

Les dérivés monohalogénés des alcanes : RX

I Synthèse

Les RX sont des intermédiaires de synthèse. Les dérivés chlorés sont fréquemment utilisés comme solvant.

Bilan

$RH + X_2 \longrightarrow RX + HX$. La synthèse est radicalaire.

Avec le difluor il y a destruction de RH selon : $RH + F_2 \longrightarrow C + "HF"$.

Pour obtenir RF, on part de RCl et on le traite par HF : $RCl + HF \longrightarrow RF + HCl$.

Avec le diode la réaction est déplacée dans le sens inverse (formation de RH et de I_2). Il ne faut jamais laisser un dérivé iodé en présence de proton et d'ion iodure.

Pour obtenir des dérivés iodés, on traite RBr ou RCl par NaI dans l'acétone. Comme NaBr et NaCl y sont insolubles, la réaction suivante est totalement déplacée : $RCl + I^- + Na^+ \longrightarrow RI + NaCl$

La chloration des alcanes est plus aisée que leur bromation. Ces deux réactions sont exothermiques. Elles suivent un mécanisme classique de réaction en chaîne (initiation, propagation et rupture).

Sélectivité et réactivité (la réactivité est une notion **cinétique**)

Le dichlore est plus réactif et moins sélectif que le dibrome. La chloration conduit toujours à un mélange d'isomères de position. La bromation ne se fait quasiment que sur le carbone qui donne le radical le plus stable (classe élevée ou conjugaison).

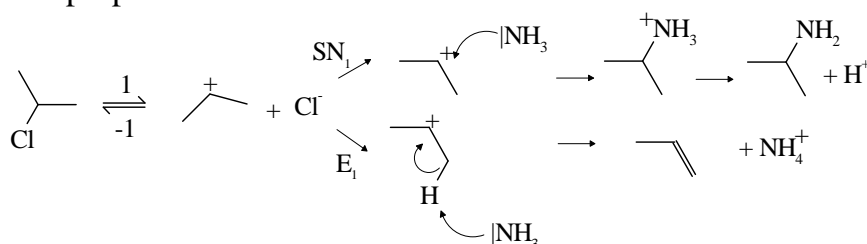
II Réactions des dérivés halogénés des alcanes

RF est inerte chimiquement (Cf. Téflon). En général, RI est plus réactif que RBr qui l'est davantage que RCl, car I^- est meilleur nucléofuge que Br^- et Br^- que Cl^- .

Mécanismes limites SN_1 , SN_2 , E_1 , E_2 .

Type 1

Exemple du 2-chloropropane avec l'ammoniac.



L'étape limitante est la formation du carbocation. On parle d'ECL (étape cinétiquement limitante). C'est une étape monomoléculaire. C'est de cette molécularité que vient l'indice 1. La SN_1 et la E_1 ne sont d'ordre 1 par rapport au RX, que si l'acte -1 est plus difficile **que l'acte 2 supposé non inversable**.

Exercice : retrouvez cette conclusion par un raisonnement basé sur l'approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS).

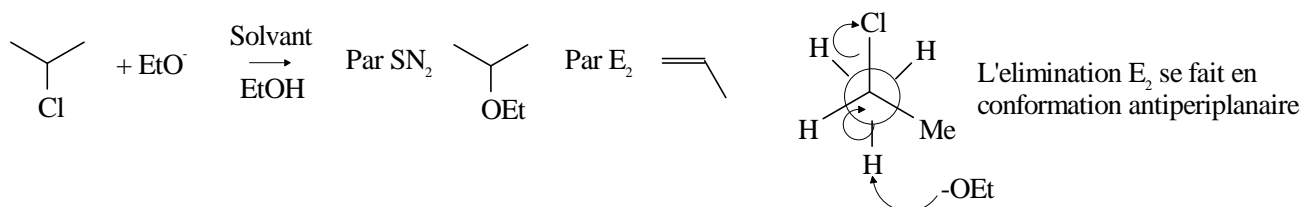
Conditions favorisantes pour le type I

Il faut un carbocation acceptable, un nucléofuge stabilisé (en général par liaison hydrogène) et un nucléophile pas trop fort (sinon, il fait du type II).

En général on utilise un solvant protique et un nucléophile à doublet libre (moins fort que ceux à doublet de charge). Mieux vaut H_2O que OH^- et NH_3 que NH_2^- .

Type II

Exemple du 2-chloropropane avec l'éthanolate de sodium dans l'éthanol.



Dans la SN_2 il y a une attaque dorsale du nucléophile. **Il y a inversion de Walden**. Dans la E_2 , l'attaque se fait en conformation antipériplanaire du nucléofuge et du proton. Si ceci est impossible, cela se fait en conformation antipériplanaire. Si c'est également impossible, il n'y a pas de E_2 .

L'acte unique des SN_2 et des E_2 est bimoléculaire. Ceci justifie l'indice 2.

Il est tout à fait possible d'obtenir une SN_2 d'ordre 1 en faisant dégénérer l'ordre par rapport à un des deux réactifs. **L'ordre est une notion expérimentale!**

La SN_2 et la E_2 peuvent avoir des conséquences stéréochimiques.

Conditions favorisantes pour le type II

Il faut un nucléophile fort, et, si besoin, un solvant aprotique dipolaire, mais on fait de très bonne SN_2 et E_2 avec de la soude aqueuse sur un substrat secondaire.

La SN_2 est sensible à l'encombrement stérique du RX (la classe III ne peut pas convenir). La E_2 , de par son travail en périphérie, est quasiment insensible à l'encombrement du carbone.

Règle de Zaystev

Entre deux alcènes isomères, le plus stable est celui qui possède l'enthalpie libre de formation la plus faible. En d'autres termes, l'alcène A est plus stable que le B si le $\Delta_r G^\circ$ de l'équilibre $A \rightleftharpoons B$ est positif. C'est une notion thermodynamique.

Entre isomères, l'alcène terminal est moins stable que le central, et en général, l'alcène le plus stable est le plus substitué. On préfère également deux H en trans à deux H en cis (Pb stérique).

rappel sur les Rx

La règle de Zaitsev dit que l'élimination donne majoritairement l'alcène le plus stable. Ceci se vérifie pour la E₁ comme pour la E₂. Il y a des exceptions si l'on utilise des bases très fortes (Cf Exo 5 série 13).

La règle de Zaitsev est une préférence, mais en cas de conjugaison (surprime à la stabilité), seuls les alcènes les plus substitués sont obtenus. Par exemple l'élimination sur le 2-chloro-1-phénylpropane, donne 2/3 de E 1-phénylprop-1-ène 1/3 de Z (H en cis ou en trans) et quasiment pas de 1-phénylprop-2-ène.

Orientation 1/2

Cela dépend du nucléophile, du solvant et du substrat.

Pour favoriser un type I, il faut un nucléophile faible, un substrat encombré et un solvant protique. Pour favoriser un type II, il faut un nucléophile puissant, un solvant aprotique dipolaire et un substrat peu encombré pour la S_N2, quelconque pour la E₂.

Orientation S_N/E

En général, quand la température augmente, on favorise l'élimination (contrôle thermodynamique)

Quelques trucs

Cl⁻, Br⁻ et I⁻ ne donnent jamais d'élimination car ce sont des bases très faibles. NaI dans l'acétone (solvant aprotique dipolaire) est un réactif de choix pour la S_N2.

L'ion cyanure (⁻CN) préfère l'élimination à la S_N.

L'ion 2-méthylpropan-2-olate (tertiobutylate, tBuO⁻) est très encombré: il préfère l'élimination à la S_N.

La potasse alcoolique au reflux (ébullition) donne de la E₂. La soude aqueuse donne de la S_N à température ambiante.

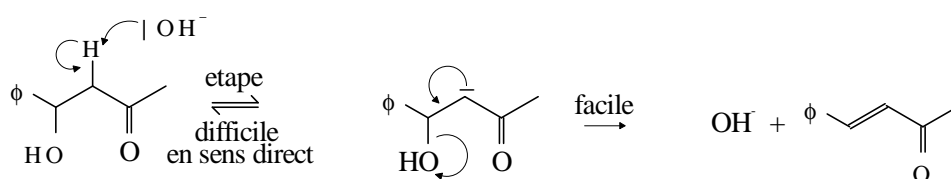
Autres mécanismes limites

La E₁CB

On lui donne l'indice 1 car elle ressemble à la E₁. On passe par un carbanion, qui doit être stabilisé par mésomérie. **L'ECL est bimoléculaire**. La loi de vitesse est en générale de la forme :

$$v = k (\text{Réactif}) (\text{Base}).$$

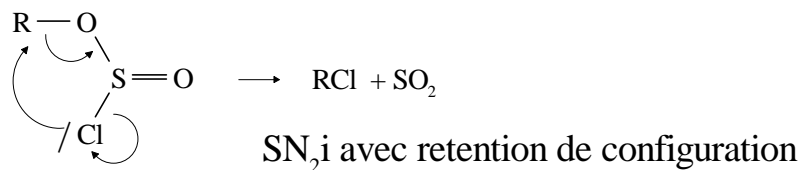
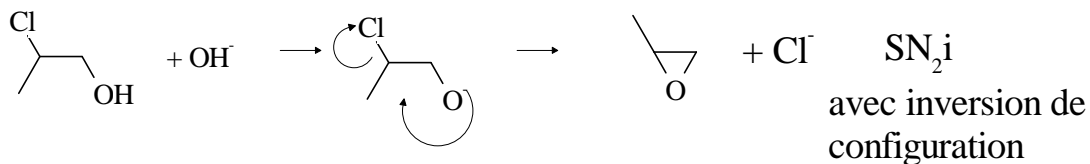
Exemple :



La SN₂i

C'est une SN₂ intramoléculaire. Elle se fait si possible avec attaque dorsale (inversion de configuration), mais dans certains cas, l'attaque ne peut se faire que frontalement : il y a rétention de configuration.

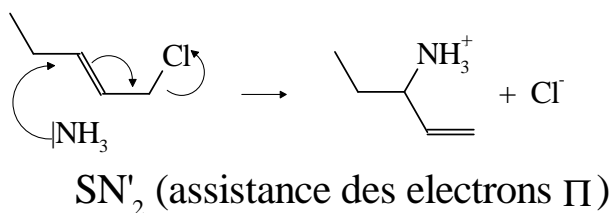
Exemples :



La SN'₂

C'est une SN₂ avec assistance d'une liaison π.

Exemple :



Il y a aussi parfois **assistance par le groupe voisin** (souvent un phényl): cela commence par une SN₂i et cela se termine par une SN₂. Exemple :

