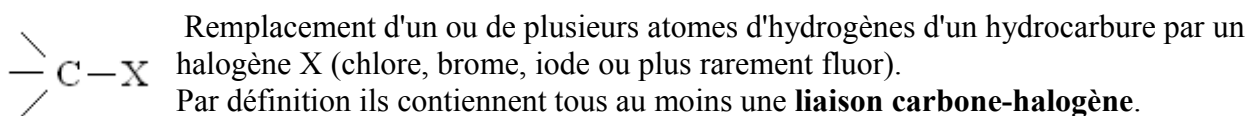


Chapitre 5 Halogénures d'alkyle

Substitutions nucléophiles, éliminations, insertions métalliques

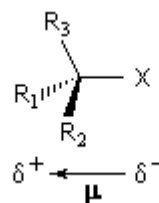
I. Réactivité des dérivés halogénés



Caractéristiques physiques:

- insolubles dans l'eau
- solubles dans les solvants organiques
- sont eux-mêmes de très bons solvants (dichlorométhane par exemple)
- points d'ébullitions plus élevés que les hydrocarbures correspondants
- densité plus grande

La liaison carbone-halogène est **polarisée** et les dérivés halogénés possèdent un moment dipolaire non nul en général.



Comportement chimique:

La perturbation de la structure électronique de la molécule est apportée par l'**électronégativité** de l'halogène.

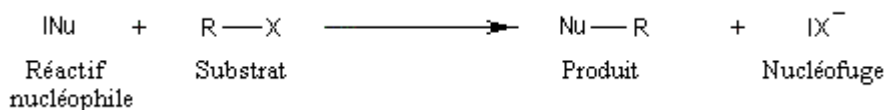
Le carbone est **déficitaire**, c'est-à-dire porteur d'une charge partielle δ^+ ; il est donc la proie d'attaques de la part de **réactifs nucléophiles** (notés Nu⁻).

Les liaisons C-H avoisinantes sont soumises à l'**effet inductif attractif** de l'halogène et peuvent donc se rompre en libérant un ion H⁺ sous l'action d'une **base**.

On distingue 2 principaux types de réaction:

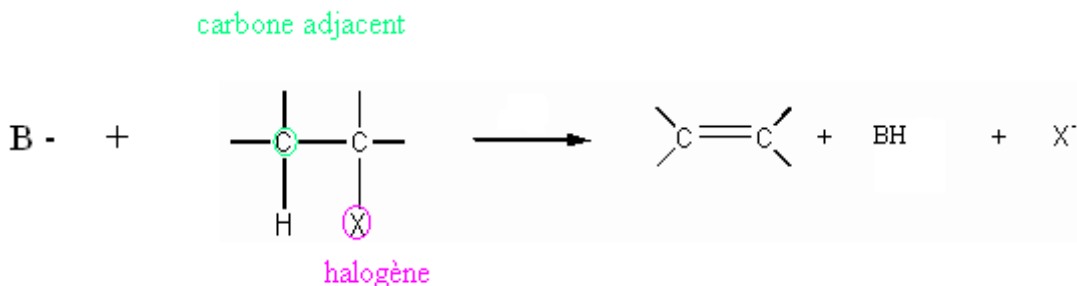
- Réactions de **substitution de l'halogène** par un autre atome ou groupe d'atomes à la suite d'une attaque **nucléophile**

SUBSTITUTION NUCLEOPHILE (SN1 et SN2)



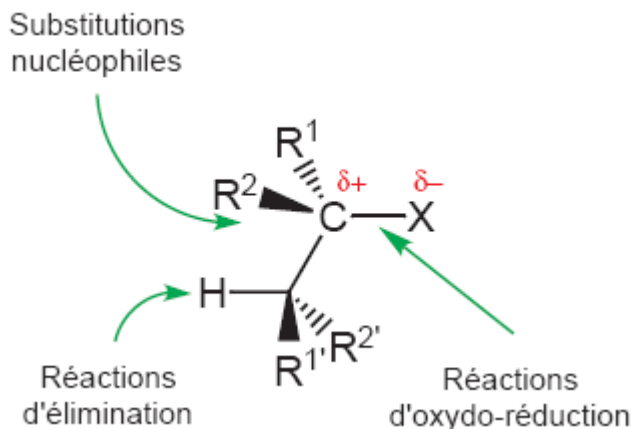
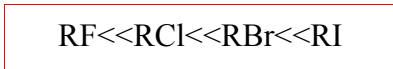
- **Réactions d'élimination** de l'halogène et d'un H porté par le carbone adjacent (avec formation d'une double liaison lors de l'attaque par une base)

ELIMINATION (E1 et E2)



Il existe également des réactions d'**insertions métalliques** (formation d'**organomagnésiens**) qui seront traitées plus loin dans le cours...

La **réactivité** des dérivés halogénés augmente du haut vers le bas dans la colonne.



II. Réactions de substitutions nucléophiles

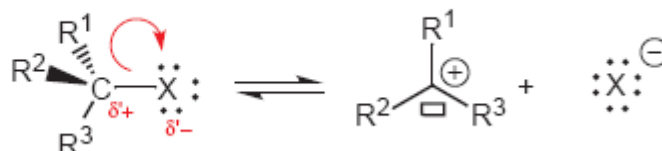
On distingue deux mécanismes différents de substitutions :

1. Mécanisme SN1

Ce mécanisme se déroule en deux étapes.

- La première étape est lente.

Première étape



Le nucléophile n'intervient pas dans cette première étape. Elle conduit à la formation d'un **carbocation** intermédiaire.

- La deuxième étape est rapide.

Seconde étape



Le carbocation réagit avec le **nucléophile** pour donner le produit final.

La SN1 est une réaction complexe qui met en jeu la participation du solvant et éventuellement d'un catalyseur.

Aspect cinétique:

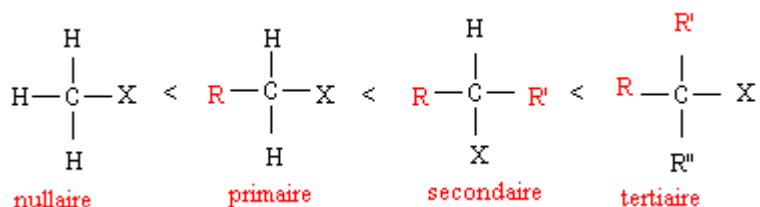
C'est une réaction d'ordre 1.

$v = k [R - X]$ la vitesse est indépendante de $[Y^-] = [Nu^-]$

Ceci est caractéristique d'une réaction complexe, la vitesse dépend de l'étape 1 plus lente qui est donc **cinétiquement déterminante**.

Facteurs déterminants:

- la **structure du dérivé halogéné** : la vitesse de la SN1 augmente avec le **degré de substitution** du carbone.



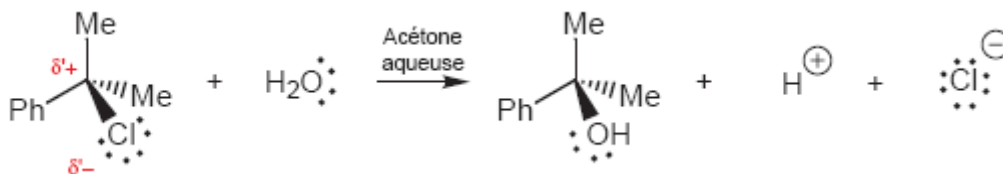
Ceci est dû à la plus grande stabilité des carbocations les plus substitués dont la formation nécessite une faible E_a .

La **résonance** stabilise également le carbocation donc favorise la SN1.

- **Influence du solvant**:

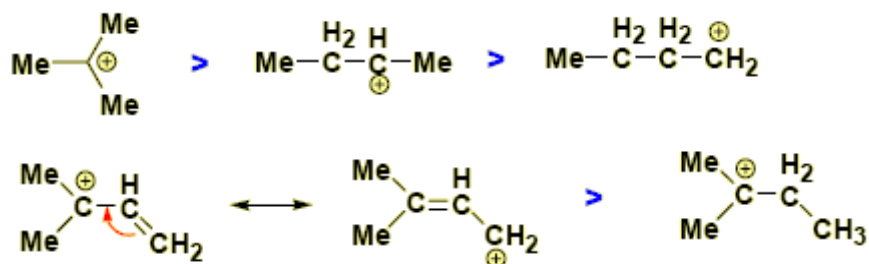
- **les solvants protiques** (eau, méthanol) favorisent la SN1 en facilitant la formation du carbocation par l'établissement d'une liaison hydrogène avec l'halogène.

Exemple de SN1:



Remarque:

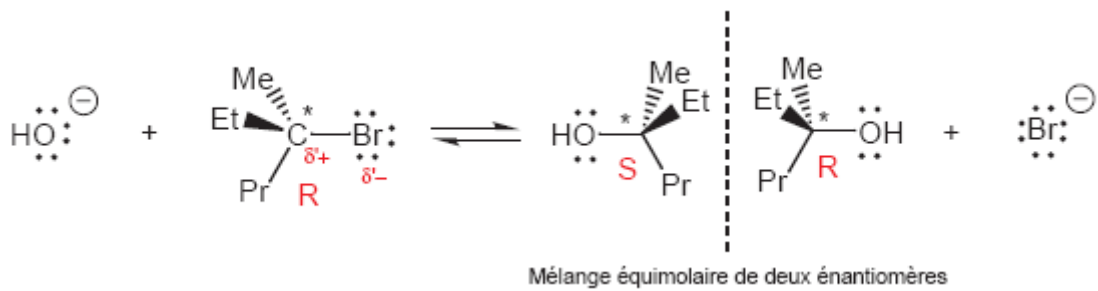
Il y a parfois réarrangement du carbocation : migration d'un groupe méthyle sur le carbone déficitaire. Cette migration se produit toutes les fois que la stabilité du carbocation s'en trouve augmentée. On parle de **transposition néopentylique**.



Il existe également des **transpositions allyliques** qui sont des stabilisations du carbocation par résonance.

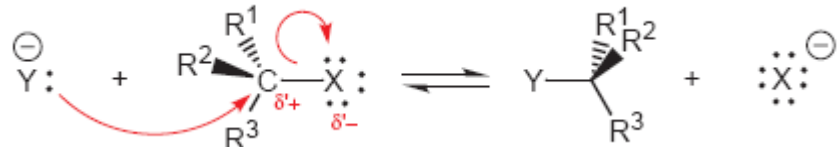
Stéréochimie:

Le produit obtenu est optiquement inactif : il s'agit d'un mélange racémique des deux énantiomères. La réaction n'est pas stéréospécifique.



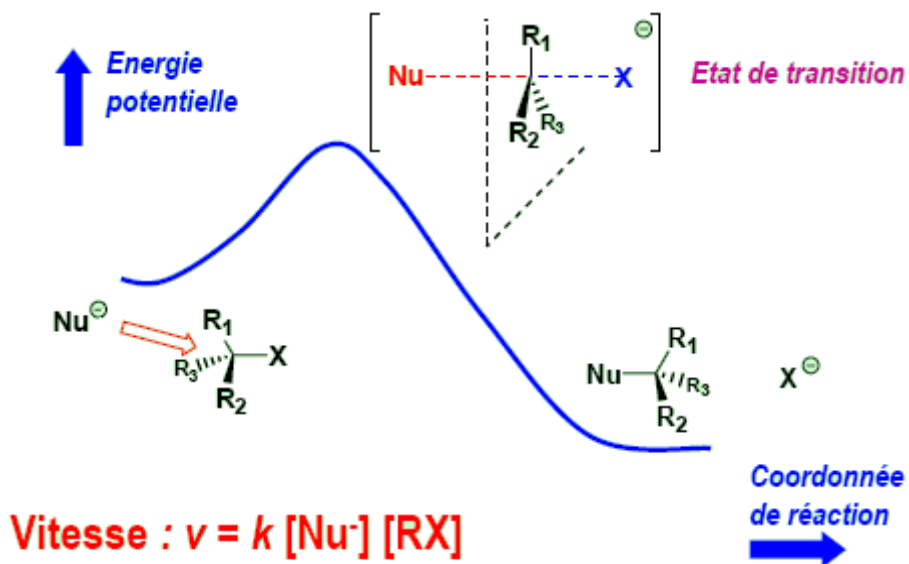
2. Mécanisme SN2

Cette réaction se déroule en une seule étape.



C'est une réaction élémentaire qui passe par un **état de transition** dans lequel X et Nu (Y) sont tous deux liés au carbone par des liaisons «en train de se rompre» et «en train de se former».

SN₂, réaction bimoléculaire



Aspect cinétique:

C'est une réaction d'ordre 2 $v = k[\text{Nu}^-][\text{R-X}]$.
L'ordre partiel est de 1 par rapport à chacun des 2 réactifs.
On parle de **réaction élémentaire bimoléculaire**.

Facteurs déterminants:

- **Structure du dérivé halogéné** : la vitesse de réaction diminue lorsque le degré de substitution du carbone augmente.

Nullaire > Primaire > Secondaire > Tertiaire

Les groupes -R encombrant le carbone portant l'halogène que le nucléophile doit pouvoir

atteindre lors de la collision.

Plus le carbone est substitué, plus la proportion de collisions inefficaces augmente.

● **Influence du solvant:**

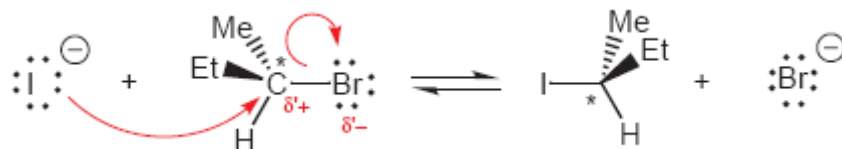
- les **solvants polaires aprotiques** (acétone, DMSO) favorisent la SN2 en solvantant le cation associé au nucléophile.

Stereochimie:

La réaction est **stéréospécifique** : un énantiomère du substrat donne **un seul** énantiomère du produit !

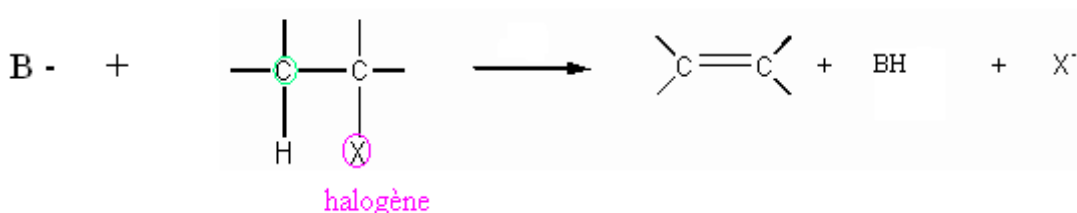
Elle s'accompagne d'une **inversion de la configuration** du C*; le nucléophile s'approche du C par le côté opposé à X.

Attention: cette inversion de configuration ne se traduit pas nécessairement par un changement du pouvoir rotatoire (la molécule étant modifiée chimiquement).



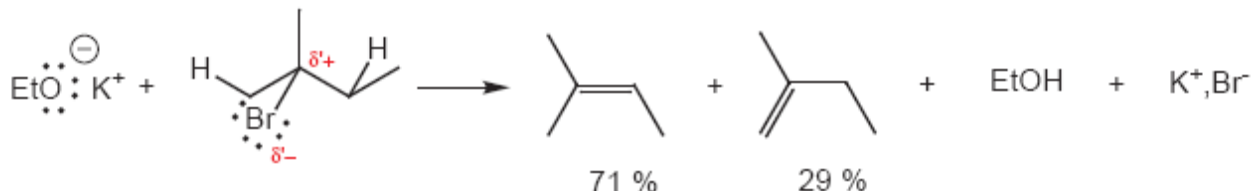
III. Réactions d'élimination

carbone adjacent



Lorsqu'un dérivé halogéné possède au moins un atome d'hydrogène sur un carbone adjacent à la liaison C—X, l'action d'une base provoque sa **déshydrogénation**. Cet hydrogène est éliminé ainsi que l'halogène et il se forme une double liaison.

Exemple:



Il existe deux mécanismes d'élimination.

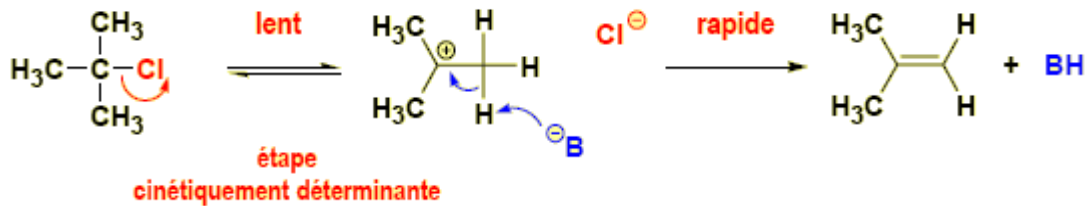
1. Elimination E1

Cinétique:

C'est une réaction d'ordre 1.

$$v = k [R-X]$$

L'élimination s'effectue en deux étapes par l'intermédiaire d'un **carbocation**.

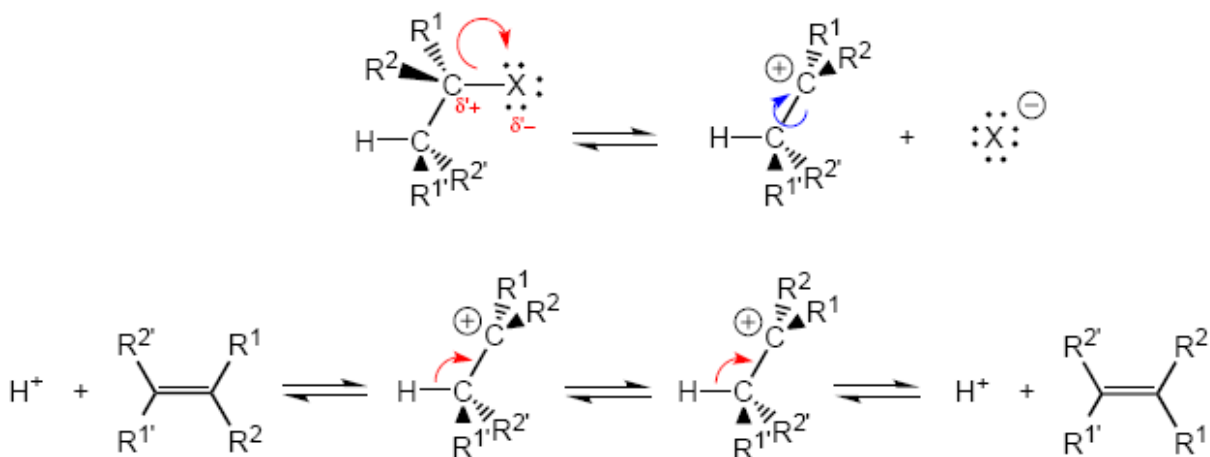


Facteurs favorisants:

- carbocation stabilisé
- résonance
- solvant protique
- **base faible**

Stereochimie:

La réaction E1 n'est pas stéréospécifique en raison de la possibilité de **rotation interne** qui existe dans le carbocation. L'alcène formé peut exister sous 2 formes stéréoisomères Z et E. E est majoritaire car il possède une plus grande stabilité: la réaction est donc **régiosélective**.



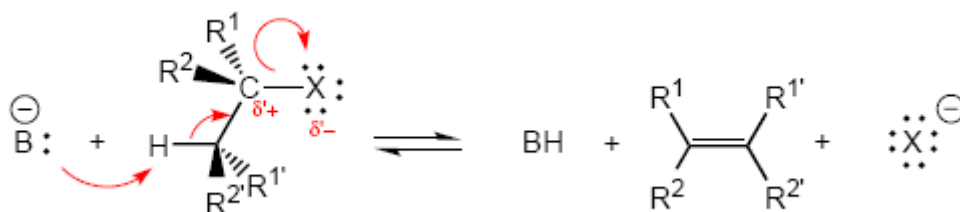
2. Elimination E2

L'élimination a lieu en une seule étape.

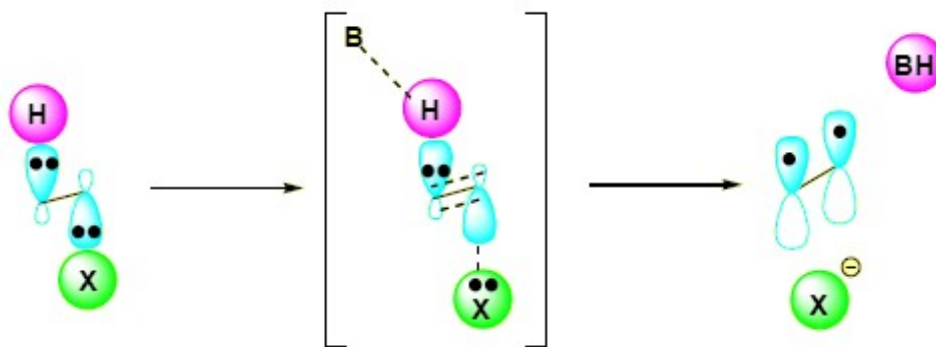
Cinétique:

C'est une réaction d'ordre 2.

$$v = k [\text{R-X}][\text{B}^{\ominus}]$$



La réaction passe par un état de transition qui comporte 3 liaisons coplanaires.



Dans l'état de transition, les liaisons C—X et C—H sont **coplanaires** et **anti-parallèles**.

Facteurs favorisants:

- solvants polaires aprotiques
- **base forte**
- pas de résonance
- carbocation non stable

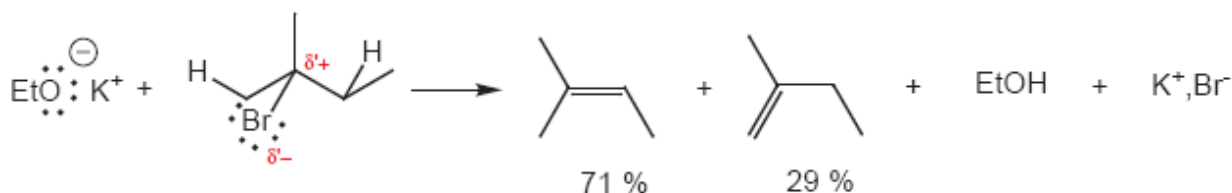
Stéréochimie:

E2 est une réaction stéréospécifique: elle fournit un seul stéréoisomère Z ou E de l'alcène, dont la configuration est déterminée par celle qui possède les 2 C* du dérivé halogéné.

Il s'agit d'une **TRANS ELIMINATION**.

Cette réaction est **régiosélective**: si la double liaison peut se former en 2 positions, elle se forme préférentiellement avec le carbone le plus substitué ou celui qui porte le moins d'hydrogène ; on dit que la réaction suit la règle de **Zaitsev**.

Exemple:



Remarque: Il ne faut pas oublier que les réactions de substitutions et d'éliminations sont en compétition !

IV. Les composés organo-métalliques ou organomagnésiens

1. Présentation et réactivité

Les composés organo-métalliques sont des composés organiques dans lesquels un métal se trouve directement lié à un ou plusieurs atomes de carbone.

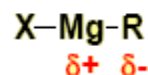
Exemples :

R—C≡C—Na est un composé organo-métallique

R—ONa n'est pas un composé organo-métallique

Leur réactivité diminue des métaux légers monovalents (alcalins) aux métaux lourds polyvalents.

Les composés organomagnésiens mixtes ont pour formule générale:

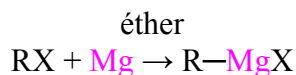


R: groupe alkyle

X: halogène

Les organomagnésiens n'existent pas à l'état naturel.

Préparation:



La réaction doit avoir lieu en présence d'un éther R—O—R qui joue le rôle de solvant mais participe aussi à la formation de l'organomagnésien.

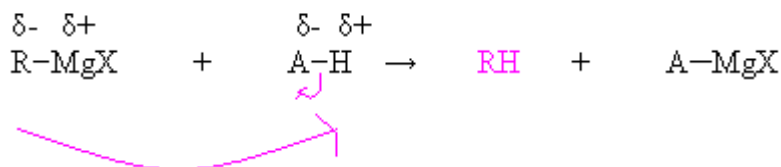
Le milieu réactionnel est anhydre.

Leur réactivité est comparable à celle d'un carbanion R⁻ qui possède un double caractère:

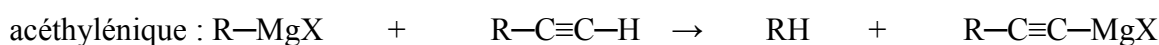
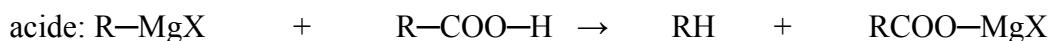
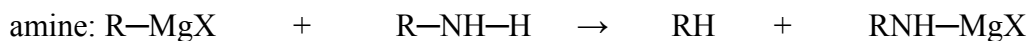
- **basique** : c'est une base très forte qui réagit avec tous les composés possédant un **hydrogène labile** (mobile)
- **nucléophile** : il réagit facilement avec les composés possédant un carbone déficitaire (porteur d'une charge δ⁺). Si ce carbone est saturé, il en résulte une **substitution**; si il est **insaturé**, il en résulte une **addition**.

2. Réactions des RMgX avec les composés à hydrogène labile

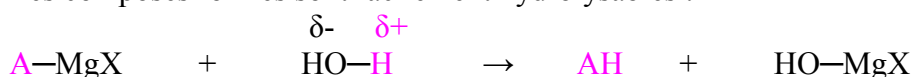
Bilan:



Exemples:



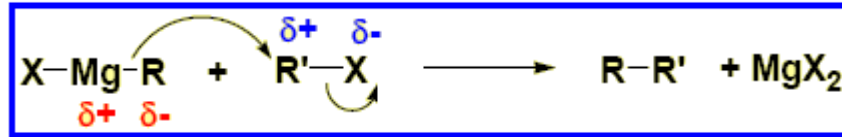
Les composés formés sont facilement hydrolysables :



3. Réactions de substitution

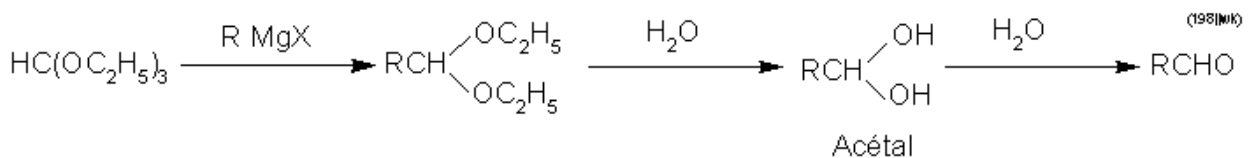
Halogénures d'alkyle

Vis-à-vis du carbone saturé déficitaire d'un dérivé halogéné, un organomagnésien se comporte comme un réactif **nucléophile** : son groupe se substitue à l'halogène.



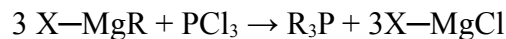
Orthoformiate d'éthyle

Dans l'orthoformiate d'éthyle, le carbone porteur de 3 groupes OEt est fortement déficitaire. Il est attaqué par le carbanion, qui se substitue à l'un des groupes OEt ; il en résulte un **acétal**.



L'hydrolyse ultérieure de l'acétal donne un aldéhyde.

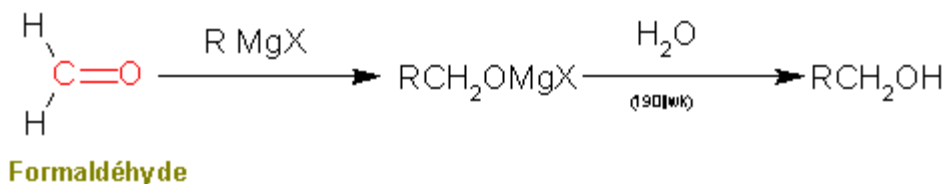
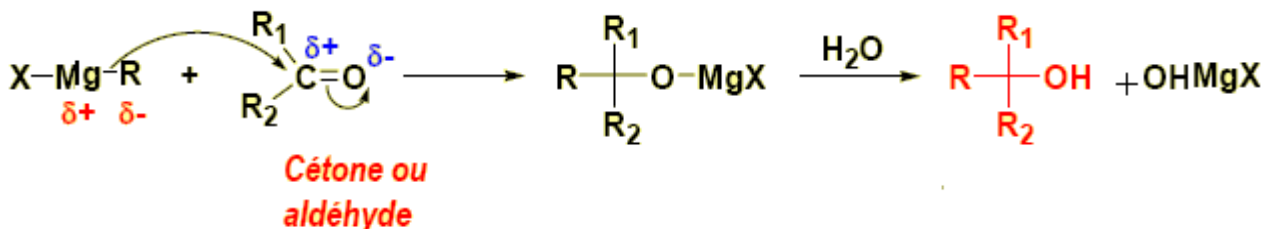
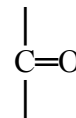
Halogénures de phosphates



4. Réactions d'addition

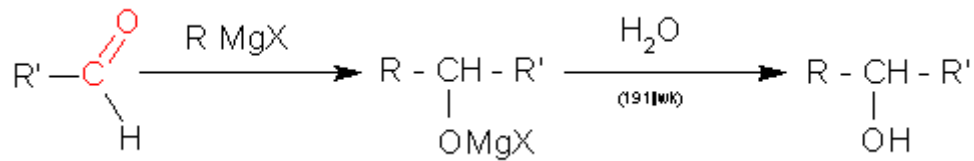
Les organomagnésiens manifestent une grande réactivité à l'égard des groupes C=O et -C≡N. Le carbone y est lié à un élément plus électronégatif que lui, de sorte qu'il se trouve déficitaire et apte à réagir avec le carbanion. Par contre les liaisons multiples carbone-carbone C=C ou C≡C dans lesquelles les C ne sont pas électrophiles, ne donnent pas lieu à des réactions avec les organomagnésiens.

- Les organomagnésiens réagissent avec le groupe carbonyle



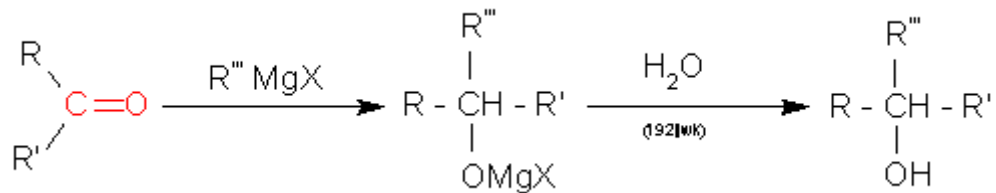
→ conduit à la formation d'un alcool primaire

Aldéhyde



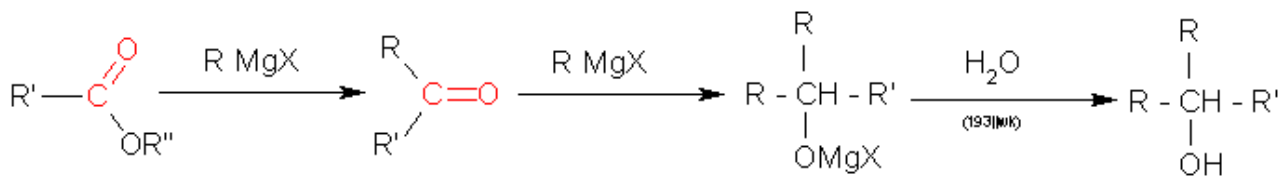
→ conduit à la formation d'un alcool secondaire

Cétone

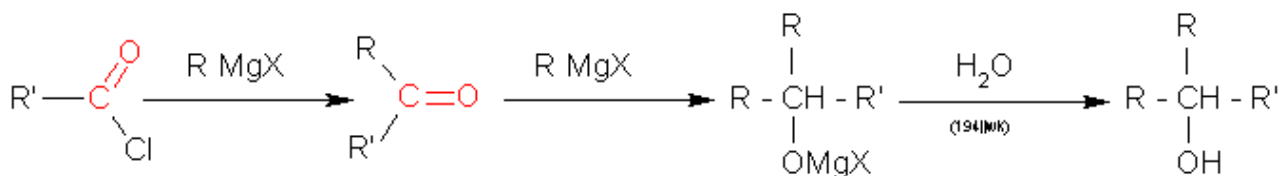


→ conduit à la formation d'un alcool tertiaire

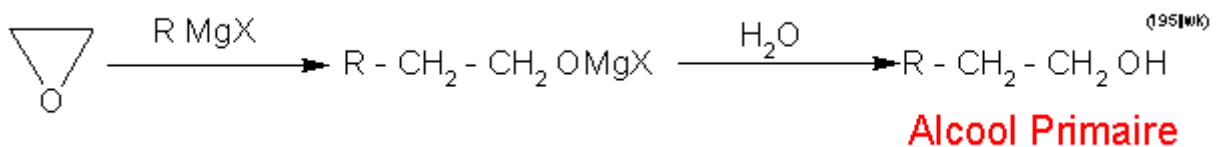
- Les esters $\text{R}-\text{CO}-\text{OR}'$ réagissent d'abord par leur groupe carbonyle. Cette première addition est suivie immédiatement d'une seconde, au cours de laquelle s'élimine spontanément une molécule d'alcoolate magnésien mixte ROMgX et il se forme une cétone. Celle-ci réagit à son tour avec l'organomagnésien pour donner dans une 3ème étape un alcool tertiaire.



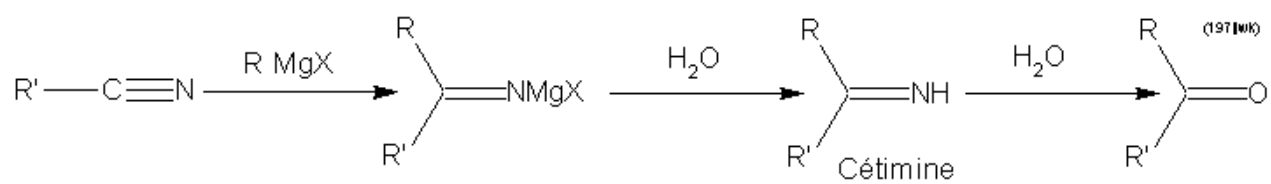
- Les chlorures d'acide



- Les oxydes d'éthylène



- Les nitriles



- CO₂:



Tous les cours de P1 sont disponibles gratuitement à l'adresse suivante :
<http://coursP1bichat-larib.weebly.com>