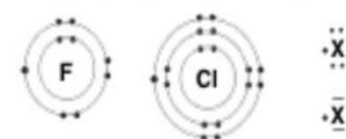


## HALOGENOALCANES

Ce n'est pas forcément une famille chimique en elle-même, mais ce sont des composés chimiques relativement intéressants pour leur réactivité, ils vont permettre de créer de nouvelles molécules un peu plus complexes. Les halogénoalcane sont peu courants dans la nature. Ce sont des composés possédant un halogène lié à un carbone (seule fonction que possède le carbone).

*Petit rappel sur les halogènes : ils ont une structure électronique avec **sept électrons** de valence ce qui signifie trois DNL et un électron célibataire. Ils sont sur la droite du tableau périodique, donc ces composés sont plutôt **électronégatifs**, ils auront tendance à attirer les électrons vers eux. Ce qui signifie que la liaison carbone-halogène est **polarisée**. On a donc ici toujours les liaisons carbone halogène, et lorsqu'on est lié à un halogène, on a un **centre électrophile**. Ce centre électrophile va forcément être sujet à diverses réactions.*

7 électrons sur la couche de valence



*La polarisation de la liaison varie en fonction de la **taille** de l'halogène, plus l'halogène est **petit**, plus la liaison est **polarisée**.*

Taille	F	3,98
	Cl	3,16
	Br	2,96
	I	2,66
Electronégativité		

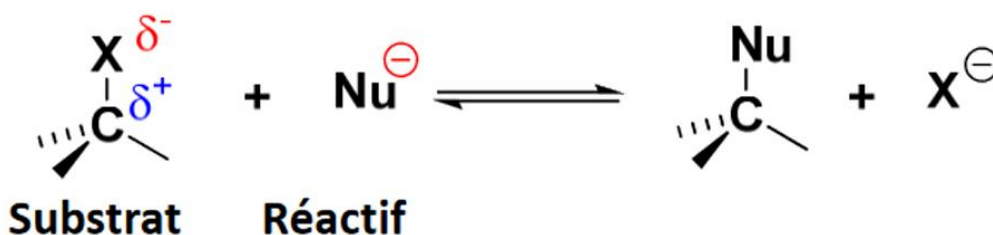
Polarisation de la liaison C-X

CH<sub>3</sub>-F > CH<sub>3</sub>-Cl > CH<sub>3</sub>-Br > CH<sub>3</sub>-I

⚠ Le fluor a une réactivité qui lui est complètement propre, elle n'est pas étudiée dans ce cours.

## SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES

Une SN consiste en la substitution de l'atome halogène (noté X) par un nucléophile. On a vu que la liaison C-X est polarisée, le C ici va devenir électrophile. La substitution nucléophile va remplacer un groupement nucléophile par un groupement nucléofuge.



### DEFINITIONS :

**Electrophile** : Composé **déficient en e-**, susceptible d'attirer ceux-ci pour former une liaison. Il peut être chargé positivement, neutre avec une lacune électronique.

**Nucléophile** : Composé **riche en e-**, chargé négativement, ou neutre avec un doublet libre. Il réagit en donnant ses e- pour former une liaison

**Nucléofuge** : Atome qui, lors d'une réaction hétérolytique, se détache en emportant avec lui le doublet électronique de la liaison covalente

Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour la bonne réalisation d'une substitution nucléophile sur un carbone saturé :

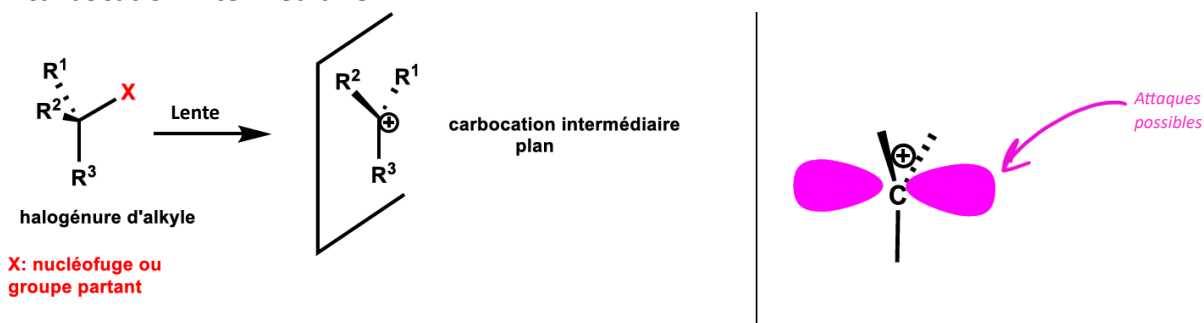
- La **nucléofugacité de X<sup>-</sup>** (=capacité de l'halogène d'être un bon groupement partant) : réaction forte si X<sup>-</sup> est un bon groupe partant donc une base stable ou faible (pKa faible)
- La **nucléophilie du réactif** : + vous aurez un nucléophile fort, + vous allez favoriser cette réaction
- La **classe de la fonction C-X** : nulle si C lié à 3H, primaire si lié à 2H, secondaire si lié à 1H, tertiaire si lié à aucun H
- Le **solvant** de la réaction

Sur la base de tous ces paramètres, on va trouver 2 types de substitution nucléophile (SN1/SN2) :

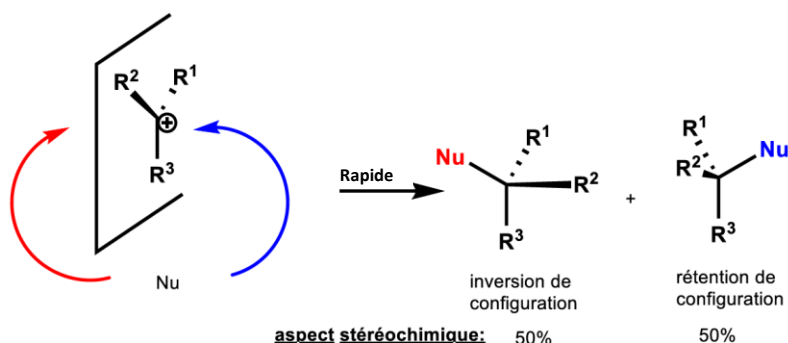
## SUBSTITUTION NUCLEOPHILE 1 (SN1)

- Mécanisme **non concerté**
- Se fait en **2 étapes** :
  - 1 - Départ du nucléofuge et formation d'un carbocation on intermédiaire
  - 2 – Attaque du nucléophile sur le carbocation

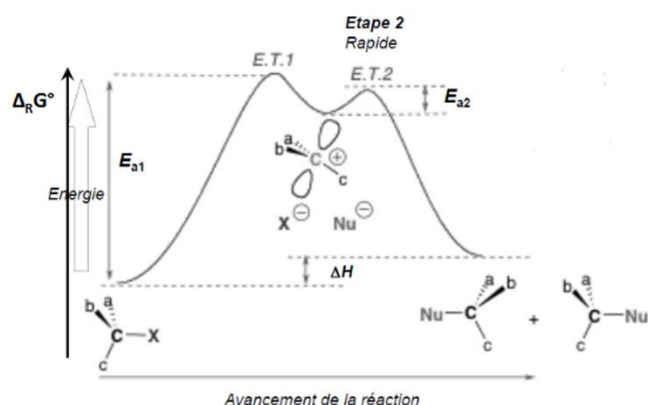
**Première étape : Départ de votre halogène**, ici on aura besoin d'un groupement qui est partant avec une très bonne nucléofugacité. Il faut un très bon groupement partant pour favoriser cette première étape. Vous formez un carbocation qui est ici plan (c'est une particularité), qui n'a plus de chiralité (achirale) => **Formation d'un carbocation intermédiaire.**



**Deuxième étape : attaque de l'espèce nucléophile Nu :**



- Attaque **équiprobable ++** du nucléophile sur chaque face (sup/inf) du carbocation plan
- Réaction **non stéréospécifique ++**
- **Non stéréosélective ++**
- **Formation d'un mélange racémique ++** (=mélange de 2 composés en quantité équivalente 50/50)

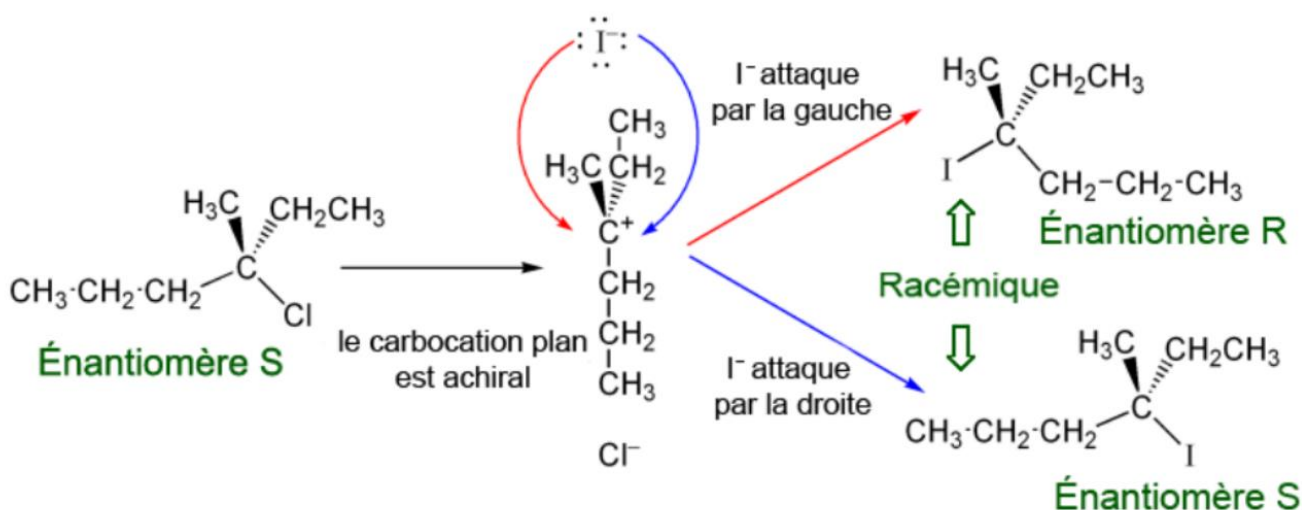


Si on regarde le diagramme d'énergie, c'est la première étape qui est l'étape cinétiquement déterminante, c'est l'étape qui est lente. Vous avez une forte énergie d'activation sur cette première étape pour que le groupement partant puisse être récupéré.

### Facteurs favorisant la SN1 :

- **Stabilité du carbocation** => carbocation **tertiaire ++** : uniquement SN1. Attention à la stabilisation par mésomérie
- La vitesse de la réaction de type SN1 sera plus élevée avec de très bons groupes partants (**nucléofuges**) (ex I-, HSO<sub>4</sub>-, Br-)
- Un **solvant polaire protique ++** va diminuer la nucléophilie de Nu et donc favoriser SN1 (ex : CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, H<sub>2</sub>O)
- La force du nucléophile n'aura pas d'influence sur la vitesse de la réaction

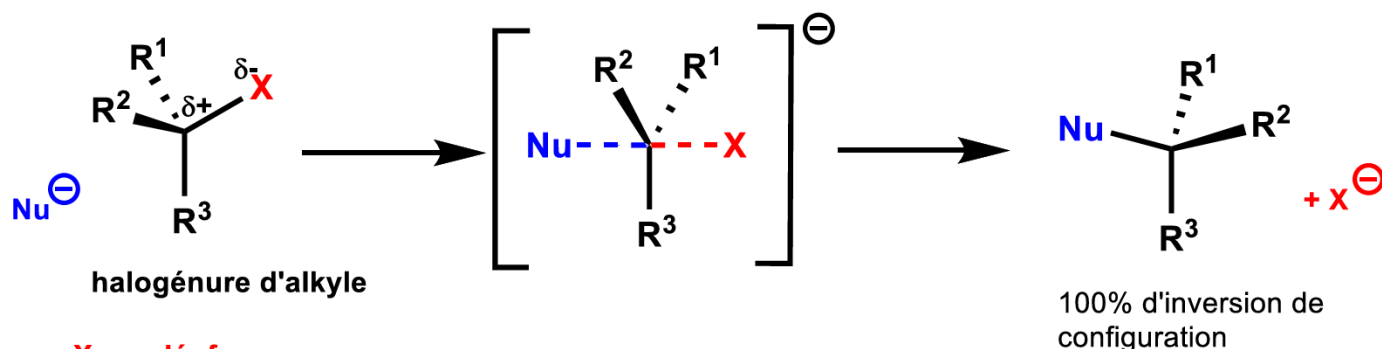
### Exemple :



## SUBSTITUTION NUCLEOPHILE 2

- Mécanisme **concerté**
- **1 SEULE étape** (pas d'intermédiaire)

⚠ **L'attaque du nucléophile est toujours en anti** (c'est-à-dire 180° du groupement partant)

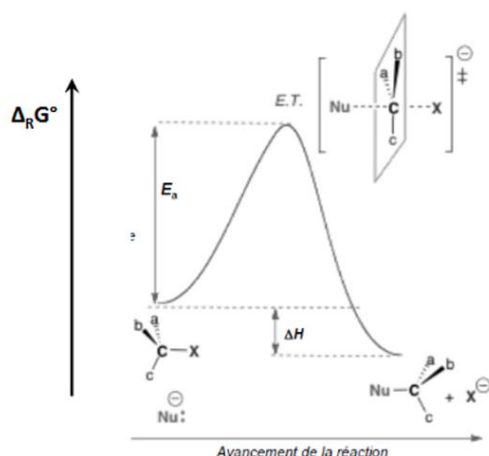


Après l'attaque en anti du nucléophile, vous passez par un intermédiaire réactionnel ici qui est un pseudo pentavalent (pentavalent = 5 liaisons sur le carbone) : vous commencez à introduire votre nucléophile et à briser votre liaison C-X et vous formez votre produit.

- La réaction est **stéréosélective ++**
- **Stéréospécifique ++** (=formation d'un seul stéréoisomère à partir d'un stéréoisomère donné en raison du mécanisme réactionnel)
- Inversion de configuration relative (≠ absolue) = **inversion de Walden ++**

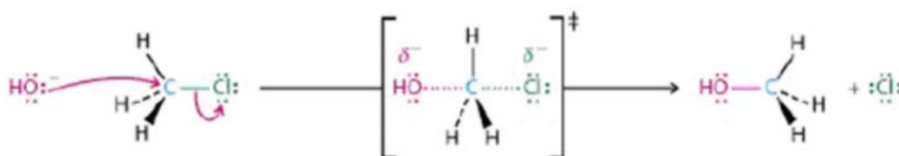
Quand une cinétique est d'ordre 2, ça veut dire qu'elle est fonction à la fois de la concentration de nucléophile et de l'halogène  $v = k [\text{Nu}] [\text{RX}]$

Vous avez ici :



Au départ vos réactifs => état de transition (pentavalent) après l'attaque du Nu => basculement des liaisons (changement configuration relative) => formation du produit

Exemple :



## Facteurs favorisant la SN2 :

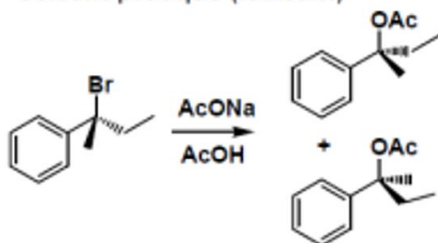
- Encombrement faible du dérivé halogéné
- Fonctions **primaires ++** (carbone primaire)
- Bon nucléophile / nucléofuge moyen
- **Solvants polaires aprotiques ++**

## RECAP (par ❤️)

### S<sub>N</sub>1

#### Conditions préférentielles

- Bon nucléofuge.
- Substrat tertiaire (ou C<sup>+</sup> stabilisé)
- Nucléophile moyen à fort
- Solvant protique (ionisant)



#### Implications

Intermédiaire réactionnel plan  
2 faces d'attaques équivalentes  
Conduit à un mélange racémique

### S<sub>N</sub>2

#### Conditions préférentielles

- Nucléophile fort
- Nucléofuge moyen.
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique



#### Implications

Réaction en 1 étape : état de transition pentacoordonné  
Inversion de Walden

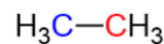
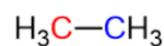
## POINTS CONNAISSANCES (à savoir++)

Nucléophiles forts : le soufre **S**, le groupement cyano (**CN**), les alcoolates (**COO**-)

Nucléophiles moyens : le chlore **Cl**, NO<sub>3</sub>-

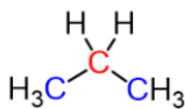
Bons groupements partants (nucléofuges) : l'iode **I**-, le brome **Br** ; moyens : le chlore **Cl**, le fluor **F** ;

mauvais : RO- et R<sub>2</sub>N



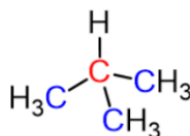
### CARBONE PRIMAIRE

(= atome de carbone lié à un seul autre atome de carbone)



### CARBONE SECONDAIRE

(= atome de carbone lié à deux autres atomes de carbone)



### CARBONE TERTIAIRE

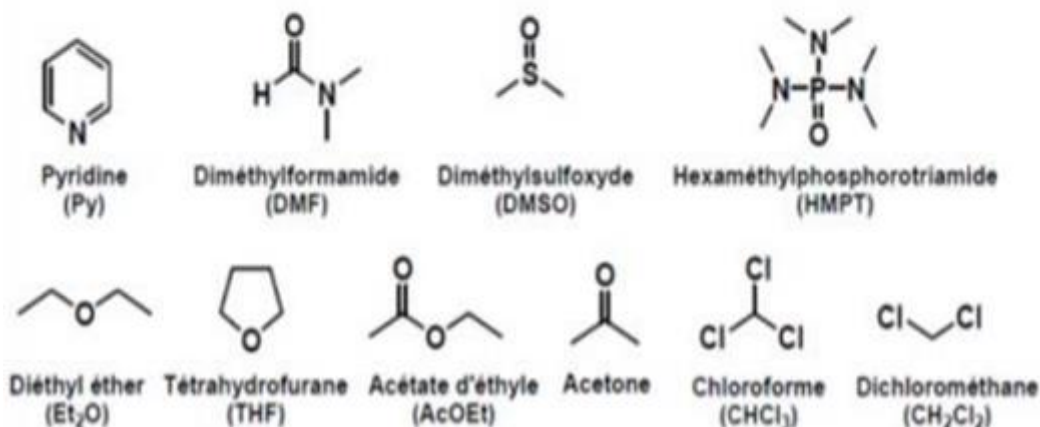
(= atome de carbone lié à trois autres atomes de carbone)

		Nucléophilie	Nucléofugacité	
		Augmentent en descendant dans la classification		
Fort	Moyen	HS <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	bon
		I <sup>-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
		NC <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	
		CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	moyen
		Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
		N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	
		NH <sub>3</sub>	F <sup>-</sup>	
		CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mauvais
		Cl <sup>-</sup>	NC <sup>-</sup>	
		CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	
Moyen		F <sup>-</sup>	HO <sup>-</sup>	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	
		CH <sub>3</sub> OH	H <sup>+</sup>	

## Solvants polaires protiques :

Hydrogène :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

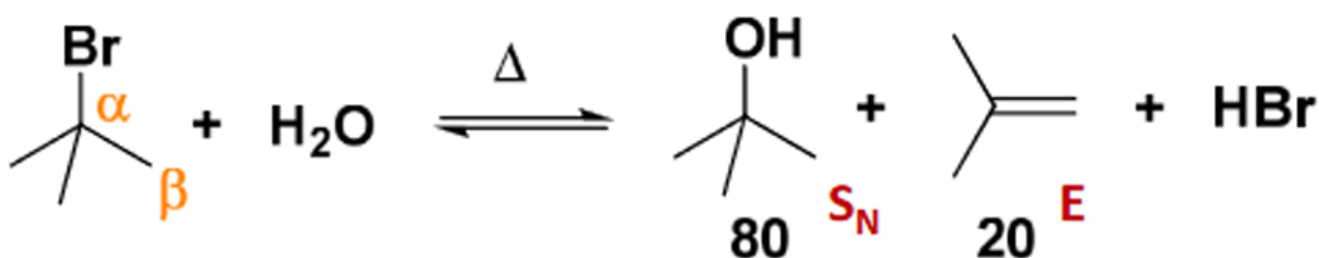
## Solvants polaires aprotiques :



(++ faut connaître les différents solvants)

## ELIMINATION

On part d'une constatation : si on chauffe un dérivé bromé en présence d'eau, on va observer une réaction de substitution, on observe aussi la formation d'un produit d'élimination. On a éliminé le Brome et l'hydrogène, pour former une double liaison.

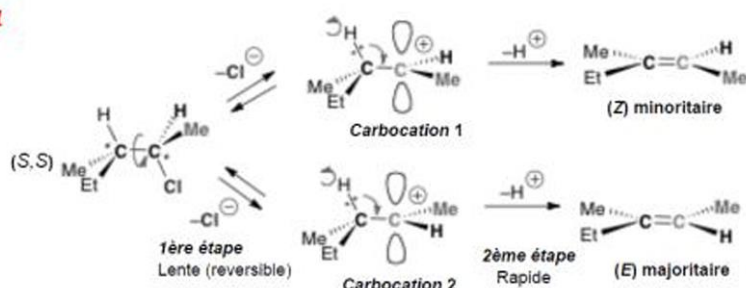


On peut avoir une formation de double liaison avec des dérivés halogénés, ou il faut des bons groupements partants. Vous avez deux mécanismes possibles : éliminations de type 1 et éliminations de type 2.

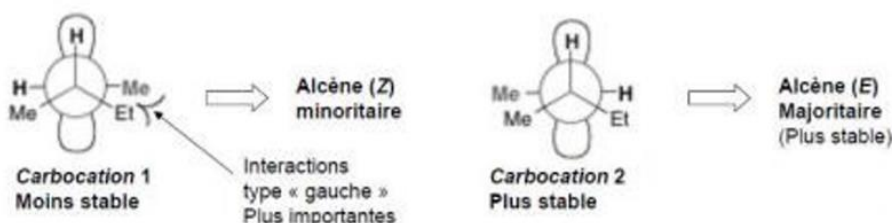


## ELIMINATION 1

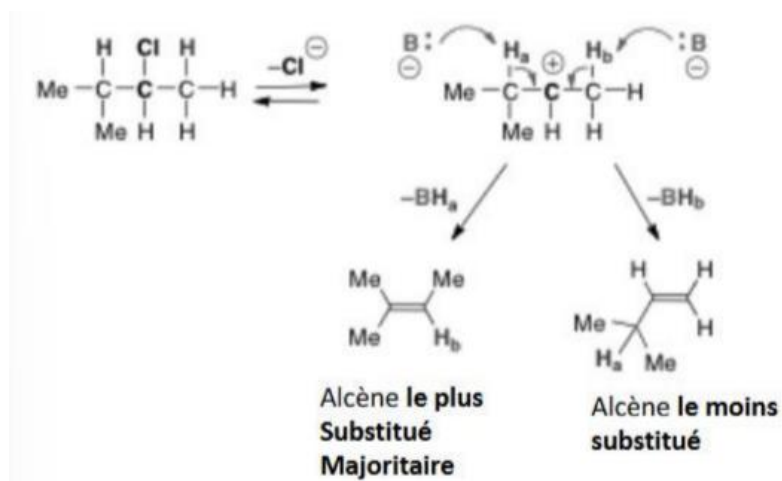
### L'Elimination **E1** Mécanisme



- Mécanisme en 2 ETAPES (~~mécanisme concerté~~) :
  - 1- La première étape est **cinétiquement déterminante** : le départ du groupement partant pour former un carbocation.
  - 2- Ensuite vous avez le proton qui est arraché pour former la double liaison, la liaison C-H qui va être arraché et l'orbitale D qui est laissé vacante ici doivent être coplanaire pour permettre la formation de la double liaison.
- **Sous contrôle cinétique** (=c'est l'énergie d'activation qui va contrôler la réaction)  **$v = k [RX]$** 
  - ⚠ la thermodynamie n'intervient pas ⚠
- Vous avez possibilité de former deux types de carbocations :
  - Un carbocation où vous avez l'éthyle et le méthyle à côté
  - Un carbocation où vous avez cette fois-ci, l'éthyle et le H qui sont du même côté
- Réaction **non stéréospécifique**
- **L'alcène E** est la formation **majoritaire**



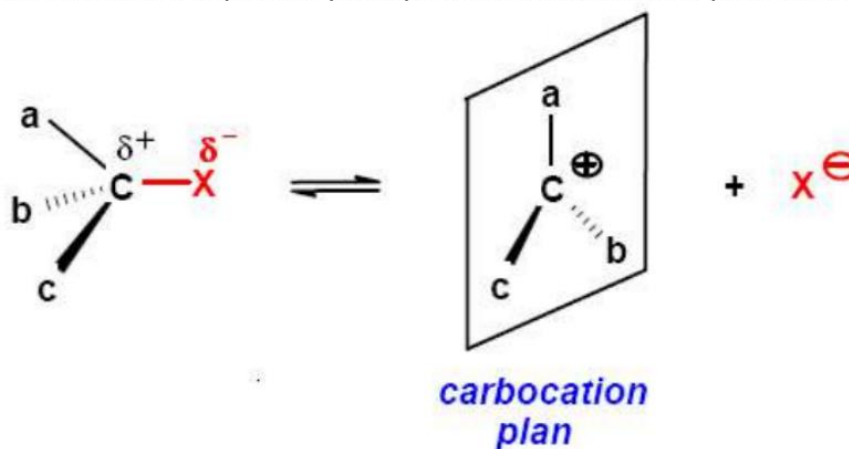
- Réaction qui respecte **la règle de Zaitsev** (=l'alcène le + substitué (E) est majoritaire car +stable/-d'énergie) => **sous contrôle thermodynamique**



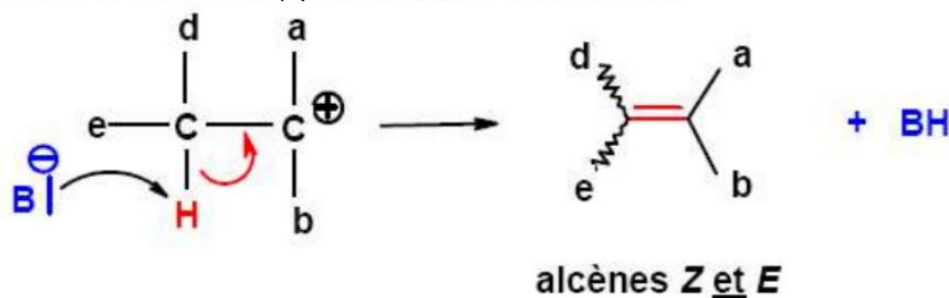
### Facteurs favorisant E1 :

- Bon nucléofuge
- Base moyenne/forte
- Solvant polaire **protique**
- Substrat **tertiaire**
- **Température haute**

**1<sup>ère</sup> étape** (lente et limitante par sa vitesse) : la liaison C'X se rompt sous l'influence d'un solvant polaire protique et un carbocation plan se forme :



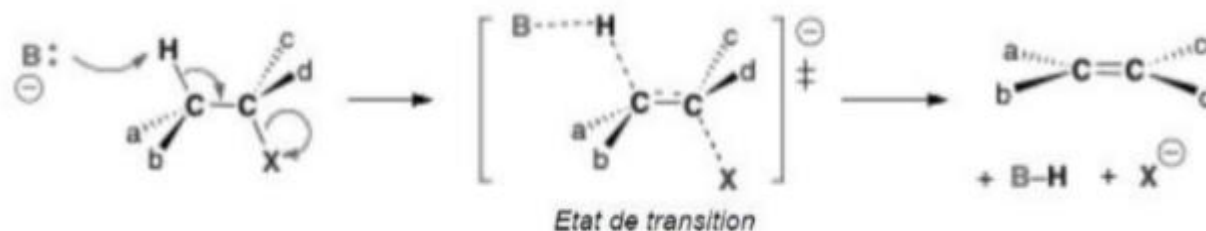
**2<sup>ème</sup> étape** (rapide) : la base arrache un proton porté par un carbone adjacent à la liaison C'X, pour conduire à un alcène :





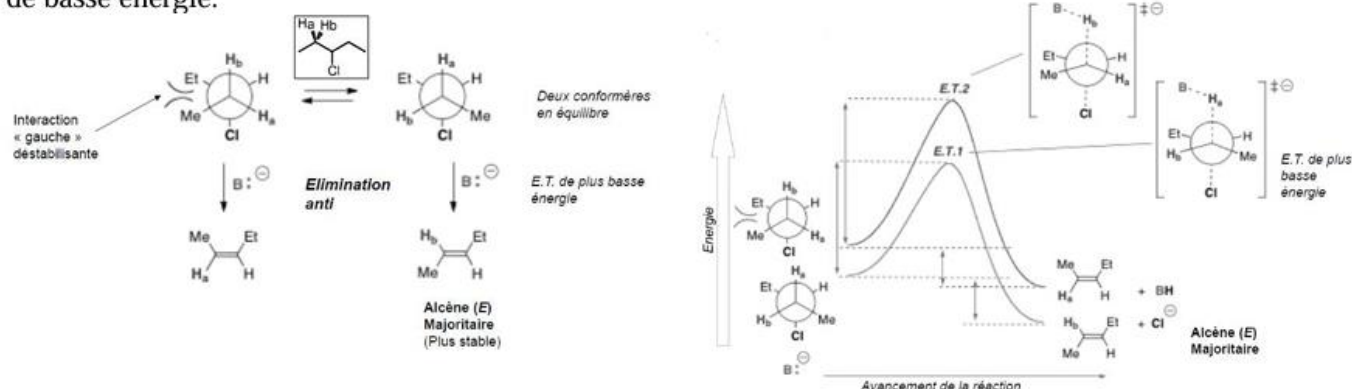
## ELIMINATION 2

- Processus **concerté** (=1 seule étape)
- Formation **d'1 SEUL alcène** dissymétrique
- Notre proton qui va être arraché par les bases et notre groupement partant doivent être en **position anti péri planaire** (=à l'opposé l'un de l'autre)
- Réaction **stéréospécifique**



- Réaction d'ordre 2 = cinétique d'ordre 2 : la vitesse est en fonction des deux réactifs, la base et le substrat.  $v = k [\text{Base}] [\text{RX}]$

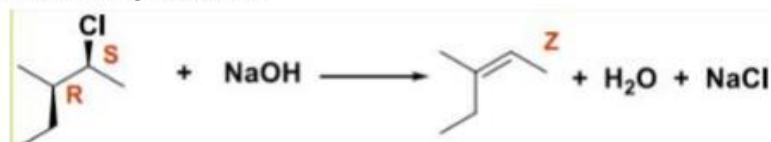
de basse énergie.



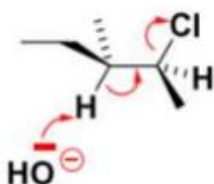
### Facteurs favorisant E2 :

- Nucléofuge moyen
- Température haute
- Base très forte (BuLi)
- Substrat **primaire**
- Solvant **polaire aprotique**

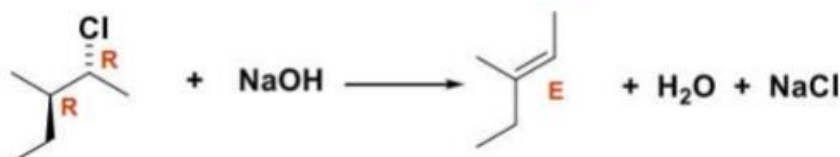
Dans le cas de l'utilisation d'une base forte on a un **second mécanisme limite E2** en une seule étape. La réaction est **sous contrôle cinétique** car elle n'est pas renversible. De la même façon et **quand c'est possible** on forme **majoritairement l'alcène le plus stable**.



Quant à la **stéréosélectivité** on a une **élimination anti** où l'hydrogène en  $\beta$  et le groupe partant sont en position anti.



On a même une **stéréospécificité** de la réaction d'élimination E2 **anti**.

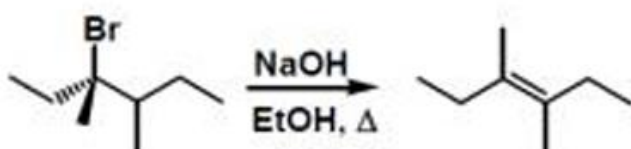


## RECAPPPP

### E1

#### Conditions préférentielles

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



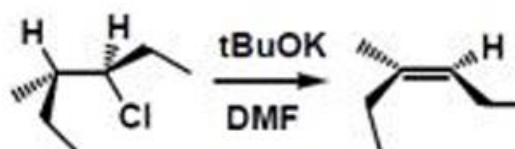
#### Implications

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

### E2

#### Conditions préférentielles

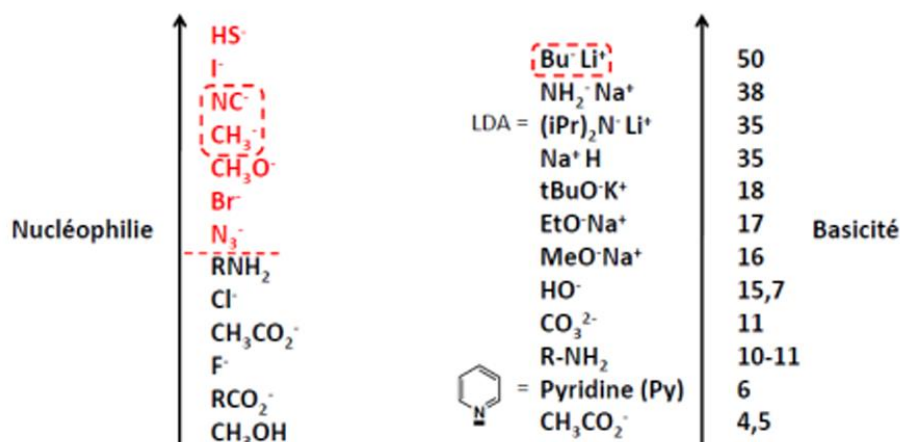
- Base forte à très forte (peu  $Nu^-$ )
- Nucléofuge moyen.
- Substrat primaire
- Solvant polaire aprotique
- (température facultative)



#### Implications

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

## Compétition SN / E



On l'avait un peu évoqué précédemment, vous pouvez avoir une dualité entre la substitution et l'élimination. Vous pouvez avoir des compétitions, dans certains cas entre substitution et élimination, généralement, les conditions favorables à une SN peuvent l'être aussi pour une E.

C'est un ensemble de (5) paramètres qui nous permettent de trancher :

- la force du nucléophile ou de la base (SN2/E2) : L'utilisation de réactifs forts permet de s'affranchir du passage par un intermédiaire réactionnel
- la force du nucléofuge (SN1/E1), un fort caractère nucléofuge augmente la probabilité de la formation du carbocation
- la classe du substrat : Un substrat plus substitué (ou stabilisé) permettra le passage par un C +
- l'effet de solvant : Les solvants protiques sont ionisants et favorisent S N 1 et E1 Les solvants aprotiques favorisent la SN2 et E2
- Une température élevée qui favorise l'élimination par rapport à la SN

Un point très important qui permet de ne pas avoir de doute : **si on chauffe c'est forcément une élimination**. Dès qu'il y a du chauffage, il n'y a pas de substitution nucléophile. Le chauffage permet de différencier sans ambiguïté les substitutions des éliminations.

Type d'halogénure	SN1	E1	SN2	E2
RCH <sub>2</sub> X (primaire)	N'a pas lieu	N'a pas lieu	Très favorisée avec les bons nucléophiles	A lieu aussi en présence de bases fortes
R <sub>2</sub> CHX secondaire	Peut avoir lieu	Peut avoir lieu	A lieu en compétition avec la E2	Favorisée lorsque des bases fortes sont utilisées
R <sub>3</sub> CX (tertiaire)	Favorisée dans les solvants protiques	A lieu en Compétition Avec la SN1	N'a pas lieu	Favorisée lorsque des bases fortes sont utilisées

**PAGE A DEDISSSS**

**DEDIS A MON CHAT QUI EST PARTI A MONTPELLIER (PAS DE DEDIS A MATISSTICULE)**



**DEDIS A MAXIME QUI S EST BARRE A MARSEILLE POUR VOIR LE J**



**DEDIS AU TUT ET A LA TTR  
MEILLEURE EXPERIENCE DE MA VIE  
FAITES LE UNE FOIS DANS VOTRE VIE**



**DEDIS A MES BEFORE MARIO KART QUI SONT INCROYABLES**