

# LC.9 Composés à liaison simple carbone-halogène : S<sub>n</sub> et E

Leo

Niveau :PCSI

## Table des matières

1	Présentation des halogénoalcanes . . . . .	1
1.1	Définition et nomenclature . . . . .	1
1.2	Propriétés de la liaison C-X dans les halogénoalcanes . . . . .	1
1.3	Conséquence sur la réactivité des halogénoalcanes . . . . .	2
2	Substitutions nucléophiles . . . . .	2
2.1	Principe général . . . . .	2
2.2	Etude des substitutions nucléophiles bimoléculaires S <sub>N2</sub> . . . . .	2
2.3	Etude des Substitutions Nucléophiles monomoléculaires S <sub>N1</sub> . . . . .	3
2.4	Compétition S <sub>N1</sub> et S <sub>N2</sub> . . . . .	3
3	Etude des réactions d'élimination . . . . .	3
3.1	Caractéristiques des réactions d'élimination : régiosélectivité de Zaitsev . . . . .	3
3.2	Etude des éliminations Bimoléculaires E <sub>2</sub> . . . . .	4
4	Compétition entre substitutions nucléophiles et éliminations . . . . .	4

## Composés à liaison simple carbone-halogène : S<sub>n</sub> et E

### 1 Présentation des halogénoalcanes

#### 1.1 Définition et nomenclature

Hydrocarbure dont un hydrogène est remplacé par un halogène. Les dérivés fluorés sont très peu réactifs

#### 1.2 Propriétés de la liaison C-X dans les halogénoalcanes

— La force de la liaison diminue quand on descend dans la colonne

- Liaison polarisée (moment dipolaire)
- Polarisabilité de la liaison qui augmente en descendant

### 1.3 Conséquence sur la réactivité des halogénoalcanes

2 possibilités : approche d'un nucléophile pour une  $S_N$ , ou attaque d'une base qui élimine un hydrogène sur le carbone voisin pour E

## 2 Substitutions nucléophiles

### 2.1 Principe général

2 possibilités : 1 ou 2 étapes (équations)

### 2.2 Etude des substitutions nucléophiles bimoléculaires $S_N_2$

**Caractéristiques et mécanisme :** Résultats expérimentaux : *cinétique* d'ordre 2, et inversion de la configuration absolue du carbone pour la *stéréochimie*

Mécanisme en un seul acte élémentaire (2 réactifs = bimoléculaire), attaque à l'opposé de X

Profil réactionnel :  $E_a$  peu élevée (donc pas besoin de chauffer), réaction exothermique

**Stéréochimie des  $S_N_2$  :** Réactions stéréosélectives et stéréospécifiques ( $S_N_2$  énantiospécifique à 100%) : inversion de Walden (retournement du parapluie, attention config ne change pas toujours)

**Influence des paramètres :** Influence du solvant : solvant aprotique pour accélérer  $S_N_2$  (et un peu polaire généralement)

Influence du Carbone : (gêné par l'encombrement stérique, carbone primaire et des fois secondaire)

Influence du nucléophile : bon nucléophile nécessaire

Influence du nucléofuge : bon nucléofuge nécessaire (halogènes sauf F bons nucléofuges)

**Mécanisme  $S_N_2$  dans une autre réaction :** Synthèse d'halogénoalcane à partir d'alcool et d'acide halogéné (synthèse du chlorométhane par exemple)

### 2.3 Etude des Substitutions Nucléophiles monomoléculaires $SN_1$

**Caractéristiques et mécanismes :** Résultats expérimentaux : *cinétique* d'ordre 1, et on obtient un mélange racémique pour la *stéréochimie*

Mécanisme : en 2 étapes successives. Formation du carbocation = ECD (acte monomoléculaire)

Profil réactionnel : 2 bosses

**Stéréochimie des  $SN_1$  :** Non stéréosélectives

Interprétation et remarques : attaque des 2 cotés équiprobables, si production de 2 diastéréoisomères (non racémique)

**Influence des différents paramètres :** Tout ce qui facilitera la formation du carbocation sera favorable à la réaction

Influence du solvant : Solvant polaire augmente les vitesses des  $SN_1$  (stabilisation du carbocation par solvatation - Hammond). Solvant protique augmente les vitesses de  $SN_1$  (solvatation de l'ion halogénure formé)

Influence du C portant l'halogène : carbocations tertiaires plus stables que les autres, donc halogénure tertiaire plus rapide

Influence du nucléophile : influence quasi-nulle (tout réagit avec un carbocation)

Influence du nucléofuge : Doit être bon

**Cas d'un mécanisme  $SN_1$  mis en jeu dans un autre type de réaction :** Synthèse d'un halogénoalcane tertiaire (chlorure de tertio-butyle) avec l'alcool correspondant

### 2.4 Compétition $SN_1$ et $SN_2$

1ère question : quelle est la classe de l'halogénoalcane ? (pour déterminer la stéréochimie). Si primaire =  $SN_2$  (sauf si mésomérie). Si secondaire, on regarde la stéréochimie. Si on ne sait pas encore, on regarde le solvant.

## 3 Etude des réactions d'élimination

### 3.1 Caractéristiques des réactions d'élimination : régiosélectivité de Zaitsev

Réactions d'éliminations : Halogène X éliminé en même temps qu'un H porté par le carbone voisin : élimination 1,2 ou  $\beta$ -élimination. Action d'une base sous chauffage.

Régiosélectivité : Règle de Zaitsev (conduit au dérivé éthylénique le plus stable)

Deux éliminations possibles, mais  $E_1$  toujours en compétition avec  $SN_1$ , et défavorable aux éliminations

### 3.2 Etude des éliminations Bimoléculaires $E_2$

**Caractéristiques et mécanisme :** Résultats expérimentaux : cinétique d'ordre 2, un seul des stéréoisomères est obtenu

**Mécanisme :** En une seule étape. Nécessité de conformation en ANTI

Profil réactionnel : Analogie à  $SN_2$ , mais  $E_a$  plus forte, d'où nécessité de chauffer

**Stéréochimie des  $E_2$  :** Réactions stéréospécifiques ANTI.

Interprétations et remarques : H et X éliminés doivent obligatoirement être en anti

**Influence des différents paramètres :** Influence du solvant : faible influence de la polarité (même si apolaire favorise un peu), solvant aprotique est favorable

Influence du carbone portant initialement l'halogène : groupes alkyles stabilisent les doubles liaisons, donc plus rapides sur tertiaire.

Influence de la base : base puissante nécessaire

Influence du nucléofuge : bon nucléofuge

## 4 Compétition entre substitutions nucléophiles et éliminations

Un bon nucléophile peut être également une base.

$SN$  favorisée par température moyenne et bon nucléophile qui est une mauvaise base

Élimination favorisée par température élevée et bonne base mauvais nucléophile (mais ça n'existe pas, donc surtout température). Forte concentration favorise également élimination

Discussion avec la classe de l'halogénoalcane :

- Halogénoalcane primaire ; normalement  $SN_2$  et  $E_2$
- Halogénoalcane secondaire ; tout est possible
- Halogénoalcane tertiaire ; Normalement  $SN_1$  favorisé, avec une mauvaise base (sinon  $E_1$ )