

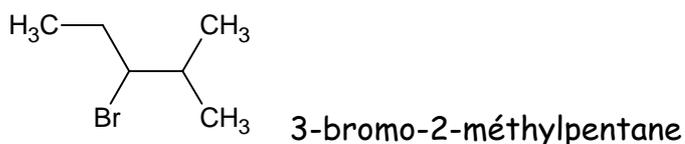
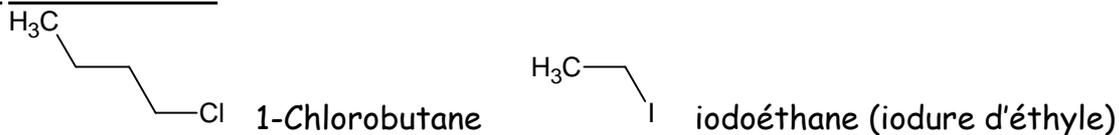
# LES DERIVES MONOHALOGENES

## 1. Structure et nomenclature

### 1.1 Structure

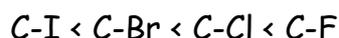
Tous les dérivés monohalogénés possèdent la liaison C-X. On les représente les par l'écriture R-X où R est un groupement alkyle et X un halogène (Cl, Br, I, (F))

### 1.2 Nomenclature



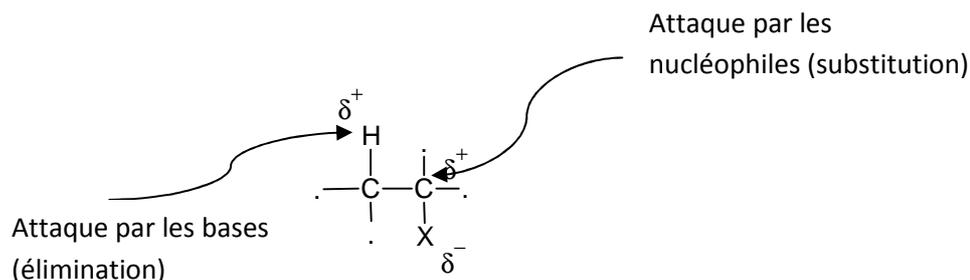
## 2. Réactivité

La liaison C-X est très polarisée et la polarité augmente avec l'électronégativité.



Cette polarisation entraîne :

- Des réactions de substitutions nucléophiles (l'atome électrophile C peut être attaqué par des nucléophiles)
- Des réactions d'éliminations (mobilité de l'atome d'hydrogène)



### 3. Substitutions nucléophiles

#### 3.1 Généralités.

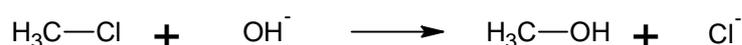
Il s'agit de la substitution de l'atome d'halogène par un atome ou un groupe d'atomes. Le réactif est un nucléophile qui peut être soit un anion soit une molécule possédant un doublet libre.

a) Le nucléophile est un anion :



Exemple :

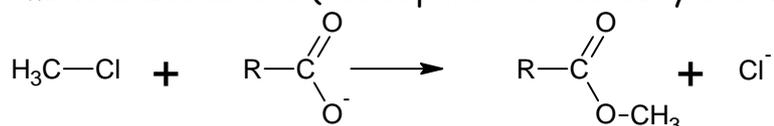
- Formation des alcools (nucléophile : ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ )



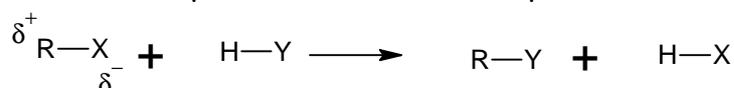
- Formation des amines primaires (nucléophile : ion amidure  $\text{NH}_2^-$ )



- Formations des esters (nucléophile : ion carboxylate  $\text{RCOO}^-$ )

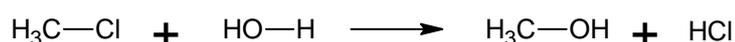


b) Le nucléophile est une molécule possédant un doublet libre :



Exemple :

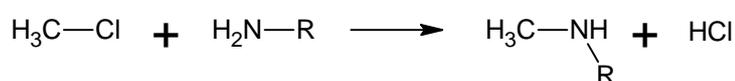
- Formation des alcools (nucléophile : eau  $\text{H}_2\text{O}$ )



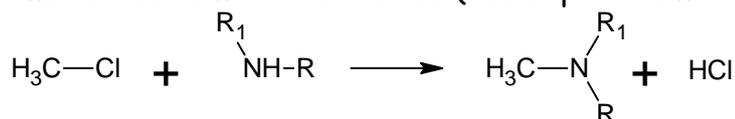
- Formations des amines primaires (nucléophile : ammoniac  $\text{NH}_3$ )



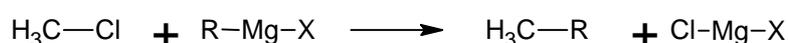
- Formation des amines secondaires (nucléophile : amine primaire  $\text{RNH}_2$ )



- Formation des amines tertiaires (nucléophile: amine secondaire  $\text{RNHR}_1$ )



- Formation des alcanes (nucléophile : organomagnésien  $\text{RMgX}$ )



### 3.2 Mécanismes

#### a) Généralités

Deux mécanismes sont possibles pour les réactions de substitutions nucléophiles :

- SN1, signifie substitution nucléophile monomoléculaire. En effet, la première étape de cette réaction ne met en jeu qu'une seule molécule.
- SN2, signifie substitution nucléophile bimoléculaire. Elle a lieu en une seule étape et met en jeu deux molécules. Cette première étape (rupture de la liaison C-X) nécessite, cependant, l'action du solvant ou d'un catalyseur.

#### b) Influence des divers paramètres de la réaction

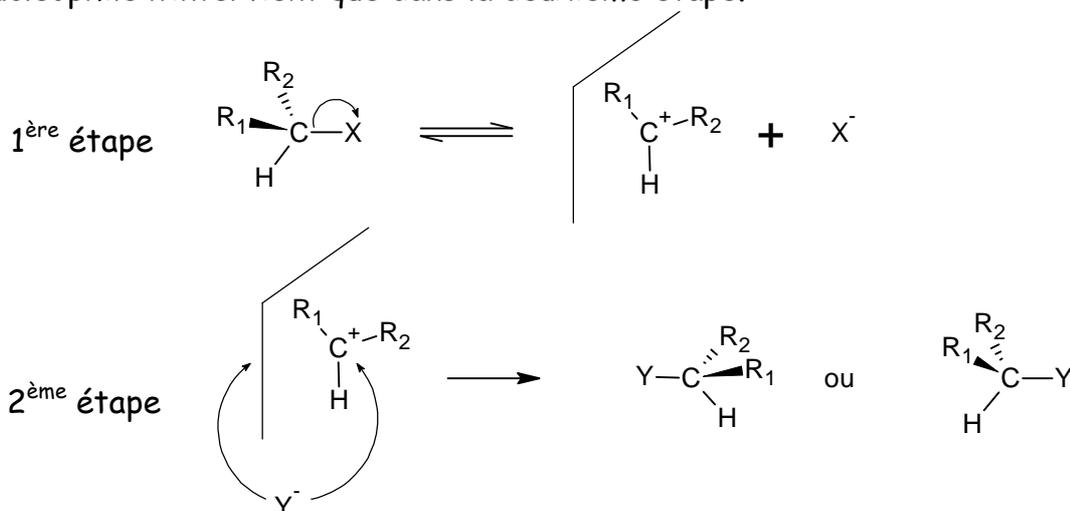
La nature du radical alkyle R, du nucléophile et du solvant influence l'un des deux mécanismes.

Type de réaction	Influence de R (facteur déterminant)	Influence du nucléophile (facteur facilitant)	Influence du solvant (facteur facilitant)
SN1	Dérivés halogénés tertiaires $R_1R_2R_3CX$	Nucléophile faible molécules $H_2O$ , $ROH$ , $NH_3$ , $RNH_2$	solvants polaires et protiques (eau, méthanol) (possédant un H mobile)
SN2	Dérivés halogénés primaires $CH_3X$	Nucléophile puissant ions $OH^-$ , $NH_2^-$	solvants peu polaires ou apolaires et aprotiques (acétone)

Remarque : Les dérivés halogénés secondaires  $R_1R_2CHX$  obéissent soit à des mécanismes SN1 ou SN2. C'est le choix du solvant qui détermine la nature de la réaction.

#### c) Substitution nucléophile monomoléculaire SN1

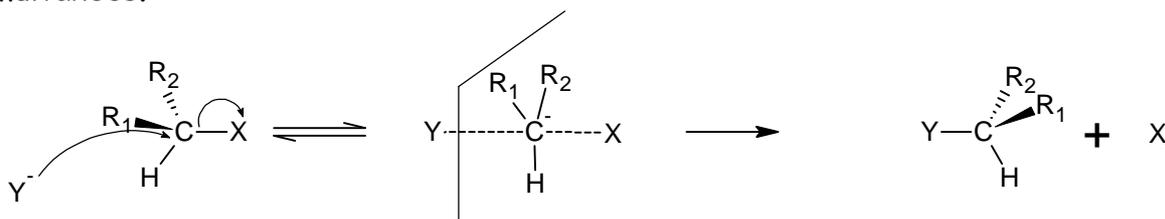
Cette réaction a lieu en deux étapes, il s'agit donc d'une réaction complexe, le nucléophile n'intervient que dans la deuxième étape.



Lors de la deuxième étape, l'attaque du nucléophile  $Y^-$  peut se faire de part et d'autre du carbocation plan et est donc équiprobable. Donc si le carbone est asymétrique, on obtient autant de configuration S que de configuration R. C'est un mélange racémique.

#### d) Substitution nucléophile bimoléculaire SN2

Il s'agit du deuxième mécanisme possible pour les substitutions nucléophiles. SN2 signifie, substitution nucléophile bimoléculaire. Elle a lieu en une seule étape et met en jeu deux molécules. La rupture de liaison C-X et la création de liaison C-Y sont simultanées.

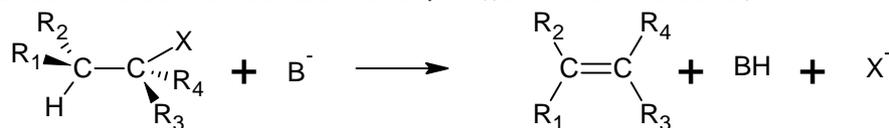


Etat de transition

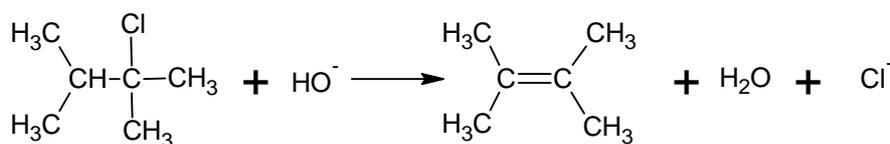
Au cours de cette réaction, il y a inversion de la configuration du carbone si celui-ci était asymétrique. C'est l'inversion de Walden (« retournement du parapluie »).

#### 4. Les éliminations

Lorsqu'un dérivé halogéné possède au moins un atome d'hydrogène sur le carbone adjacent à celui porteur de l'halogène, l'action d'une base provoque sa déshydrohalogénéation. Il se forme une double liaison et conduit à la formation d'un alcène.



Exemple :



La double liaison se forme suivant la règle de Zaitsev, avec le carbone le plus substitué. (L'hydrogène s'élimine du carbone le moins hydrogéné, on enlève l'hydrogène du carbone où il y en a le moins). Cette réaction est employée pour la synthèse des alcènes.

Elle peut avoir lieu suivant deux mécanismes, E1 (élimination monomoléculaire) ou E2 (élimination bimoléculaire), qui ne sont pas étudiés ici.

#### 5. Compétition élimination - substitution

Les bases étant toujours des nucléophiles, il y a toujours pour elles compétition entre l'élimination et la substitution. En pratique, on obtient des mélanges avec éventuellement un produit prédominant.

Type de réaction	Influence de R (facteur favorisant)	Influence du nucléophile (facteur favorisant)	Influence de la température (facteur favorisant)
E	Dérivés halogénés tertiaires $R_1R_2R_3CX$	Bases fortes et faiblement nucléophiles comme $OH^-$ et $RO^-$	Température élevée
SN	Dérivés halogénés primaires $CH_3X$	Nucléophile faiblement basique comme $I^-$	Température usuelle