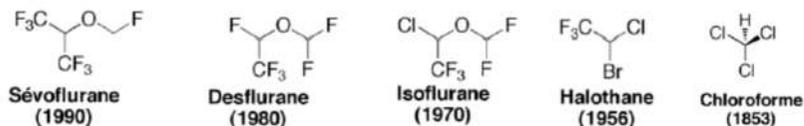


Introduction

Les Alcanes sont des **hydrocarbures saturés**, très **peu réactifs** car apolaires, qui serviront principalement pour les combustions, ou en tant que solvant (*parce que comme ils réagissent très peu, ils ne gênent pas les réactions*). On a issu des alcanes, plus réactifs, les halogéno-alcanes. Ces halogéno-alcanes sont principalement des molécules de synthèses, servant pour les anesthésies, ou bien comme gaz moutarde ...



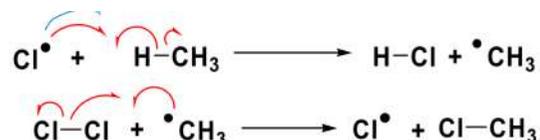
I. Réactivité des alcanes : substitutions radicalaires

Pour avoir des halogénoalcanes, il nous faut pour ça des alcanes qui vont subir une **substitution radicalaire** : on remplace un H par un halogène, grâce à la formation de **radicaux**. Cette réaction **nécessite un apport d'énergie** (Δ = chaleur, ou $h\nu$ = rayonnement ionisant), même si elle est **exergonique**.

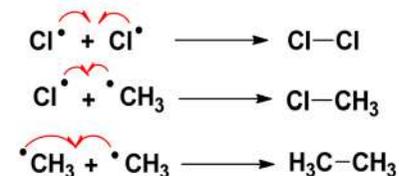
1^{ère} étape : Amorçage ou initiation : On va créer nos IR radicalaires par apport d'énergie.



2^{ème} étape : propagation : Les radicaux halogènes attaquent les alcanes, ce qui forme des radicaux alcanes et un acide halogène. Les radicaux alcanes attaquent des di-halogènes, formant un radical halogène et un halogéno alcane, et ainsi de suite ... c'est une **réaction en chaîne qui s'auto alimente**.



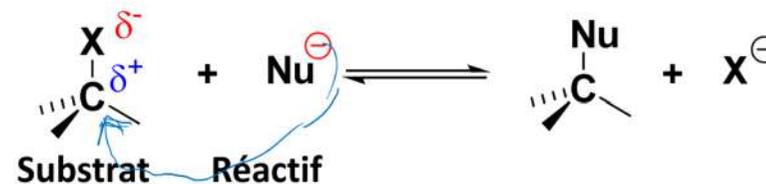
3^{ème} étape : terminaison : tout les radicaux s'assemblent.



II. Réactivités des halogénoalcanes

Comme les halogènes sont très électronégatifs, la liaison C-X sera toujours polarisée, et par ordre croissant d'électronégativité, donc de polarisation, on aura $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$. **Plus l'halogène est électronégatif, plus la liaison sera courte, et plus elle sera énergétique, et inversement, plus la liaison est longue, plus elle sera faible en énergie** : elle aura tendance à partir plus facilement. Ce mécanisme a une importance notamment pour les substitutions nucléophiles. Les Halogénoalcanes sont de très bon agents alkylants (on verra pourquoi).

III. Substitutions nucléophiles



Dans les substitutions nucléophiles, on va remplacer l'halogène par un nucléophile. **Le nucléophile va attaquer le centre électrophile**, et provoquer le départ de l'halogène pour former une nouvelle espèce. Il existe de nombreuses espèces nucléophiles, qu'on peut introduire sur le carbone.

Nu ⁻	Fonction Créée		
HO ⁻	Alcool	N ₃ ⁻	Azotures
RO ⁻	Ether oxyde	NC ⁻	Nitriles
R ₂ N ⁻	Amines	HS ⁻	Thiols



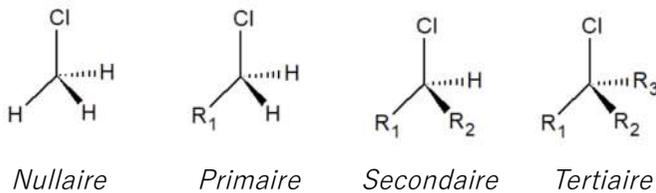
A) Facteurs

Les SNs dépendent de plusieurs facteurs :

* **Nucléofugacité de X** : c'est la capacité de X à prendre la poudre de l'estempette (à partir quoi) .On aura un bon nucléophile, si celui-ci est une base faible \Leftrightarrow une base stable. Les bases fortes sont de très mauvais groupement partants, car il vont surtout jouer le rôle de base (Cf : ambivalence nucléophilie / basicité).

* **Nucléophilie du réactif** : une nucléophilie importante favorise l'attaque sur le centre électrophile, donc si l'atome est volumineux, la molécule peu encombrée et s'il y a une charge négative.

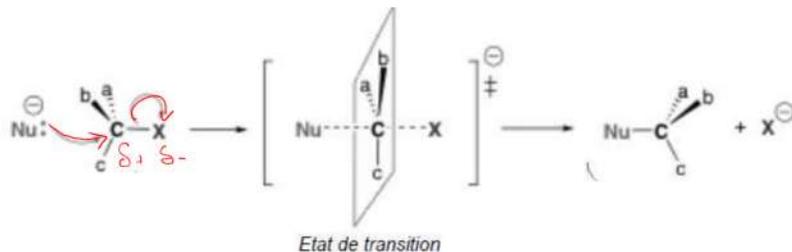
* Classe de la fonction C-X :



* Solvant de la réaction

B) Substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2)

Il s'agit d'un **processus concerté en 1 seule étape** : il n'y a donc pas d'IR, mais un état de transition. (\neq d'un IR, on le rappelle)



M. Némace

Le nucléophile attaquera en anti du nucléofuge (180°), et le nucléofuge part en **simultané** de l'attaque.

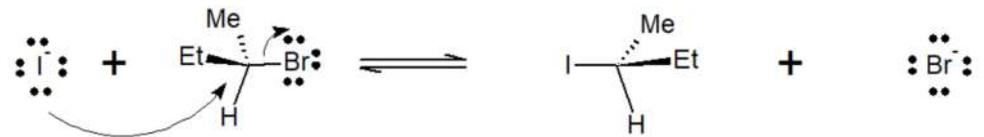
Cet **état de transition sera pentavalent**, avec des pseudo liaisons, formant une **bipyramide trigonale**.

Lors de cette SN2, on va avoir une **inversion de configuration relative** entre le réactif et le produit : c'est l'**inversion de Walden** +++.

Cependant attention, **ce n'est pas une inversion de configuration absolue** ! On peut avoir une inversion de configuration absolue, mais elle n'est pas obligatoire !

Inversion de **Walden** = **inversion de configuration relative** \neq inversion de configuration absolue.

Exemple de SN2 :



1) Attaque du nucléophile en anti du nucléofuge. Départ du nucléofuge en simultané.

2) Analyse des configurations : on a une inversion de Walden, car elle est propre aux SN2. Maintenant analysons les configurations absolue :

→ **Réactif** : On a un Carbone de configuration absolue R (cf cours 1)

→ **Produit** : On a un carbone de configuration absolue S

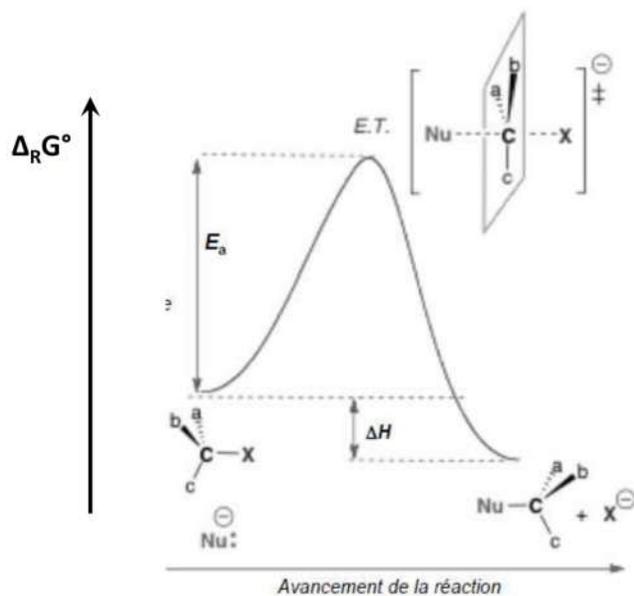
On a donc aussi une inversion de configuration Absolue.



Favorisant la SN2	Défavorisant la SN2
<ul style="list-style-type: none"> - Molécules peu encombrées - carbone primaire / secondaire - Bon nucléophile (I⁻ ; Br⁻) - Moyen nucléofuge (F⁻ ; Cl⁻ ;) - Les solvants polaires aprotiques (DMF , DMSO ...) 	<ul style="list-style-type: none"> - Tout facteur déstabilisant la bipyramide (effets électriques, encombrement stérique). - JAMAIS DE CARBONE TERTIAIRE DANS LES SN2 +++

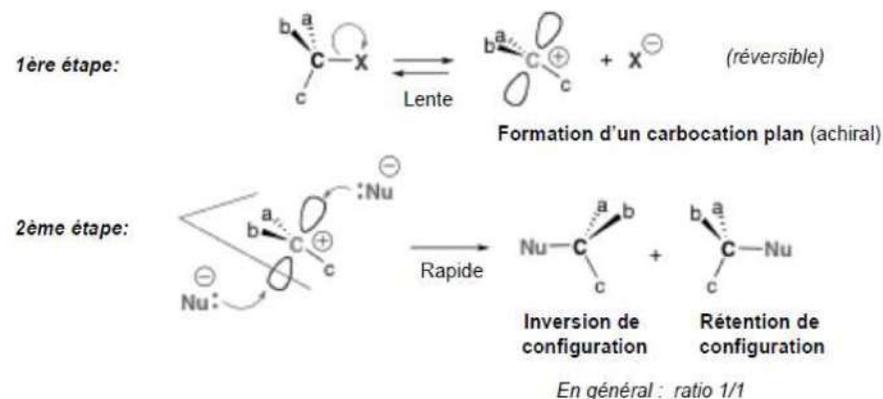
Les SN2 sont **stéréospécifiques** : ils aboutissent à un seul stéréoisomère de configuration (Cf cours principes de réactivité).

De plus, les SN2 ont une cinétique d'ordre 2 : elles dépendent de la concentration en Nucléophile et en électrophile C-X.



C) Les substitutions nucléophile d'ordre 1 (SN1)

Il s'agit d'un **processus en deux étapes** : on a un **intermédiaire réactionnel** , et cet IR est un **carbocation**.



1^{ère} étape : Départ du nucléofuge, et **formation du carbocation**. Cette étape est **lente** et **réversible** , c'est donc l'étape **cinétiquement déterminante**

IR : Comme les intermédiaires réactionnels sont des **carbocations**, ce sont des **espèces planes, n'ayant pas de chiralité**. De plus, on peut l'isoler, contrairement à l'état de transition.

2^e étape : Cette réaction est **rapide**. **Attaque du nucléophile de manière équiprobable** des deux côtés du carbocation. On aura donc la **formation de deux molécules**, l'une avec une rétention de configuration relative , l'autre avec une inversion de configuration relative. On aura donc un **mélange de deux stéréoisomères** en proportions identiques : on aura un mélange racémique.

Les SN1 sont :

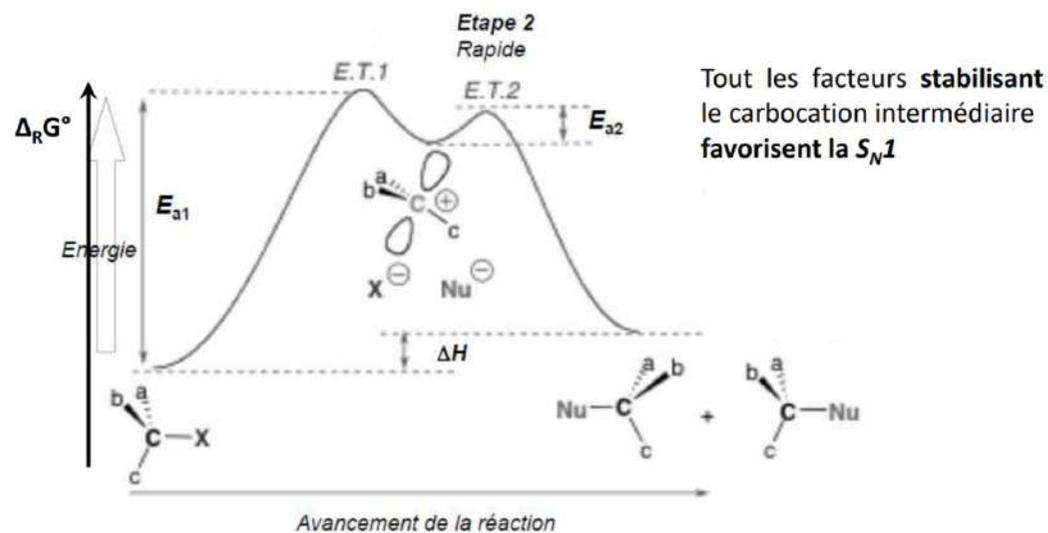
→ **Non stéréo sélective** : logique, on a deux produits en proportions égales.

→ **Non stéréospécifique** : on a deux stéréoisomères , et pas un unique stéréoisomère.

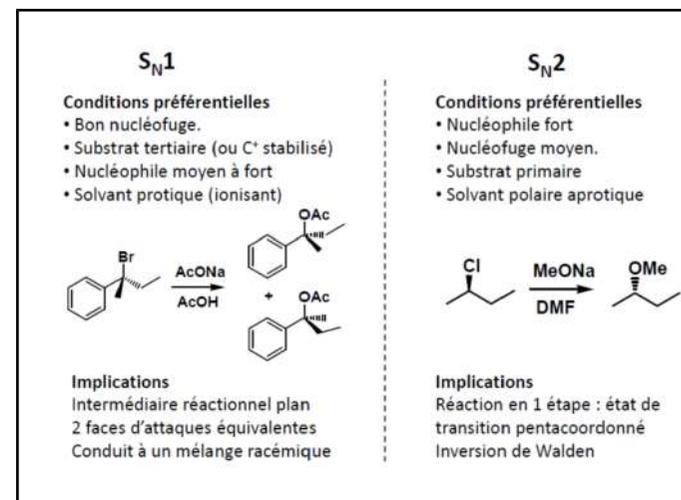
+	-
-> Tout facteurs stabilisant le carbocation IR.	-> JAMAIS DE CARBONE PRIMAIRE POUR LES SN1 +++ (<i>ils ne stabilisent pas assez le c+</i>)
-> Bon nucléofuge (I ⁻ ; Br ⁻)	
-> Solvant polaires protiques (EtOH , MeOH...)	
-> Carbone secondaire / tertiaire	

NB : les SN1 ont une **cinétique d'ordre 1**, la force du nucléophile n'influe pas sur la réaction.

C'est pour ça que les halogénoalcanes sont de très bon agents alkylants : ils vont permettre de greffer, des alkyles sur les molécules.



L'un des principaux exercice en chimie orga, c'est de distinguer une SN1 d'une SN2. Pour ça, il faut bien prendre tout les facteurs en compte :

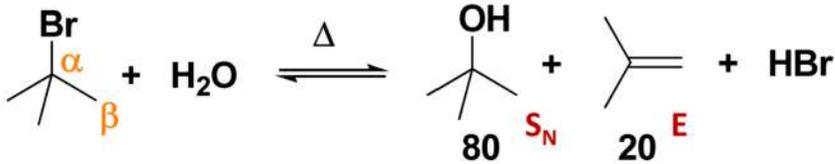


Par exemple , on aura **plutôt des nucléofuges fort pour les SN1** , car ils vont partir assez vite, et permettre de former un carbocation. Pour les **SN2, on favorisera les nucléofuges moyen** , car ils ne vont pas partir trop vite, et permettre l'attaque en simultané.



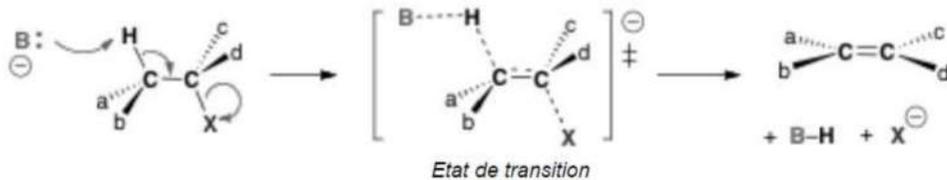
IV. Les éliminations

Les éliminations, pour rappel, sont la **rupture de deux systèmes σ , au profit de la formation d'un système π** . Dans l'exemple qui suit, on a deux produits qui se forment : l'un via une S_N avec la molécule d'eau, formant le produit 1 (80%), et l'autre produit, issu d'une élimination. Cet exemple est donné à titre introductif, on va maintenant détailler précisément la réaction. Il faut noter qu'il y a une analogie très forte entre les S_N s et les E.



A) Les éliminations d'ordre 2 (E2)

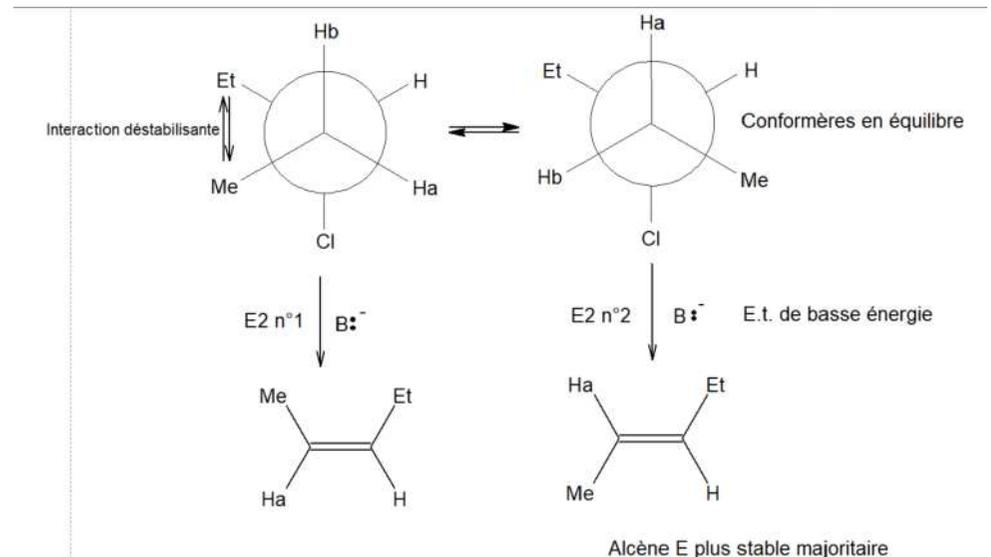
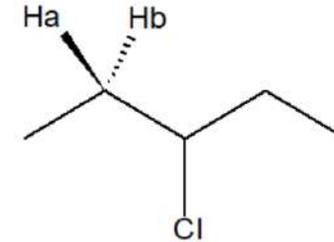
Les réactions d'ordre 2, comme les S_N2 , **se font en une seule étape** par un **mécanisme concerté** : on a un **état de transition non isolable**.



Durant l'E2, une **Base vient arracher un H, situé en antipériplanaire** du groupement partant (*le H doit être en « isomérisation E » dans le même plan que le nucléofuge*). **En simultanément, le nucléofuge part**, en emportant le système σ avec lui. Comme une base arrache un proton, on a l'ancien système σ formé par la liaison C-H, qui va venir combler le vide laissé sur le carbone d'en face : on a la formation d'une double liaison, et donc d'un système π .



Les produits : Comme à la base, on a une **simple liaison** entre le carbone de droite et de gauche, celui-ci **va librement tourner**. Cette propriété est très importante, car elle va permettre de déterminer quel produit est formé. Imaginons la molécule suivante, que l'on va passer en représentation de Newman.



Sur l'E2 n° 1, l'Et et le Me se gêne (*éthyl et méthyl*), il vont former un Etat de transition pas très stable, haut en énergie, ce qui est assez défavorable. De plus l'alcène formé est Z, ce qui est là encore très peu stable.

Sur l'E2 n° 2, on a un état de transition assez stable, la gêne stérique est moindre, et l'alcène formé est E : ce sera cette réaction qui sera favorisée.

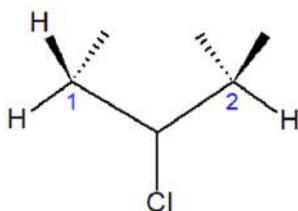
Donc si deux alcènes peuvent se former, c'est majoritairement l'alcène E qui sera formé. De plus, les E2 sont sous **contrôle cinétique** (on joue sur l'E.T.).

Les E2 sont des réactions :

→ **stéréospécifiques +++** : la position en antipériplanaire contraint à la formation d'un seul stéréoisomère. Attention, dans l'exemple précédent, on a deux E2 à partir d'une même molécule, sous deux formes de Newman différentes. (*Si on les prend séparément, elles sont bien stéréospécifiques*).

→ **Régiosélective +++** : On cherchera toujours à former l'alcène le plus substitué : on arrachera donc le proton du côté où le carbone est le plus substitué.

Exemple :



Ici, on a un carbone monosubstitué en 1, et un carbone disubstitué en 2. L'alcène formé sera donc celui se liant au carbone 2, car celui-ci est le plus substitué.

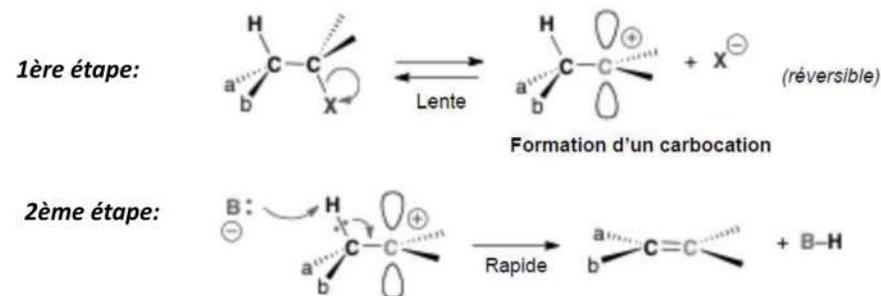


+
-> Bases Fortes peu nucléophile
-> Substrat primaire
-> Nucléofuge moyen
-> Solvant polaire aprotique (comme les SN2)

M. Néron

B) Les éliminations d'ordre 1 (E1)

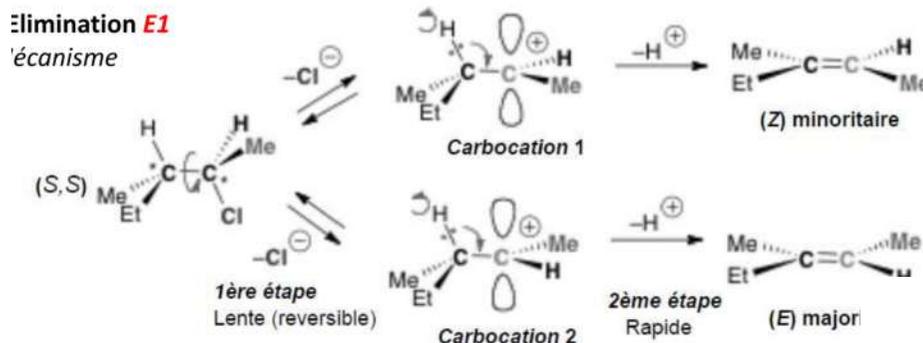
Comme les SN1, il s'agit d'un processus concerté en 2 étapes, donc avec un **Intermédiaire réactionnel**.



1ère étape: On a le **départ du nucléofuge**, formant ainsi un **carbocation (IR)**. Cette étape est comme la SN1, la plus **lente** et celle qui est **cinétiquement déterminante**, et elle est **réversible**.

2e étape: La base **arrache le proton**, cette étape est **rapide**, et permet la **formation de l'alcène**.

Comme l'intermédiaire réactionnel est un carbocation, on peut tourner librement autour de la liaison σ , ce qui fait que l'on peut former l'alcène E ou Z (il faut juste que le C-H et l'orbitale p vacante reste sur le même plan).



C'est pour cela que les E1 sont :

→ **Non stéréospécifique** : on a plusieurs stéréoisomères possible à partir d'un seul stéréoisomère.

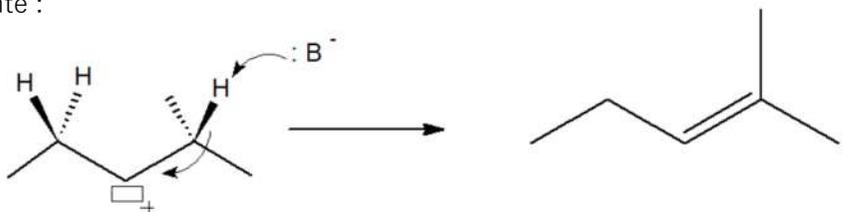
→ **Stéréosélective** : on a plusieurs stéréoisomères, avec l'un d'entre eux majoritaire (l'alcène E).

→ **Régiosélective** : Comme dit précédemment, la règle de Zaitsev énonce le fait que l'on forme le carbocation le plus substitué.

Exemple 1 : Règle de Zaitsev applicable



Ici, on peut soit arracher un proton à droite, soit un proton à gauche. Le carbone le plus substitué est celui de droite. Donc si on applique la règle de Zaitsev, on a l'élimination suivante :



Les E1 sont sous **contrôle thermodynamique**, et non plus sous contrôle cinétique contrairement aux E2, car ici, on va jouer sur l'IR, et non plus sur l'E.T.



*Orang-utan eating bananas
Orang-utan isst Bananen
Orang-utan spiser bananer*

+

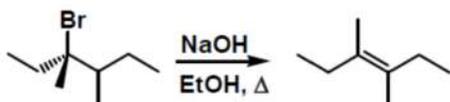
- > Substrat tertiaire
- > Solvant polaire protique
- > Base moyenne à forte
- > Température élevée
- > Bon nucléofuge



E1

Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat tertiaire (ou C⁺ stabilisé)
- Base moyenne à forte
- Solvant protique (ionisant)
- température élevée (reflux du solvant)



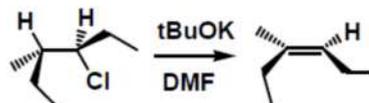
Implications

Intermédiaire réactionnel plan
Conduit à l'alcène le plus stable
(Zaitsev), le + substitué et de config. E

E2

Conditions préférentielles

- Base forte à très forte (peu Nu⁻)
- Nucléofuge moyen.
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique
- (température facultative)



Implications

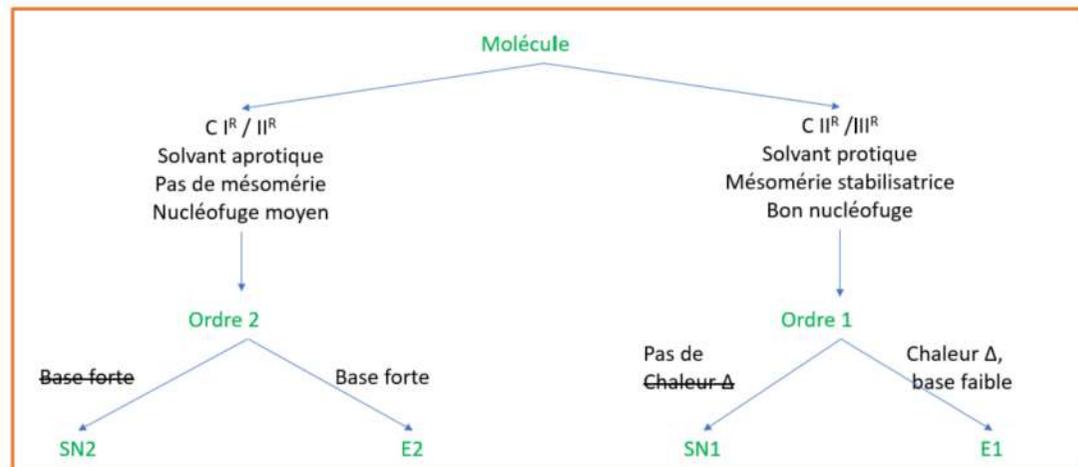
Réaction en 1 étape
Arrachement du H anti
La stéréochimie de l'alcène dépend du produit de départ

Nucléophilie		Basicité	
HS ⁻		Bu ⁻ Li ⁺	50
I ⁻		NH ₂ ⁻ Na ⁺	38
NC ⁻		LDA = (iPr) ₂ N ⁻ Li ⁺	35
CH ₃ ⁻		Na ⁺ H	35
CH ₃ O ⁻		tBuO ⁻ K ⁺	18
Br ⁻		EtO ⁻ Na ⁺	17
N ₃ ⁻		MeO ⁻ Na ⁺	16
RNH ₂		HO ⁻	15,7
Cl ⁻		CO ₃ ²⁻	11
CH ₃ CO ₂ ⁻		R-NH ₂	10-11
F ⁻		Pyridine (Py)	6
RCO ₂ ⁻		CH ₃ CO ₂ ⁻	4,5
CH ₃ OH			

A gauche en rouge, les bons nucléophiles, qui peuvent aussi être de bonnes bases. A droite, des **bases fortes** (LDA, tBuOK, MeONA, EtONA). Le MeONA et le EtONA peuvent aussi jouer le rôle de nucléophile, il faudra faire attention à la compétition base / nucléophilie = Élimination / SN.

V. Compétition SN / E

Nous y sommes : la partie la plus importante en Orga. Trouver quelle réaction on a sous les yeux. Et plutôt que de vous faire un pavé d'explications, je vous mets un organigramme récap', des tuteurs de l'année dernière (cœur sur vous les vieux) :



M. Néraxce

Maintenant, plutôt que de surcharger ce cours, j'ai mis les exemples dans une autre fiche. Voilà les dédi' :

Ce cours, c'est le plus important de toute la chimie organique. Et bizarrement, ce n'est pas le plus compliqué. Il faut bien tout poser, bien réfléchir, ne pas se précipiter, et vous verrez que l'orga, c'est que des recettes de cuisines. Je dédicace ce cours à vous tous, toi primant qui te lance dans cette aventure qu'est la PACES, battez vous et donnez tout, si c'est pas cette année, c'est l'année prochaine. Les doublants : cette année c'est la votre, vous avez pas de deuxième chance, donc donnez tout pour ne rien regretter, battez vous jusqu'au bout, et ne lâchez rien. Les triplants, vous avez eut le courage de vous battre encore une fois, et je vous respecte, parce que faire trois années de PACES, il faut vraiment avoir de la motivation, et être un peu maso sur les bords... Force à vous tous, bon courage pour cette tut rentrée, ce n'est que le début d'une grande aventure !

