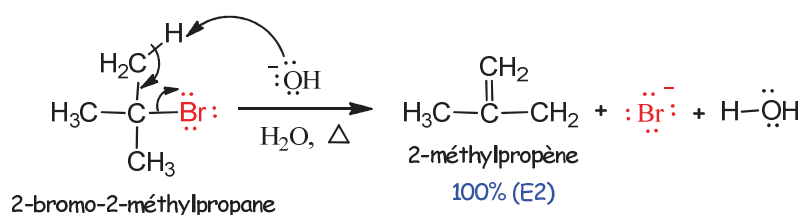
f. Comparaison entre les mécanismes E_1 et E_2

	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	

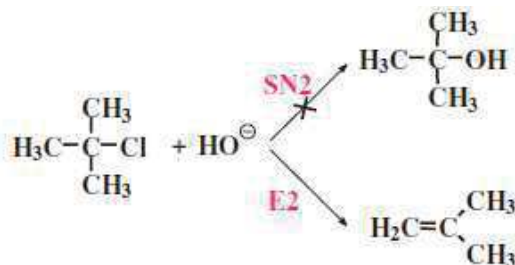
IV-1-3-3 Compétition entre les réactions de substitution et élimination

❖ *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 (I^-) ou les éthanoates (CH_3COO^-) favoriseront la réaction SN_2 . Enfin, pour des raisons cinétiques, un halogénure tertiaire ne conduira, en milieu basique, qu'à une élimination E_2 .



En résumé le mécanisme E_2 sera favorisé dans l'ordre suivant :

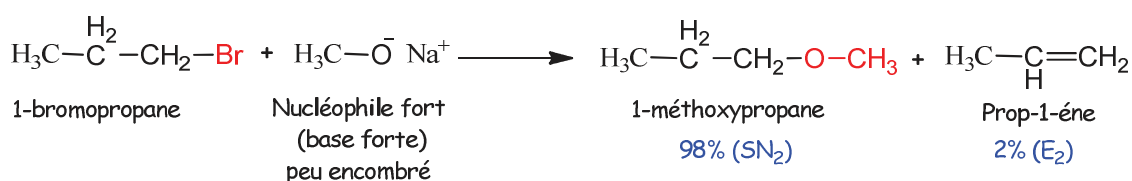
Tertiaire > Secondaire > Primaire

- Si un solvant polaire protique (l'eau par exemple) et un nucléophile faible sont utilisés, une compétition aura lieu entre SN_1 et E_1 . En contrôlant la température du milieu, si elle est élevée, elle favorise la réaction E_1 .

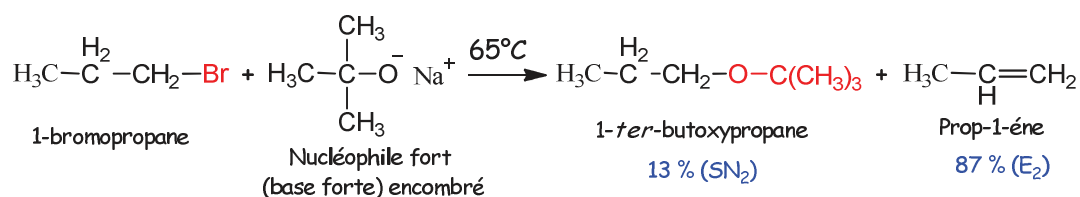
❖ *Un halogène primaire:*

Avec les composés les moins encombrés (Exp. un halogène primaire), seulement les réactions SN_2 et 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 SN_1 et E_1 , à l'exception de certains stabilisés par résonance.

Un nucléophile fort et peu encombré permet d'avoir un SN_2 .



Un nucléophile fort et très encombré ayant un fort caractère basique avec une température élevée favorise la réaction d'élimination E_2 .

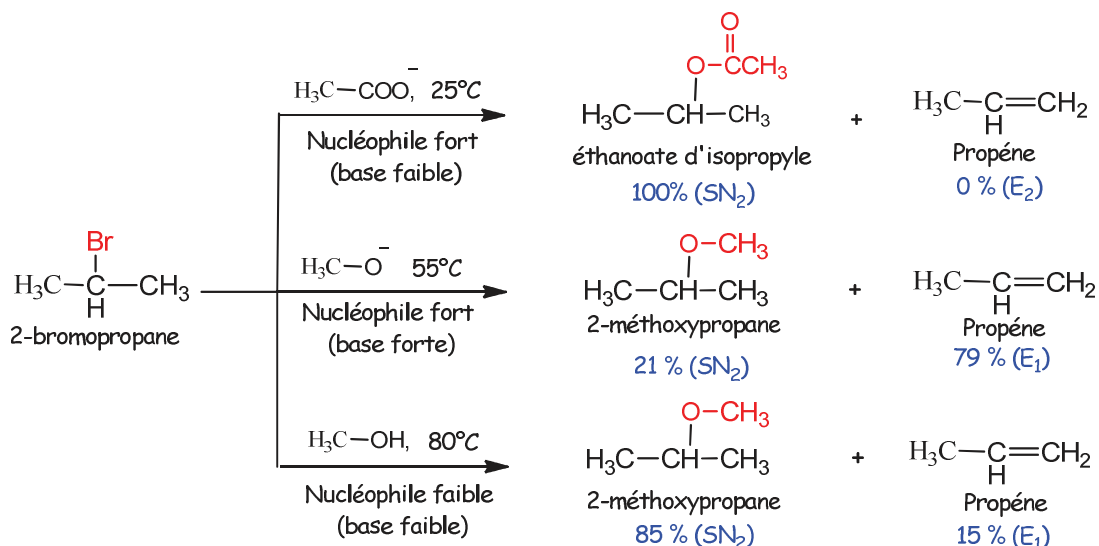


❖ **Un halogène secondaire:**

- Pour un halogène secondaire, les quatre mécanismes SN_2 , E_2 , SN_1 et E_1 sont possibles.
- En présence d'un solvant polaire protique et d'un nucléophile faible les mécanismes SN_1 et E_1 sont en compétition. L'élimination E_1 soit favorisée à température élevée et en présence d'une base.

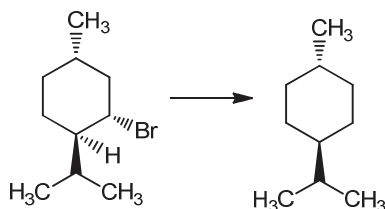
En utilisant d'un solvant aprotique et un nucléophile fort, les mécanismes SN_2 et E_2 sont en compétition:

- ✓ E_2 est favorisé en augmentant la température et en utilisant d'un nucléophile dont le caractère basique est très fort.
- ✓ SN_2 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 SN_1 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.

