

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

DÉFINITION

NOMENCLATURE

RÉACTIVITÉ

LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES

- MÉCANISME S_N1

- MÉCANISME S_N2

- FACTEURS INFLUENÇANT LA RÉACTION

LES RÉACTIONS D'ÉLIMINATIONS

- MÉCANISME $E1$

- MÉCANISME $E2$

- RÉGIOSÉLECTIVITÉ DE L'ÉLIMINATION

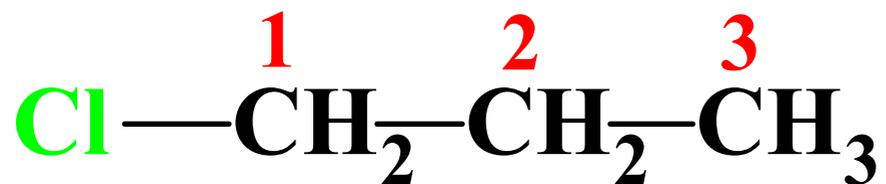
SUBSTITUTION - ÉLIMINATION

DÉRIVÉS HALOGÉNÉS



R = radical hydrocarboné

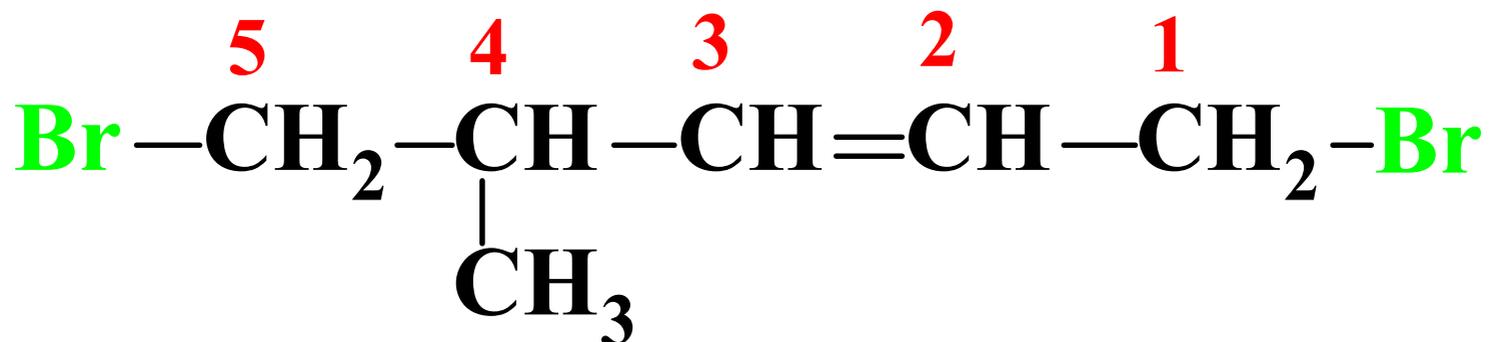
NOMENCLATURE



1- chloropropane

"halogéno" = fluoro,
chloro,
bromo,
iodo

indice de position préfixe
"halogéno" hydrocarbure

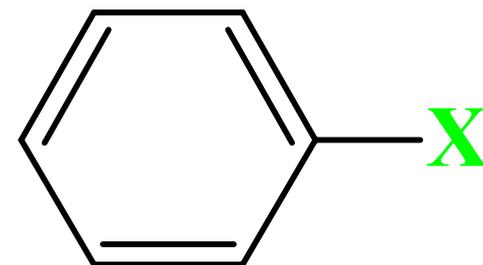
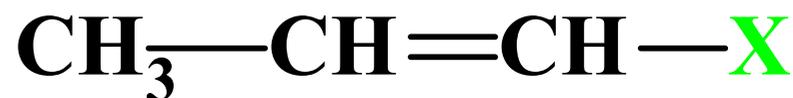


1,5-dibromo-4-méthylpent-2-ène

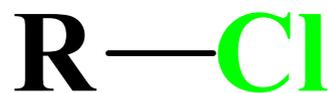
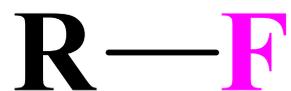
RÉACTIVITÉ

RÉACTIVITÉ DIFFÉRENTE SUIVANT

◆ Radical hydrocarboné



◆ Halogène



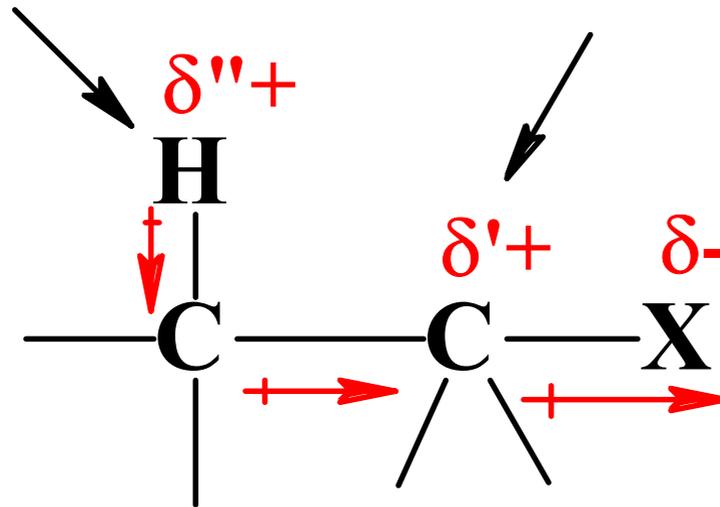
RÉACTIVITÉ DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

attaque par les bases

attaque par les nucléophiles

ÉLIMINATION

SUBSTITUTION



- ◆ **SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE SUR LE CARBONE sp^3**
- ◆ **ÉLIMINATION**

SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE SUR UN CARBONE sp^3



Nu = anion



SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE SUR UN CARBONE sp^3

Nu = anion

Réactif

Produit



alcool



éter



ester



nitrile



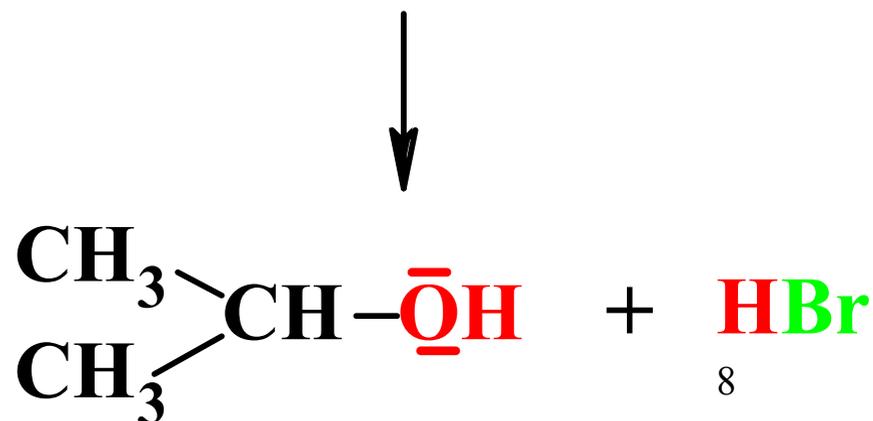
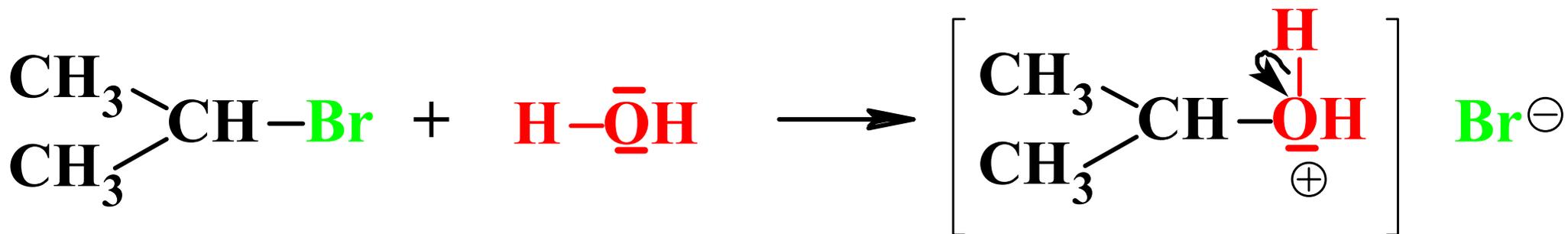
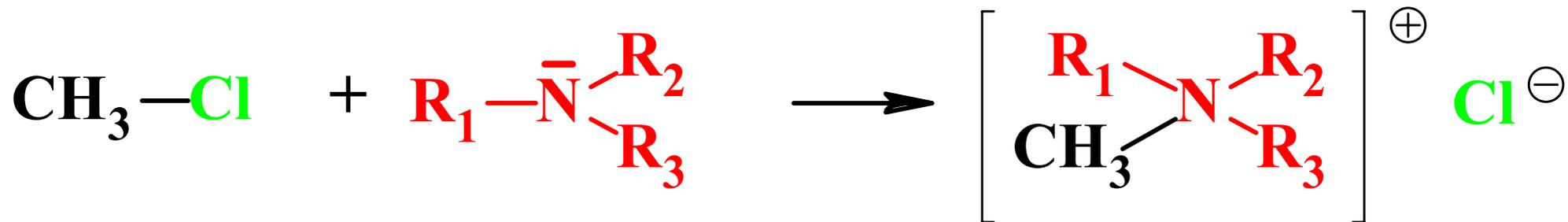
alcyne



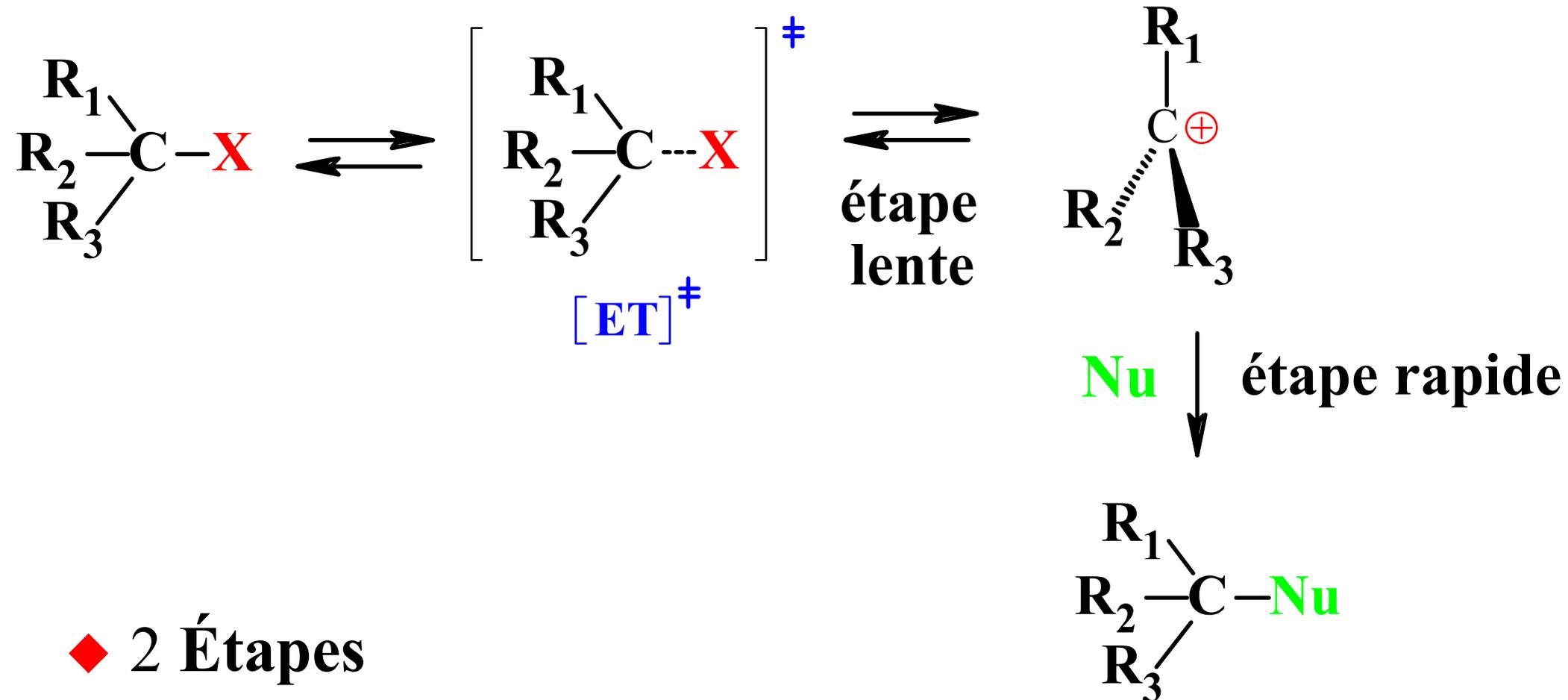
hydrocarbure

SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE SUR UN CARBONE sp^3

Nu = molécule H_2O , NH_3 , RNH_2 , R_2NH , R_3N



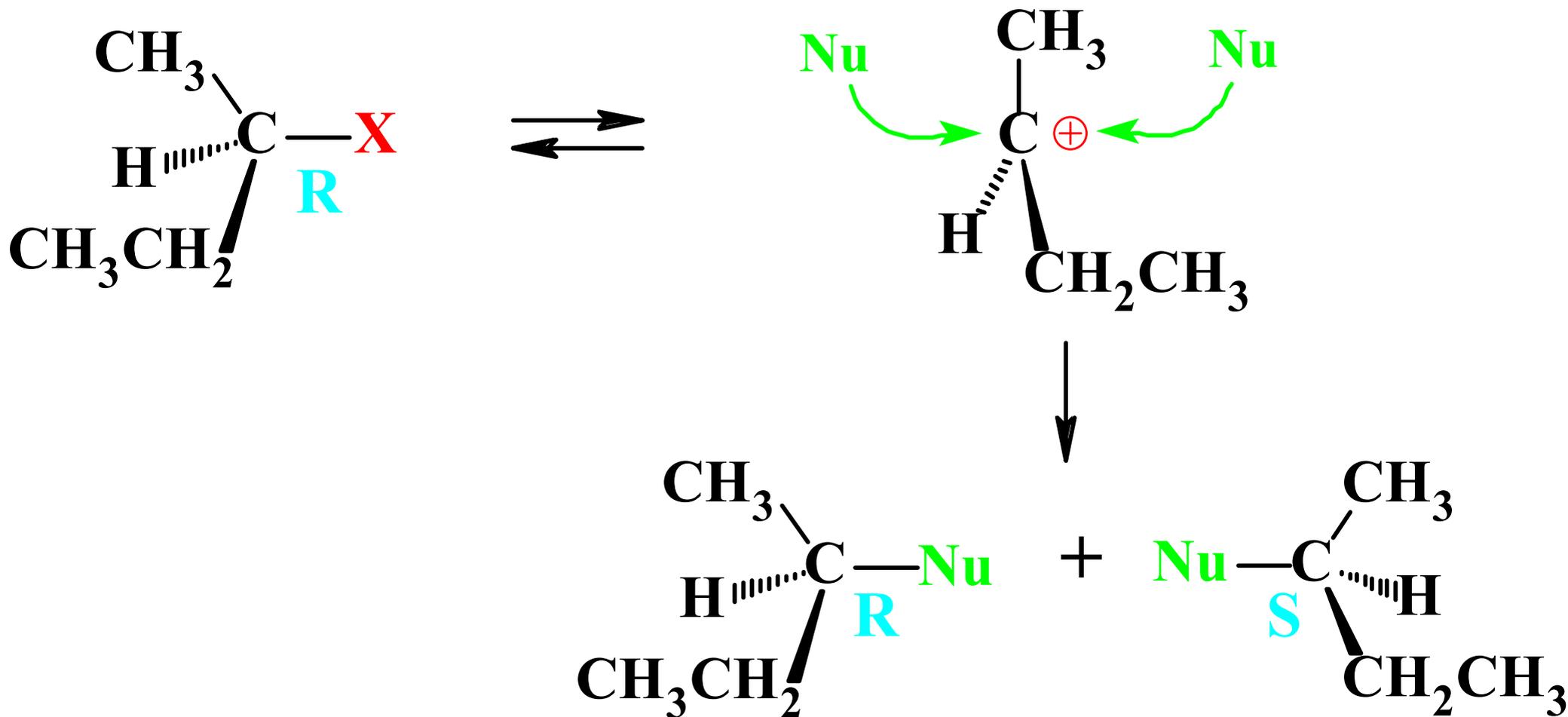
S_N1 SUBSTITUTION **N**UCLÉOPHILE MONOMOLÉCULAIRE (ORDRE **1**)



- ◆ 2 Étapes
- ◆ $v = k [R-X]$
- ◆ intermédiaire vrai = carbocation

S_N1 SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE MONOMOLÉCULAIRE

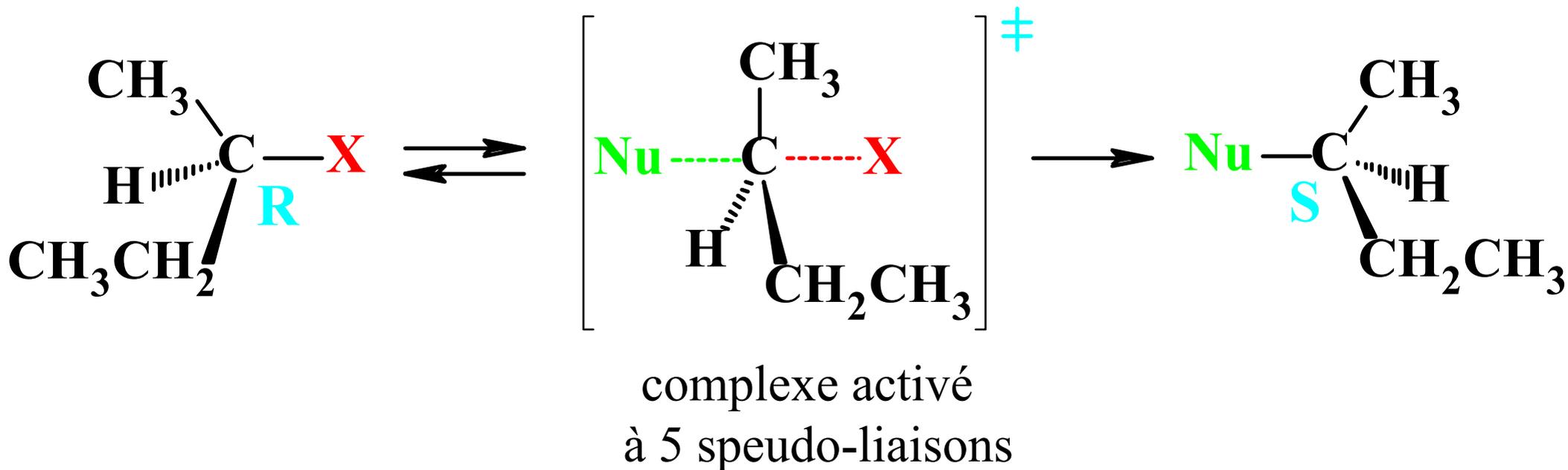
(ORDRE 1)



◆ pas de stéréospécificité (racémisation)

S_N2 SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE BIMOLÉCULAIRE

(ORDRE 2)



- ◆ 1 Étape
- ◆ $v = k [R-X] [Nu]$
- ◆ complexe activé à 5 pseudo liaisons
- ◆ stéréospécificité (inversion de configuration)

S_N1 **S_N2** PARAMÈTRES

- ◆ **SUBSTRAT**
- ◆ **SOLVANT**
- ◆ **NUCLÉOPHILE**

vitesse **S_N1**

$$v = k [\text{RX}]$$

vitesse **S_N2**

$$v = k [\text{RX}] [\text{Nu}]$$

NUCLÉOPHILE

◆ Espèce chargée - espèce non chargée



◆ Ligne tableau périodique



◆ Colonne tableau périodique



INFLUENCE DU SUBSTRAT

HALOGÈNE

vitesse S_N2

vitesse S_N1



RADICAL HYDROCARBONÉ

vitesse S_N2



vitesse S_N1

LES SOLVANTS

❄ Créer un milieu homogène : solubilisation des réactants

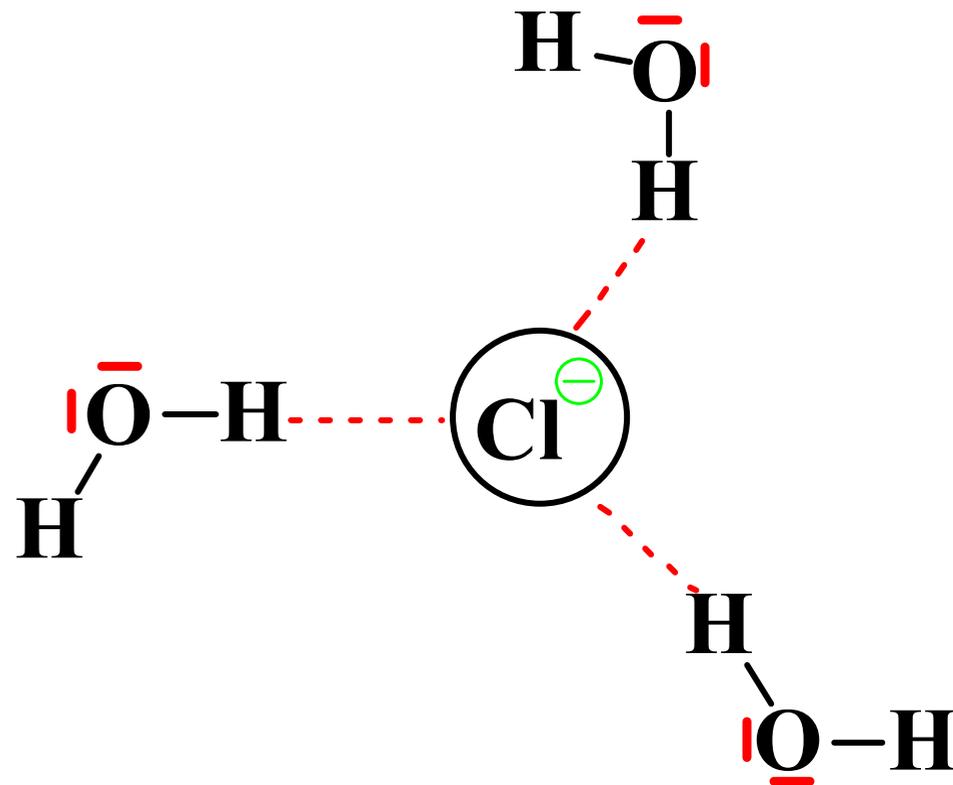
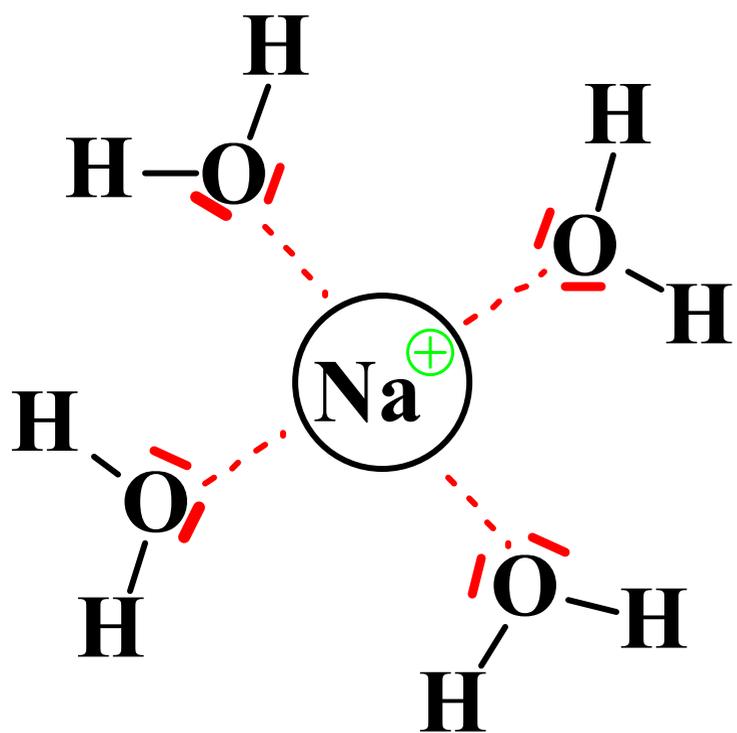
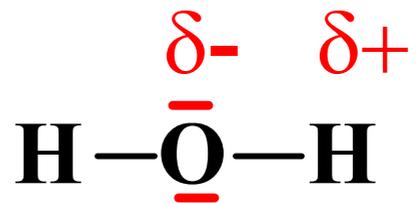
❄ "effets de solvant" = interactions solvant-soluté

◆ SOLVATATION

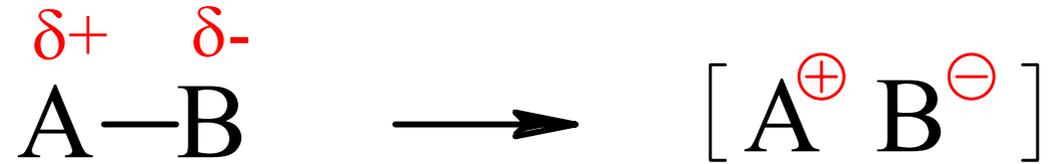
◆ IONISATION

◆ DISSOCIATION

LA SOLVATATION

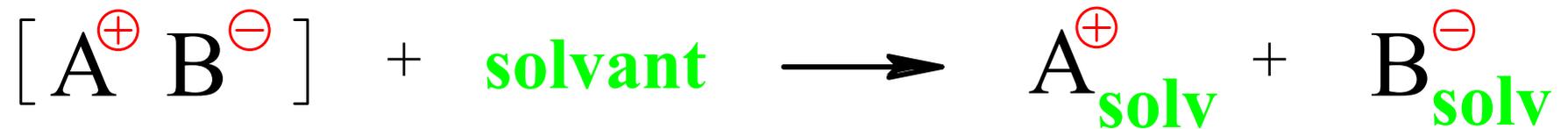


◆ IONISATION



⇒ **pouvoir ionisant**

◆ DISSOCIATION



⇒ **pouvoir dissociant**

$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon} \frac{q q'}{d^2}$$

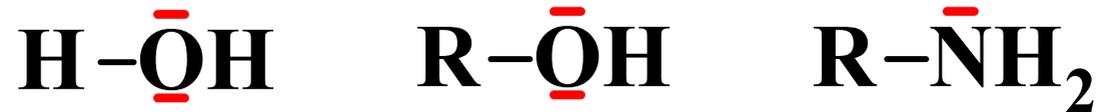
ϵ = constante diélectrique

Benzène $\epsilon = 2$ Eau $\epsilon = 80$

CLASSEMENT DES SOLVANTS

- ◆ **SOLVANTS PROTIQUES POLAIRES**
- ◆ **SOLVANTS APROTIQUES POLAIRES**
- ◆ **SOLVANTS APROTIQUES APOLAIRES**

LES SOLVANTS PROTIQUES POLAIRES



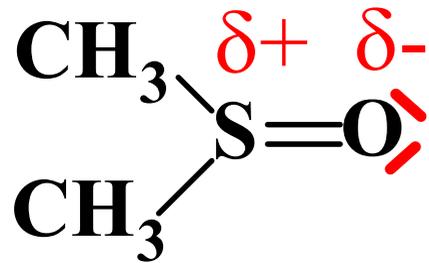
⇒ susceptibles de donner des liaisons hydrogènes

⇒ forte solvation des anions
solvation des cations

LES SOLVANTS APROTIQUES POLAIRES

- ◆ possèdent des sites donneurs et accepteurs d'électrons mais principalement un caractère donneur

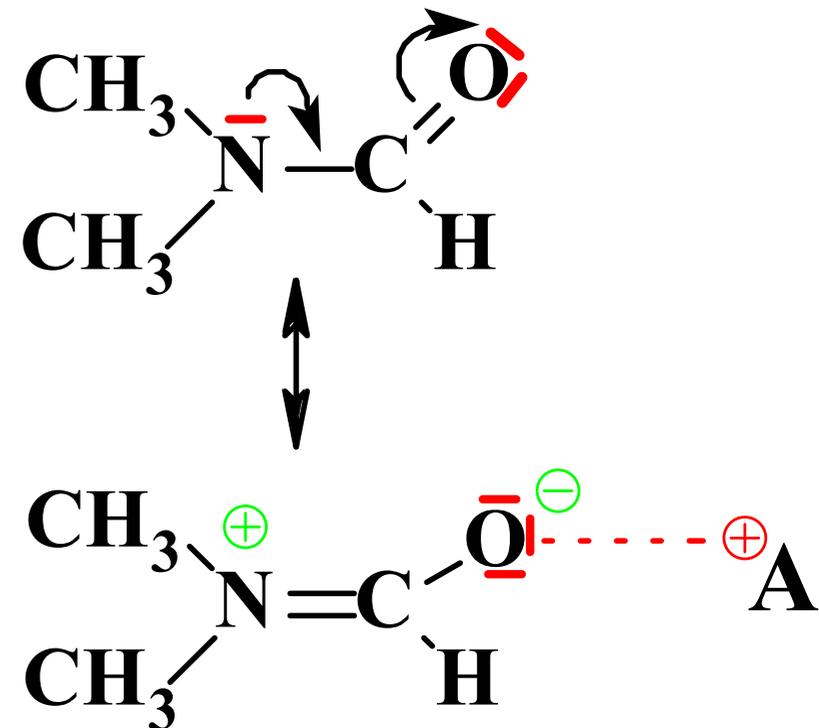
⇒ forte solvatisation des cations



Diméthylsulfoxyde
DMSO

DMF

Diméthylformamide



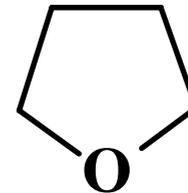
LES SOLVANTS APROTIQUES APOLAIRES

- ◆ faible constante diélectrique ($\epsilon < 15$)
- ◆ faible moment dipolaire
- ◆ peu donneurs ou accepteurs

⇒ non dissociants - peu ionisants - faible solvataion des ions

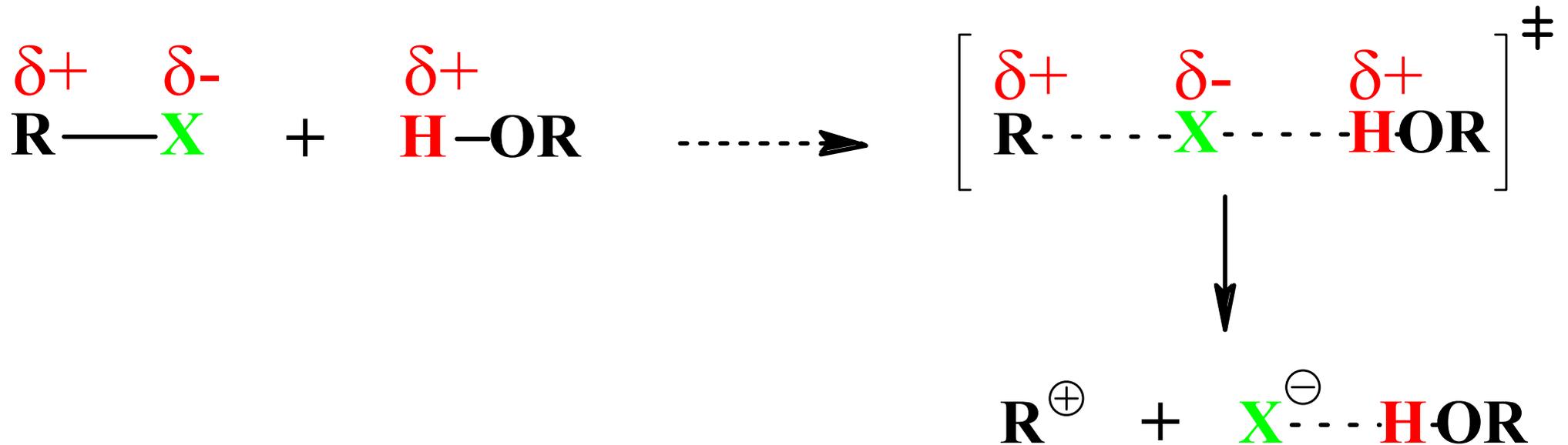
Hydrocarbures : hexane, cyclohexane, benzène, toluène ..

Éthers : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$



INFLUENCE DU SOLVANT

S_N1 les solvants protiques polaires favorisent la formation du carbocation

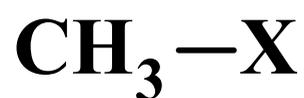


S_N2

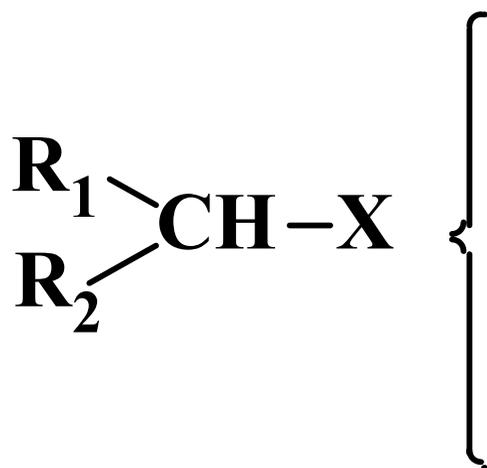
les solvants aprotiques polaires solvatent les cations et "activent" les nucléophiles anioniques

S_N1

S_N2



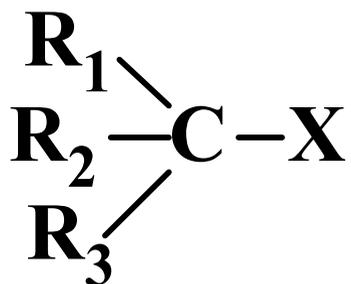
◆ solvant peu ionisant



◆ solvant ionisant

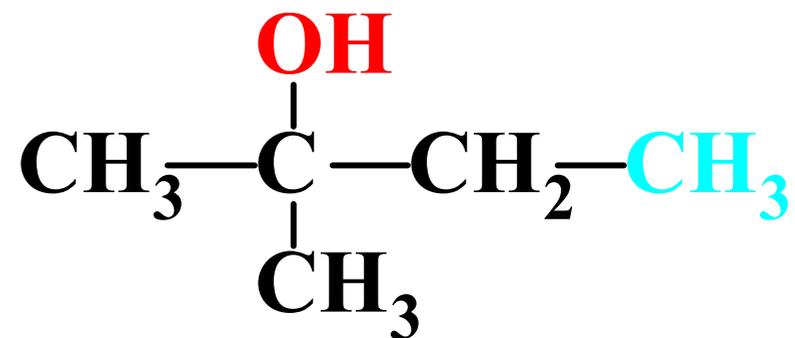
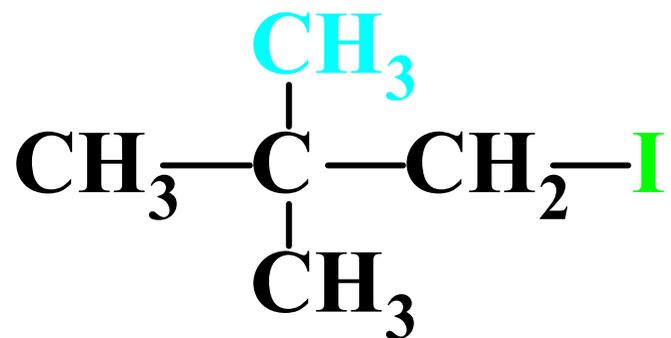


◆ solvant peu ionisant



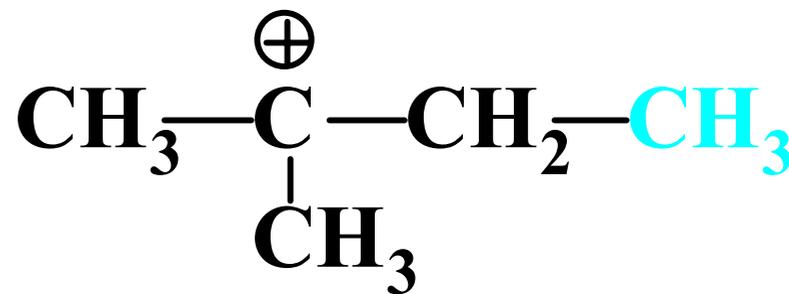
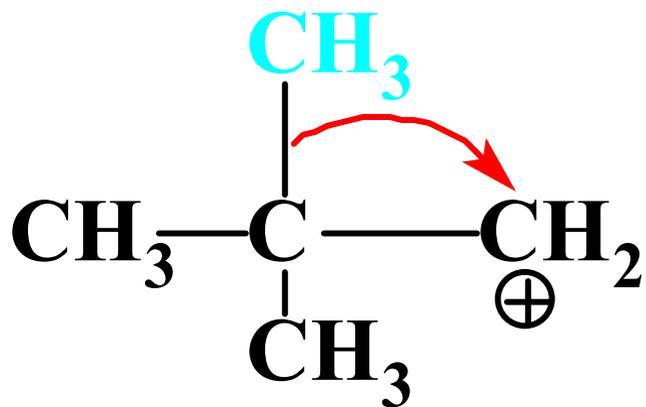
◆ solvant ionisant

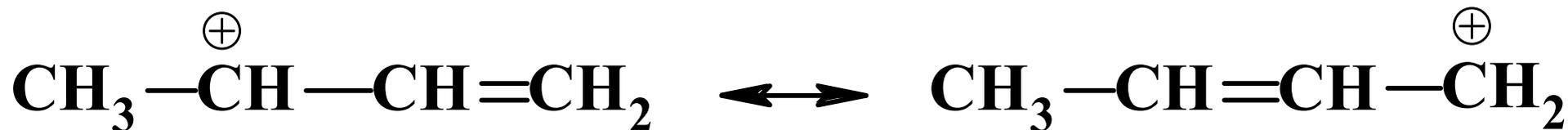




lente

rapide H_2O





S_N1

1 étape

$$v = k [RX]$$

**intermédiaire vrai
(carbocation)**

**pas de stéréospécificité
racémisation**

S_N2

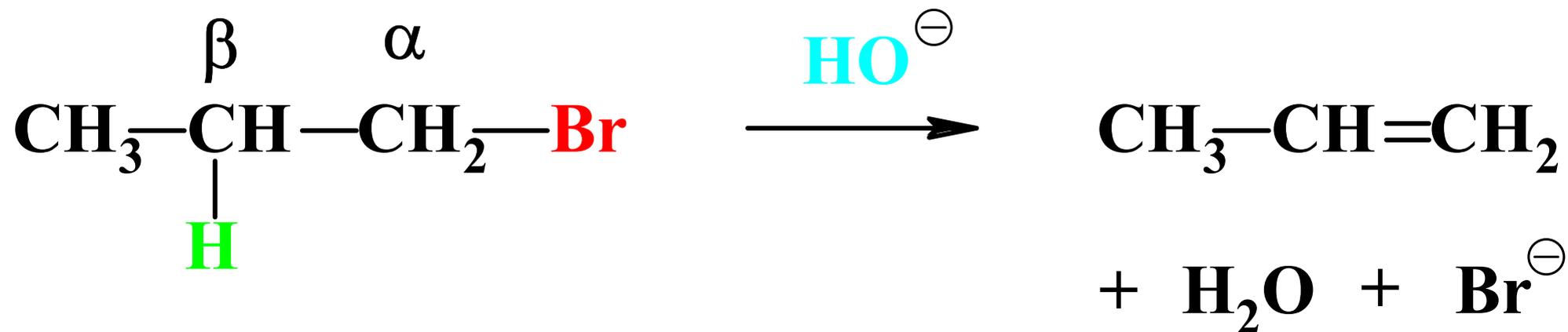
2 étapes

$$v = k [RX] [Nu]$$

**complexe activé
à 5 pseudo-liaisons**

**stéréospécificité
inversion de configuration**

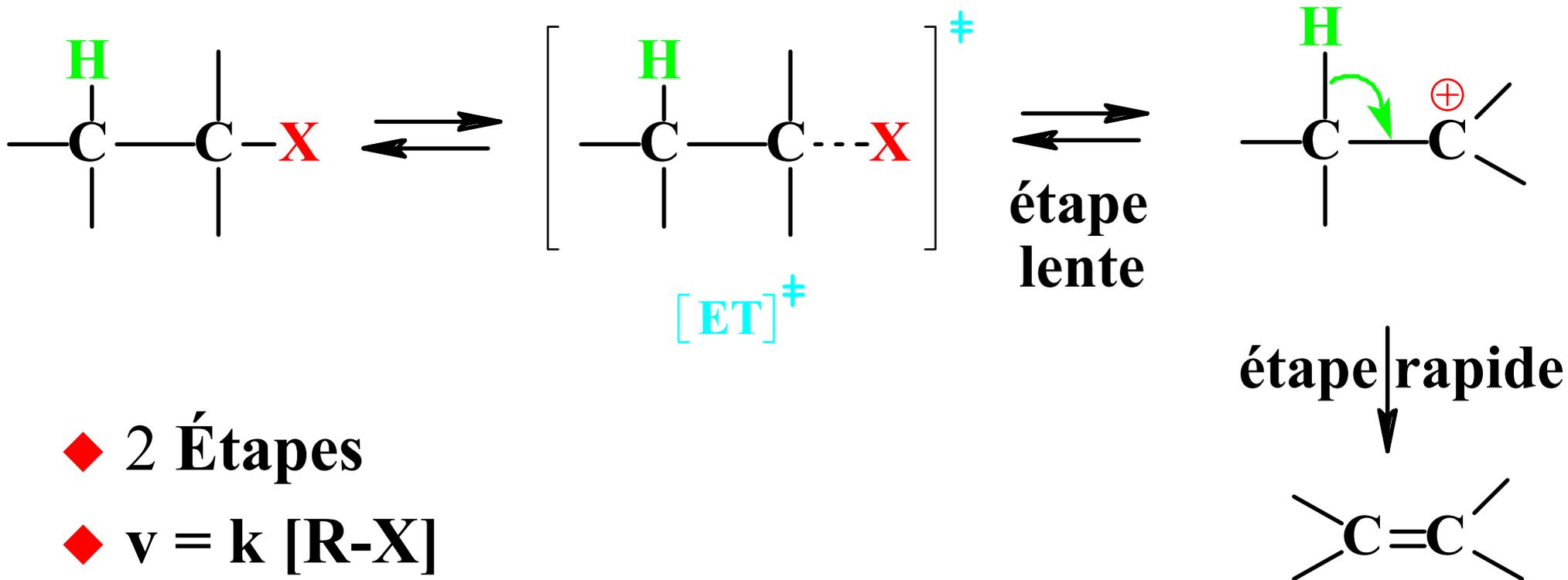
ELIMINATION



BASES



E1 ÉLIMINATION MONOMOLÉCULAIRE (ORDRE 1)



◆ 2 Étapes

◆ $v = k [R-X]$

◆ intermédiaire vrai = carbocation

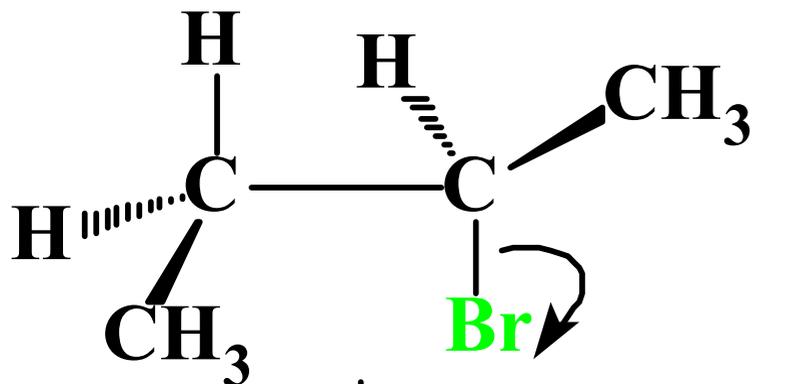
◆ favorisé par :

❄ les facteurs qui facilitent la formation du carbocation

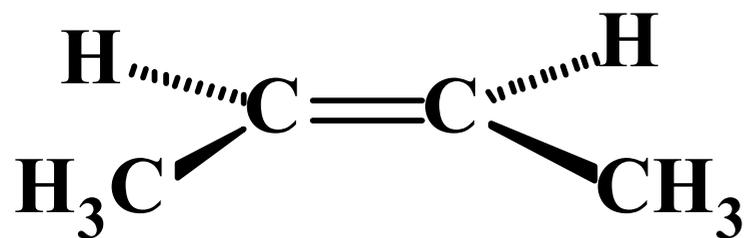
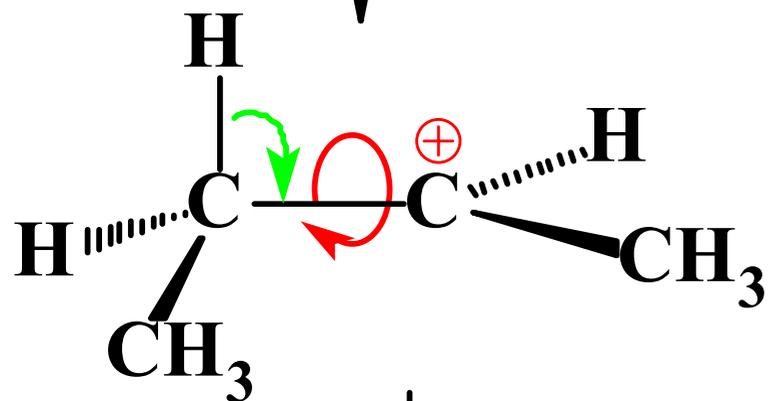
❄ les bases faibles

E1 STÉRÉOCHIMIE

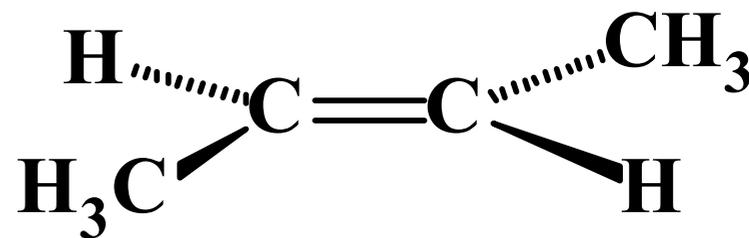
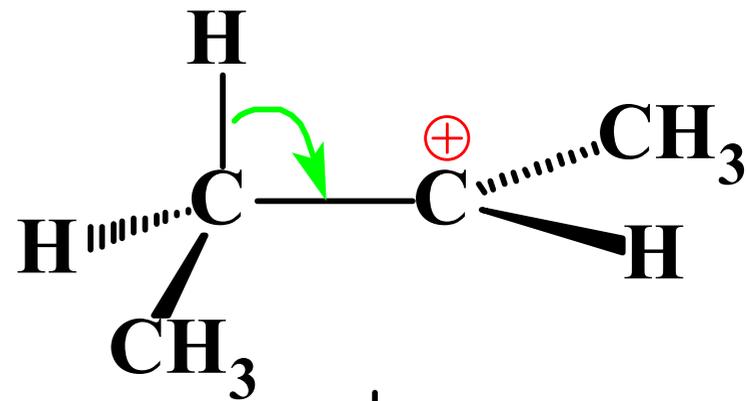
pas de stéréospécificité



étape lente

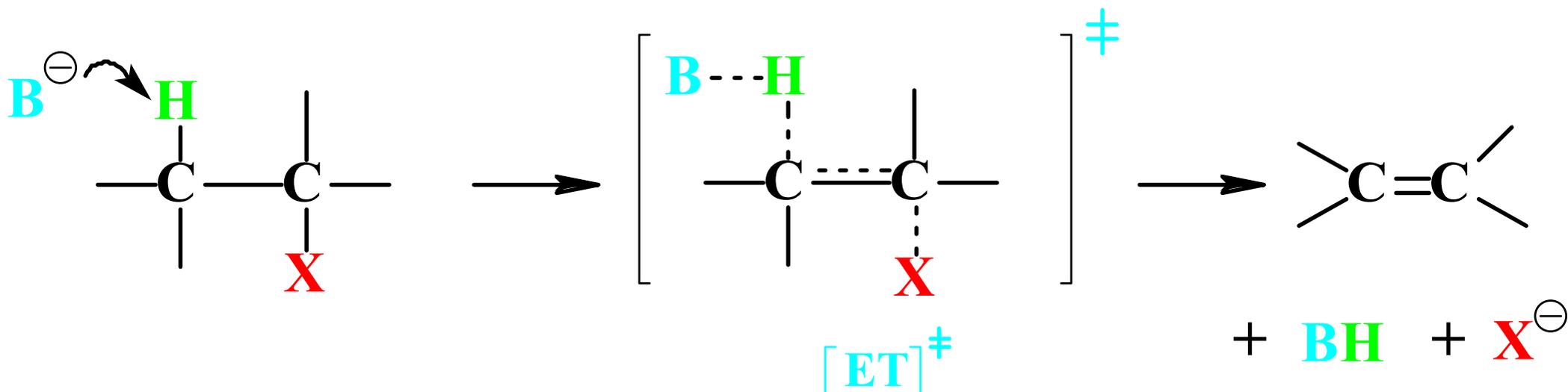


(cis) *Z*



(trans) *E*

E2 ÉLIMINATION BIMOLÉCULAIRE (ORDRE 2)



◆ 1 Étape

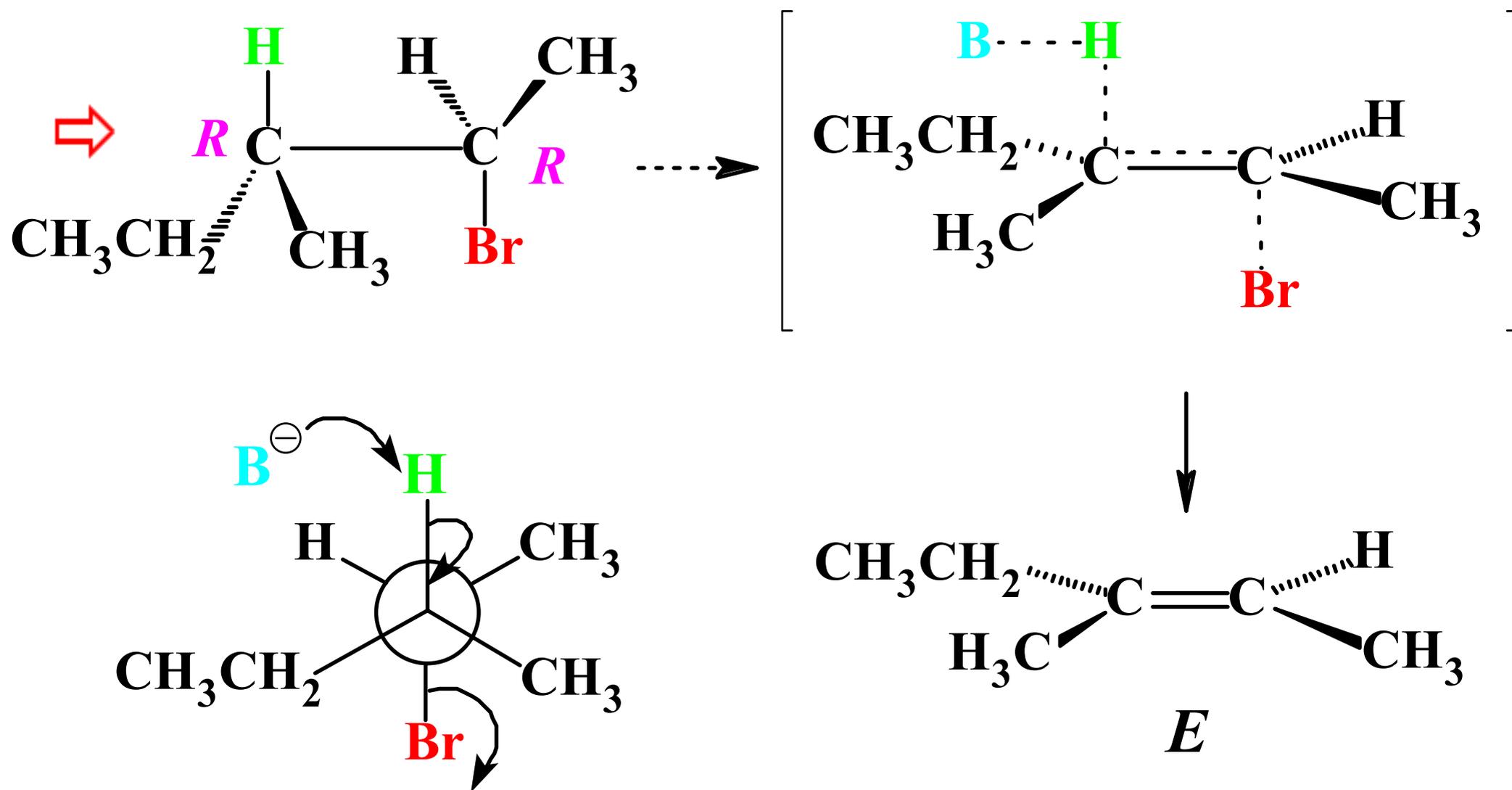
◆ $v = k [R-X] [B^-]$

◆ favorisé par :

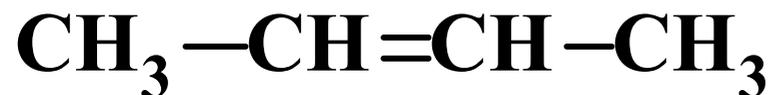
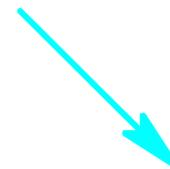
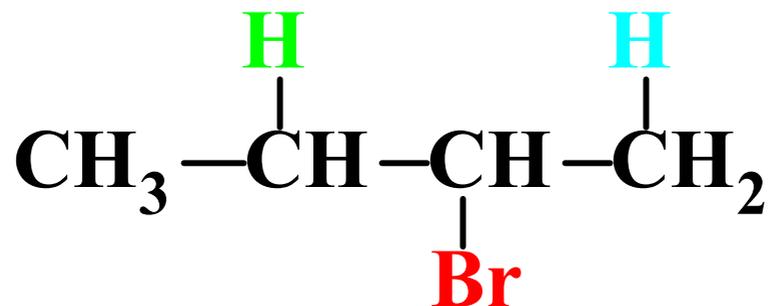
- ◆ les solvants aprotiques polaires
- ◆ les bases fortes

E2 STÉRÉOCHIMIE

stéréospécificité anti-élimination



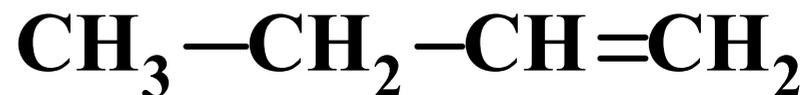
ÉLIMINATION - RÉGIOSÉLECTIVITÉ



but-2-ène

majoritaire

Règle de SAYTSEV

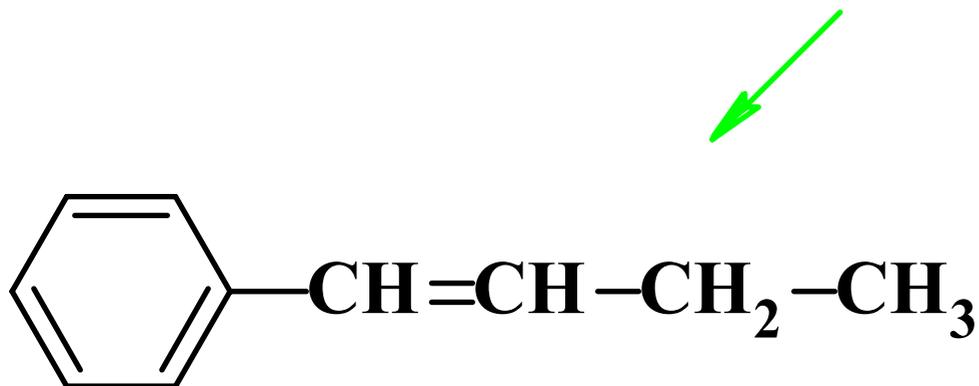
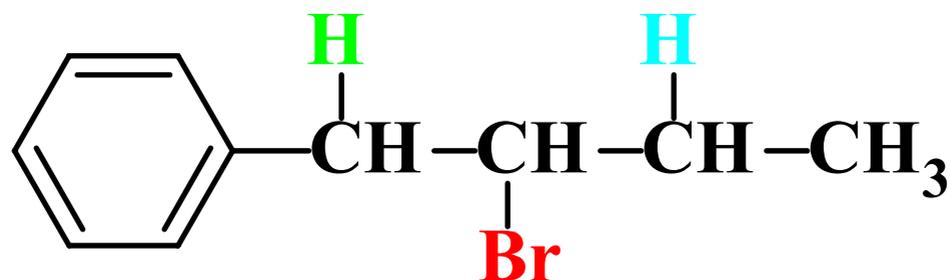


but-1-ène

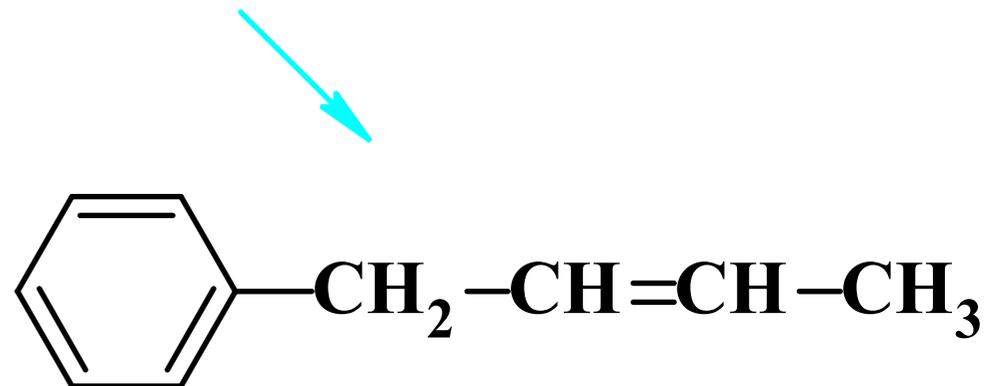
minoritaire

Règle de HOFMANN

ÉLIMINATION - RÉGIOSÉLECTIVITÉ

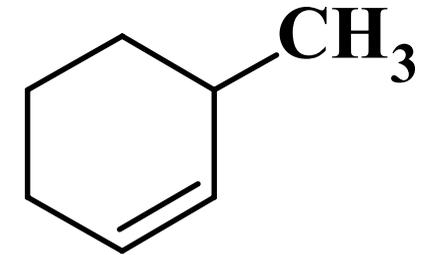
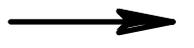
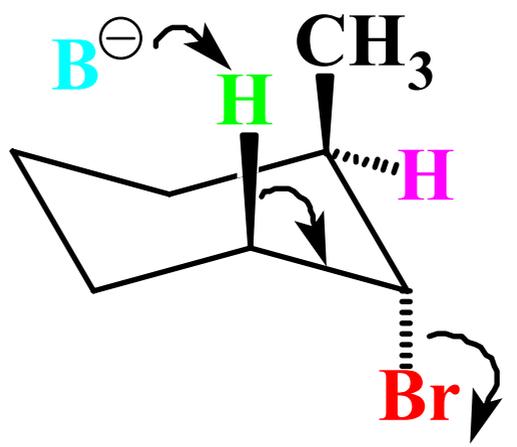
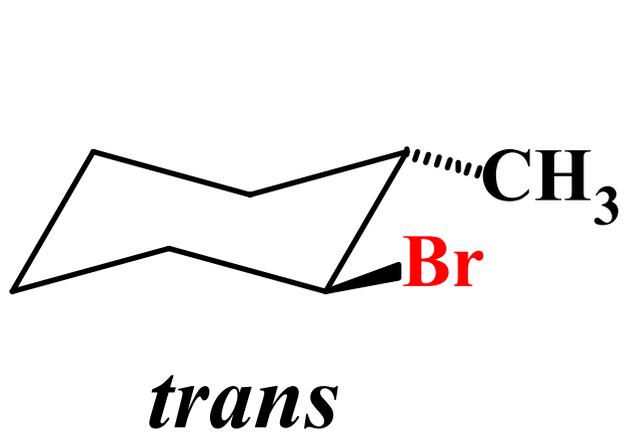
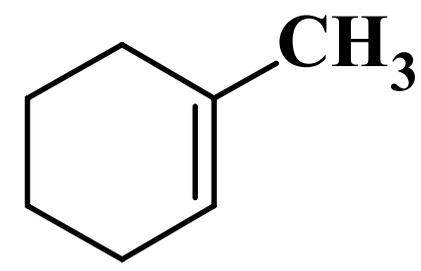
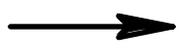
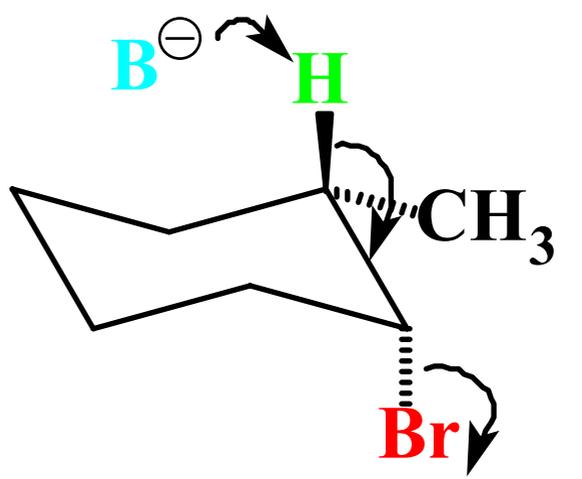
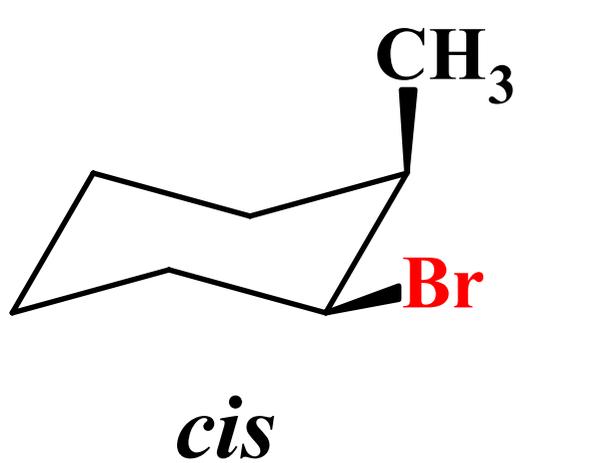
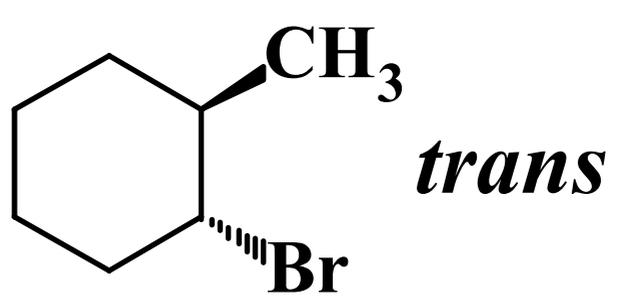
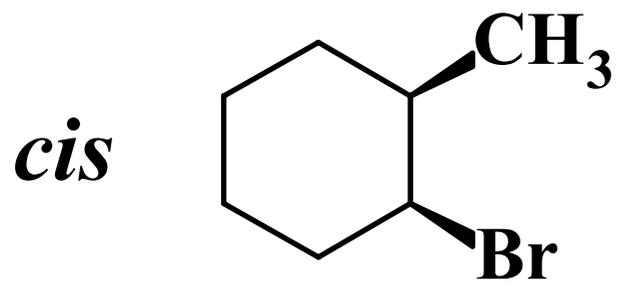


majoritaire



minoritaire

conjugaison = stabilisation



E1

E2

β -élimination

2 étapes

1 étape

$$v = k [RX]$$

$$v = k [RX] [Base]$$

**intermédiaire vrai
(carbocation)**

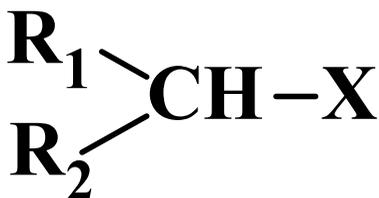
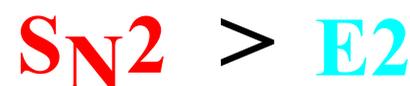
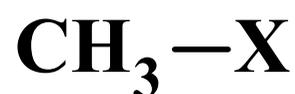
complexe activé

règle de SAYTSEV

pas de stéréospécificité

**stéréospécificité
anti-élimination**

SUBSTITUTION - ELIMINATION

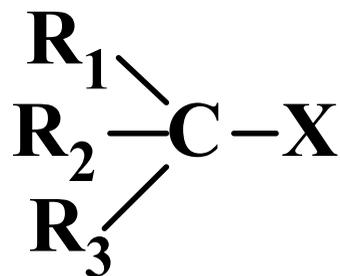


◆ solvant ionisant, base faible, Nu faible

$\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{E}1 \Rightarrow \text{S}_{\text{N}}1$ sauf si $\theta^\circ\text{C}$ ↗

◆ solvant peu ionisant, base forte, Nu fort

$\text{S}_{\text{N}}2$ et $\text{E}2 \Rightarrow \text{S}_{\text{N}}2$ sauf si $\theta^\circ\text{C}$ ↗

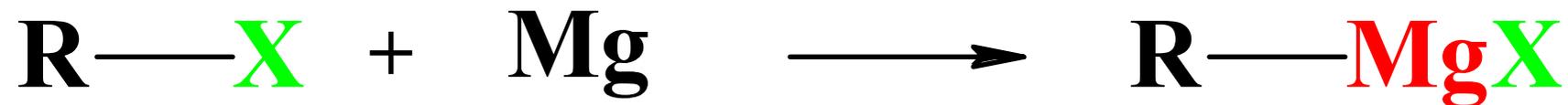


◆ solvant ionisant, base faible, Nu faible

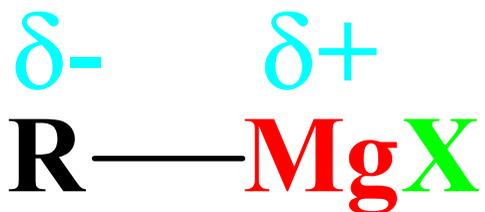
$\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{E}1 \Rightarrow \text{S}_{\text{N}}1$ sauf si $\theta^\circ\text{C}$ ↗

◆ solvant peu ionisant, base forte $\Rightarrow \text{E}2$

ORGANOMAGNÉSIENS (réactifs de GRIGNARD)



X = Cl, Br, I **R** = radical hydrocarboné



⇒ **BASE**

⇒ **RÉACTIF NUCLÉOPHILE**

❄ **SUBSTITUTION SUR C^{δ+} SATURÉ**

❄ **ADDITION SUR** $\text{>C}^{\delta+}=\text{O}$

ORGANOMAGNÉSIENS = BASE

