

## Chapitre 5

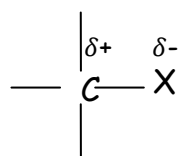
# Les halogénoalcanes

Un halogénoalcane (R-X) est un dérivé halogéné d'un hydrocarbure saturé où la liaison C-H est remplacée par C-X (X= F, Cl, Br, I).

### 5.1. Propriétés physiques

La taille de l'atome X est supérieure à celle de l'atome H et la polarisation de la liaison C-X est supérieure à celle de la liaison C-H.

L'électronégativité des halogènes varie :  $\chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} \gg \chi_I$  et la liaison C-X est polarisée ; ce qui a une influence sur les propriétés physiques des composés R-X.



#### 5.1.1. Températures d'ébullition :

Les températures d'ébullition des dérivés halogénés sont plus élevées que celles des alcanes correspondants. Ces points augmentent également avec la taille de X. Cependant, les composés fluorés, généralement plus volatils que les alcanes correspondants, font exception à cette règle.

#### 5.1.2. Nature de la liaison C-X :

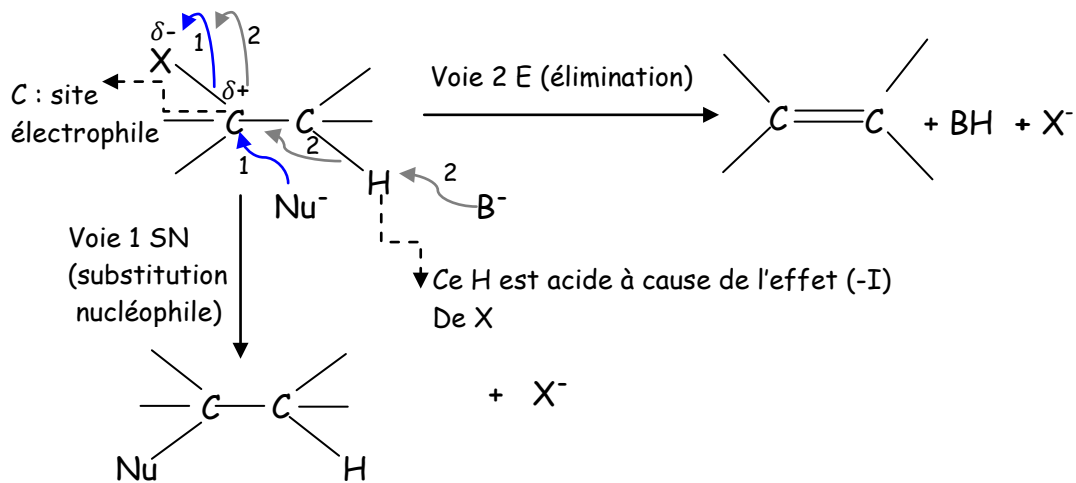
La liaison C-X ( $\sigma$ ) est formée par recouvrement axial entre une orbitale  $sp^3$  du carbone et une orbitale  $P_x$  de l'halogène.

R-X	$d_{C-X}$ (pm)	$E_{C-X}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>3</sub> F	139	460
CH <sub>3</sub> Cl	178	356
CH <sub>3</sub> Br	193	297
CH <sub>3</sub> I	214	238

La longueur de liaison augmente et son énergie diminue avec la taille de l'halogène.

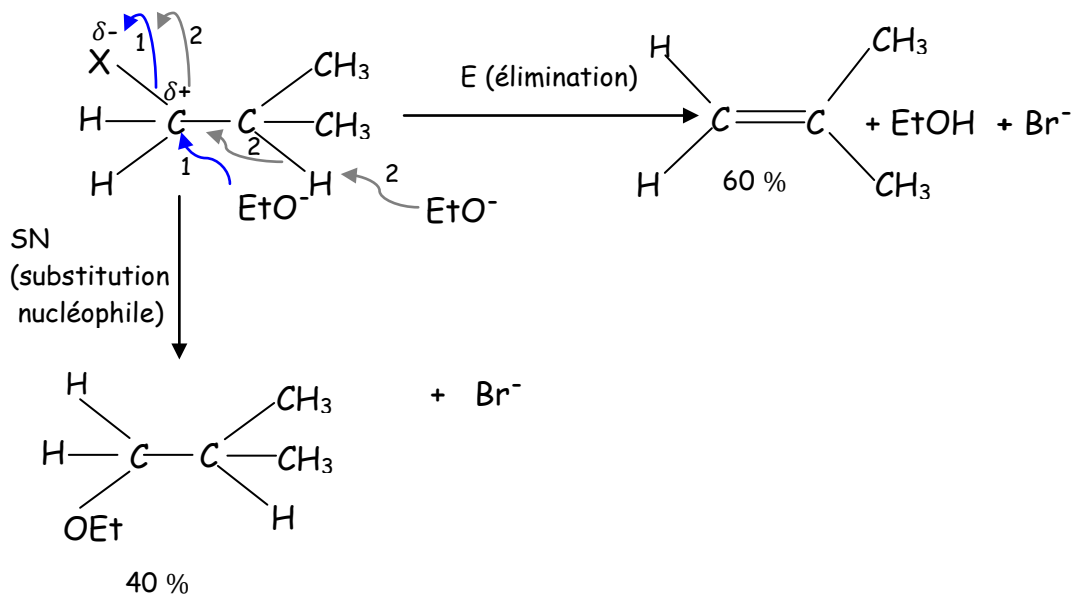
## 5.2. Propriétés chimiques

### 5.2.1. Electrophilie et acidité des halogénoalcanes



Quand le réactif utilisé est à la fois nucléophile et basique, les réactions de substitution nucléophile SN et d'élimination E entrent en compétition.

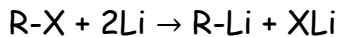
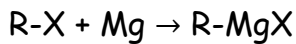
Exemple :



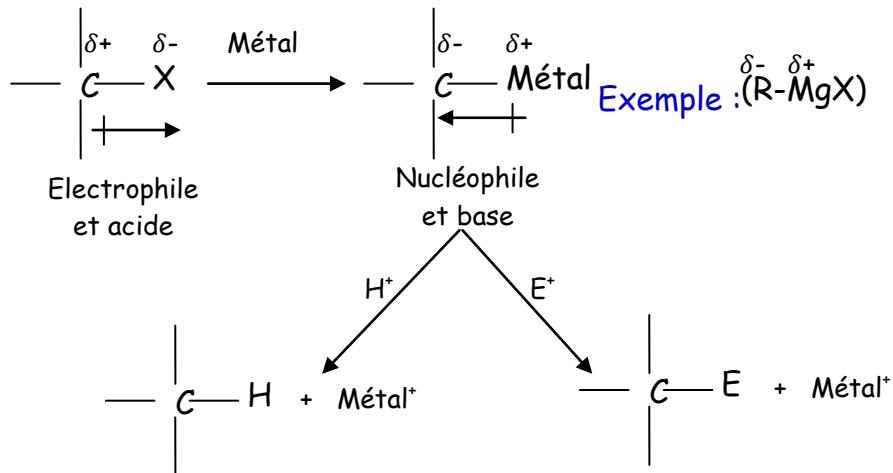
Différents paramètres peuvent privilégier l'une ou l'autre de ces réactions parmi lesquels, on cite :

- ✓ La force de la base/nucléophile et son encombrement stérique.
- ✓ La nature de l'halogénoalcane et en particulier celle de l'halogène.
- ✓ La température et le solvant de la réaction.

### 5.2.2. Inversion de polarisation

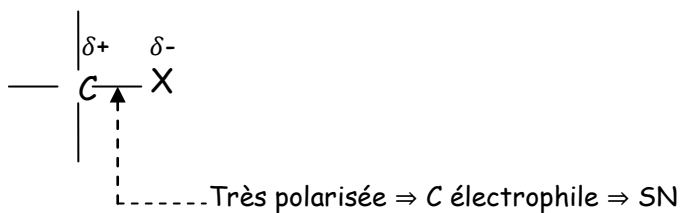


Le réactif organométallique possède alors une réactivité complémentaire de nucléophile et de base alors que l'halogénoalcane est un électrophile et un acide.



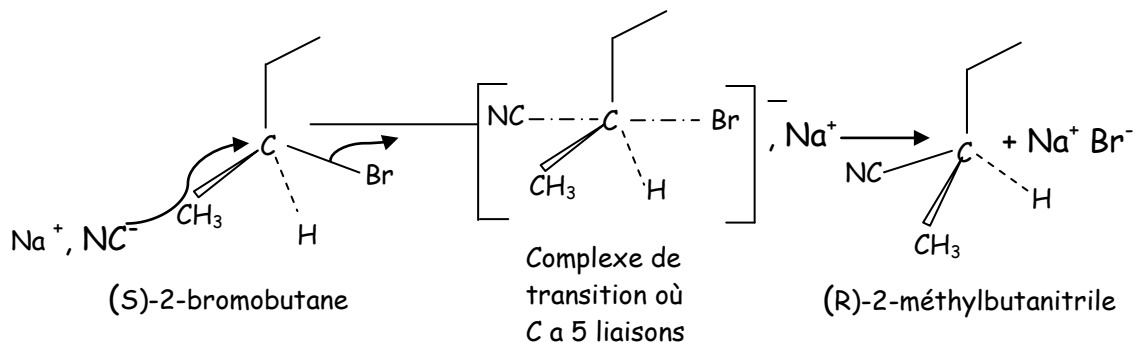
### 5.3. Réactivité

#### 5.3.1. La réaction de substitution nucléophile (SN)



On distingue 2 mécanismes ( $SN_1$  et  $SN_2$ ) qui diffèrent par la chronologie des 2 événements, la rupture de la liaison C-X et la formation de la liaison C-Nu.

**Substitution nucléophile d'ordre 2 ( $SN_2$ ):** les R-X primaires et secondaires réagissent dans des réactions de  $SN_2$ , au cours desquelles la rupture de la liaison C-X et la formation de la liaison C-Nu sont simultanées.



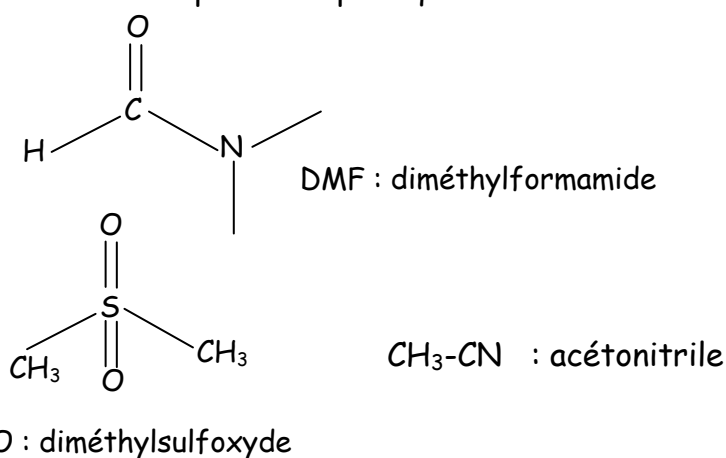
Les substitutions nucléophiles  $S_N2$  sont caractérisées par :

- ✓ Une cinétique bimoléculaire (en une seule étape)  $v = k[R-X] [Nu]$
- ✓ L'inversion de configuration de l'atome de carbone réactif car la nouvelle liaison C-Nu se forme à l'opposé de la liaison C-X qui se rompt (inversion de Walden).

Ces réactions sont facilités si :

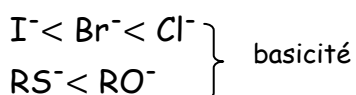
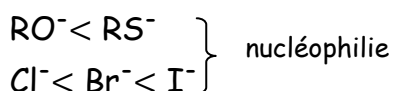
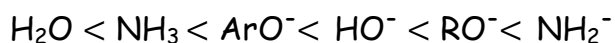
- ✓ L'atome de carbone porteur de l'halogène est peu encombré.
- ✓ L'halogénure est un bon nucléofuge donc un bon groupe partant ( $I > Br > Cl$ ).
- ✓ Dans les solvants polaires aprotiques

Exemples :



- ✓ Le nucléophile est puissant et peu basique. Les nucléophiles encombrés sont moins réactifs (exemple :  $MeO^-$  plus réactif que  $Me_3CO^-$ ).

Les nucléophilies et basicités croissent dans l'ordre :

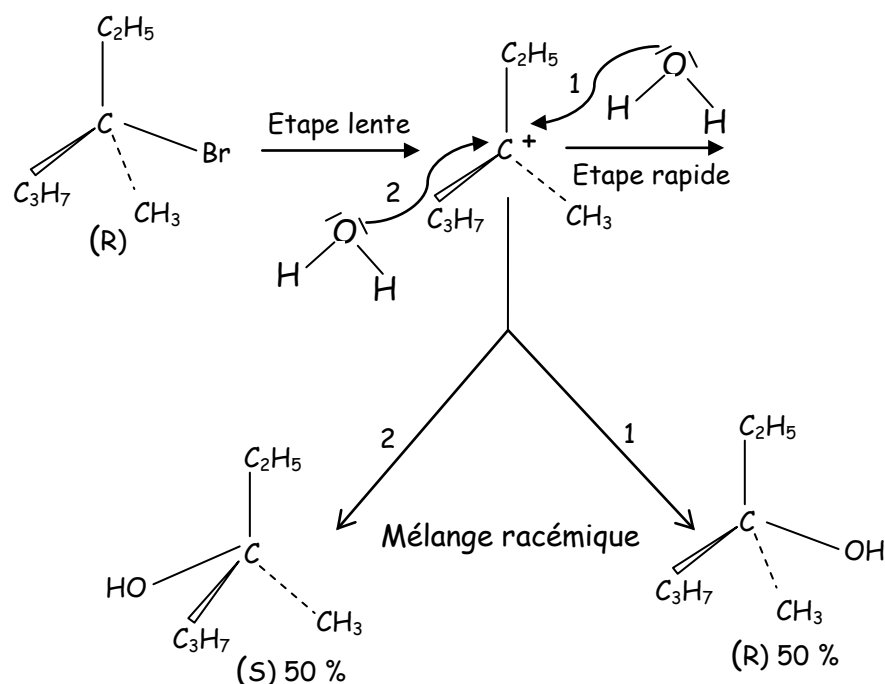


**Substitution nucléophile d'ordre 1 ( $S_N1$ ) :** Les R-X tertiaires et quelquefois les secondaires réagissent dans des réactions  $S_N1$  en 2 étapes.

**1<sup>ère</sup> étape :** rupture de la liaison C-X, étape lente. Elle est cinétiquement déterminante et conduit à la formation d'un carbocation intermédiaire.

**2<sup>ème</sup> étape :** formation de la liaison C-Nu (rapide).

Mécanisme:



Ces réactions sont facilitées si :

- ✓ Le carbocation intermédiaire est stabilisé par effet inductif et/ou mésomère donneur.
- ✓ L'halogénure est un bon nucléofuge ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ).
- ✓ La rupture de  $\text{C}-\text{X}$  induit une décompression stérique importante.
- ✓ Dans des solvants polaires protiques ( $\text{H}_2\text{O}$ , alcool).

Les substitutions nucléophiles  $S_N1$  sont caractérisées par :

- ✓ Une cinétique monomoléculaire (d'ordre 1),  $v = k[\text{R}-\text{X}]$  qui ne dépend que de l'halogénoalcane.
- ✓ La racémisation de l'atome de carbone réactif si le C est un centre de chiralité.

### 5.3.1. La réaction d'élimination (E)

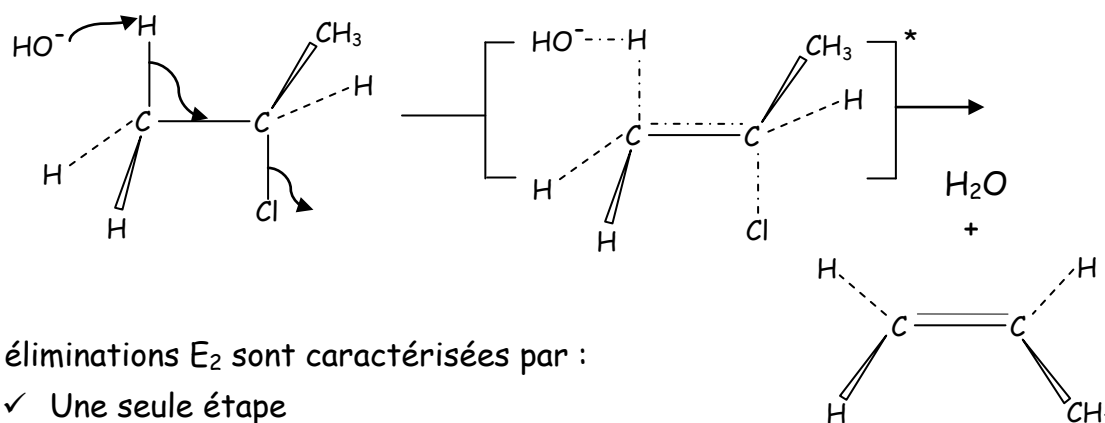
L'effet (-I) de X rend acide le proton situé sur le carbone voisin du carbone halogéné. Les R-X réagissent avec des bases, dans des réactions d'élimination, pour former des alcènes. Deux mécanismes principaux  $E_1$  et  $E_2$  sont observés.

Ceux-ci diffèrent par la chronologie des trois événements principaux :

- ✓ La rupture de la liaison  $\text{C}-\text{X}$
- ✓ La rupture de la liaison  $\text{C}-\text{H}$
- ✓ La formation de la liaison  $\text{C}=\text{C}$

**Élimination d'ordre 2 ( $E_2$ ) :** les R-X réagissent, en présence de bases, dans des réactions  $E_2$ . La rupture de la liaison C-X, la rupture de la liaison  $C\beta$ -H et la formation de la double liaison C=C sont simultanées. Ces réactions sont facilitées si :

- ✓ Une base forte est utilisée
- ✓ L'halogénoalcane est primaire ou secondaire
- ✓ L'halogénure est un bon nucléofuge ( $I > Br > Cl$ ).



Les éliminations  $E_2$  sont caractérisées par :

- ✓ Une seule étape
- ✓ Une cinétique bimoléculaire ( $v = k[R - X][\text{base}]$ )
- ✓ Un caractère anti-périplanaire de l'élimination et sa stéréospécificité ( $C\beta$ -H et C-X positionnées en anti).

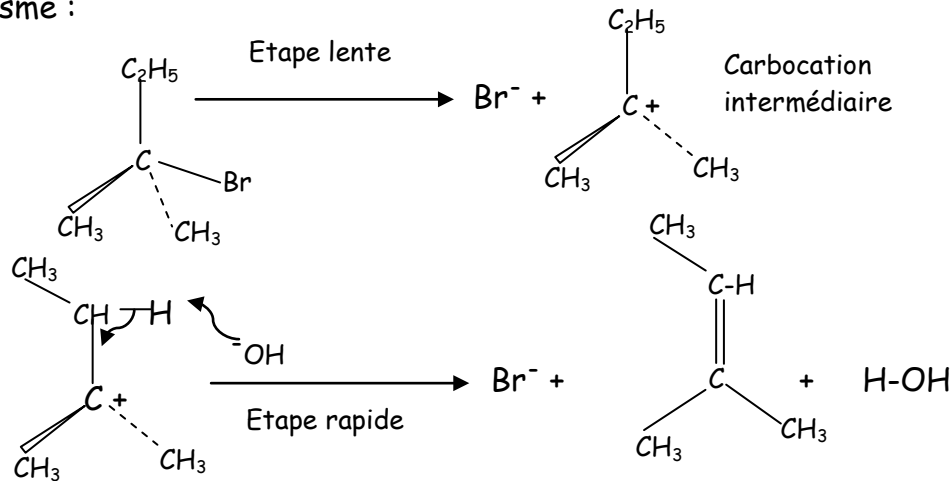
**Élimination d'ordre 1 ( $E_1$ ) :** Les R-X tertiaires réagissent, en présence de bases, dans des réactions  $E_1$ . La rupture de la liaison C-X a lieu dans une première étape, cinétiquement déterminante, conduisant à la formation d'un carbocation intermédiaire.

La rupture de la liaison C-X d'un côté et la rupture de la liaison  $C\beta$ -H et la formation de la double liaison C=C d'un autre côté ont lieu dans deux étapes distinctes.

Les éliminations  $E_1$  sont caractérisées par :

- ✓ Deux étapes élémentaires
- ✓ Une cinétique monomoléculaire (d'ordre 1),  $v = k[R - X]$  qui ne dépend que de l'halogénoalcane.
- ✓ La formation d'un carbocation intermédiaire stabilisé par effet inductif ou mésomère donneur.
- ✓ La formation privilégiée de l'alcène le plus substitué (règle de Zaitzev)

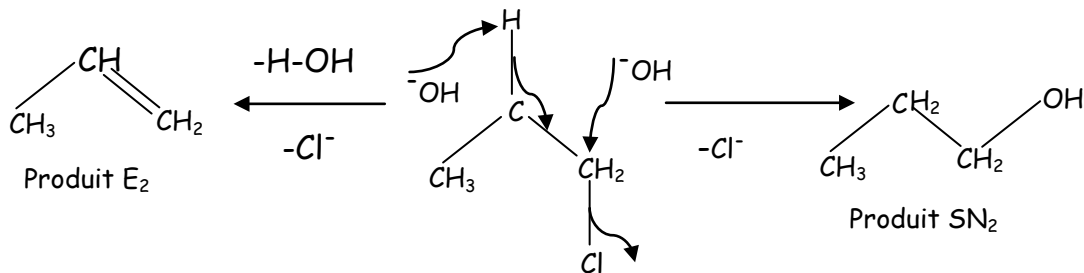
Mécanisme :



Ces réactions sont facilitées :

- ✓ Lorsque le carbocation intermédiaire est stabilisé (par effet inductif et/ou mésomère)
- ✓ Lorsque l'halogénure est un bon nucléofuge ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ).
- ✓ Dans les solvants polaires protiques ( $\text{H}_2\text{O}$ , alcool).

**Compétition SN/E :** De nombreux réactifs sont à la fois nucléophiles et basiques. L'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  en est un exemple classique. Une compétition entre les réactions SN et E existe donc lorsqu'il réagit avec les halogénoalcanes.

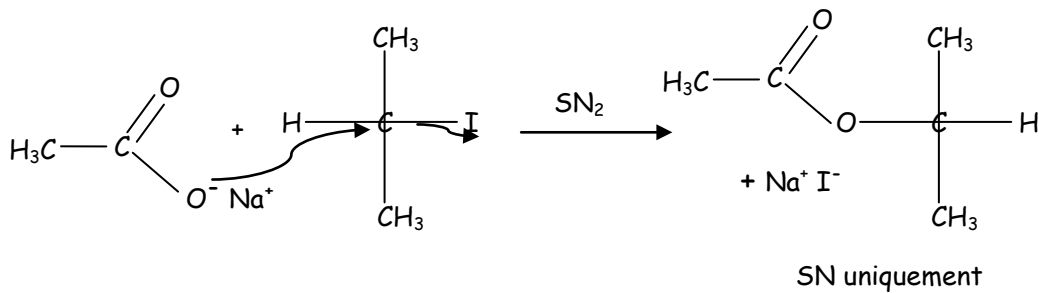


Un mélange de produits est ainsi souvent obtenu. Différents facteurs peuvent cependant influencer la formation d'un produit par rapport à un autre. On peut citer les principaux :

- ✓ La nature du réactif
- ✓ La nature du substrat
- ✓ Les conditions opératoires (température, solvant).

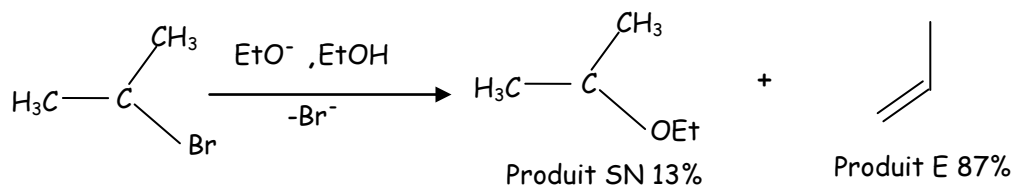
### 1. La nature du réactif

Les nucléophiles puissants et faiblement basiques conduisent préférentiellement à une réaction de substitution nucléophile.

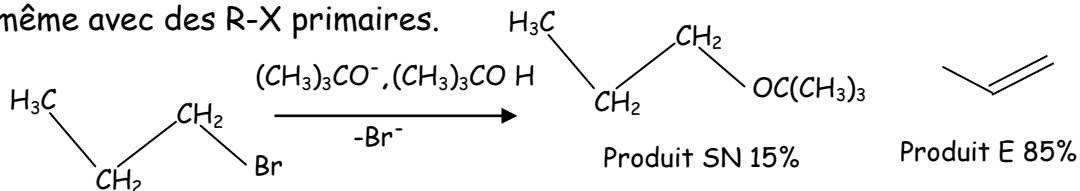


Quelques exemples de nucléophiles puissants et faiblement basiques :  
 $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $R-COO^-$ ,  $RS^-$ ,  $N_3^-$ ,  $NC^-$

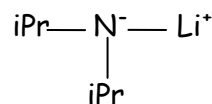
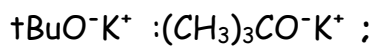
Les nucléophiles fortement basiques favorisent les réactions d'élimination de type  $E_2$ . Cette tendance est d'autant plus forte que l'encombrement stérique autour de l'atome de C portant X augmente.



Les nucléophiles basiques très encombrés favorisent aussi l'élimination  $E_2$ , même avec des R-X primaires.

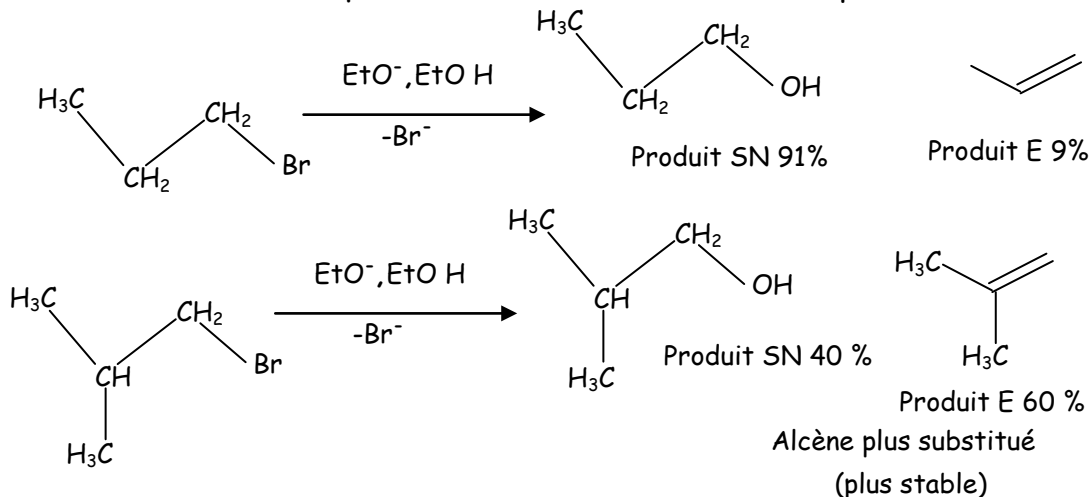


Exemples de bases fortes très encombrées :



## 2. La nature du substrat

La quantité de produit résultant de l'élimination augmente avec l'encombrement stérique autour de l'atome de carbone portant X.





### 3. En résumé

Pour déterminer comment un halogénoalcane réagira en présence d'un nucléophile ou d'une base, les trois facteurs suivants seront examinés dans un premier temps :

- Le nucléophile est-il basique ? quelle est la force de la base ?

Les bases fortes favorisent la réaction d'élimination  $E_2$  :  $HO^-$ ,  $RO^-$ ,  $H_2N^-$ ,  $R_2N^-$

Les bases faibles favorisent la réaction de substitution nucléophile  $SN$  :  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $PR_3$ ,  $X^-$ ,  $N_3^-$ ,  $NC^-$ ,  $RCO_2^-$

- Si le nucléophile est fortement basique, est-il stériquement encombré ?

Si oui, la réaction  $E_2$  sera favorisée même avec des halogénoalcanes primaires (formation d'alcènes peu substitués).

- Si le nucléophile est basique,  $R-X$  est-il encombré au niveau du  $C$  réactif ?

Plus l'halogénoalcane est encombré, plus la réaction d'élimination est favorisée.

D'autres facteurs tels que la température ou le solvant peuvent également avoir une influence sur le déroulement des réactions de  $SN/E$  (tableau suivant) :

R-X	Nu faible	Nu puissant faiblement basique	Nu basique peu encombré	Nu basique encombré
Primaire	Pas de réaction	$SN_2$	$SN_2$ (chaîne linéaire) $SN_2$ , $E_2$ (chaîne ramifiée)	$E_2$
Secondaire	$SN_1$ lente, $E_1$	$SN_2$	$E_2$	$E_2$
Tertiaire	$SN_1$ , $E_1$	$SN_1$ , $E_1$	$E_2$	$E_2$