

Chimie organique
(tronc commun)

Chapitre 5

Réactions de substitution nucléophile (1^{ère} partie)

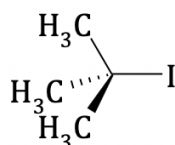
I - Propriétés principales des halogénoalcanes, alcools et éthers

I.1 Classe et nomenclature

Classe et nomenclature introduits sur document 26

La **classe** d'un monohalogénoalcane est définie de la manière suivante :

- si le carbone portant l'halogène est lié à trois autres carbones, on le qualifie de tertiaire :

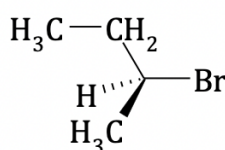


2-iodo-2-méthylpropane

ou

iodure de tertiobutyle

- s'il y a deux carbones, il est dit secondaire :

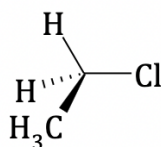


(S)-2-bromobutane

ou

bromure de (S)-*sec*-butyle

- avec un seul carbone (bout de chaîne), il est primaire :



chloroéthane

ou

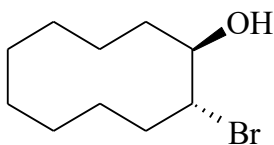
chlorure d'éthyle

- enfin, les composés $\text{CH}_3 - \text{X}$ sont dits sans classe.

Alcools : portent le groupe hydroxyle OH

Définition de la classe identique à celle des halogénoalcanes.

Nomenclature = suffixe ol

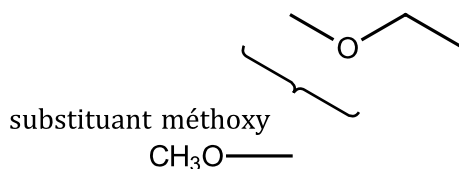


Nommer cette molécule :

Éthers-oxydes ROR' (plus couramment, « éthers »)

RO = substituant alkoxy de la chaîne principale R'

Exemple **méthoxyéthane** ou **éther d'éthyle et de méthyle**

**I.2 Origines et utilisations**

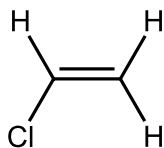
- Il faut tout d'abord savoir que les halogénoalcanes sont des composés **rare**s à **l'état naturel**. Ils sont parfois synthétisés par certaines bactéries, comme CH_3Cl dans les fonds marins, mais cela reste anecdotique. Ce sont en général plutôt des composés toxiques pour les organismes vivants et **souvent cancérigènes**.

D'un point de vue environnemental, beaucoup d'entre eux sont suspectés d'intervenir dans la destruction de la couche d'ozone.

Ils ont en revanche un **très grand intérêt industriel**.

Les **dérivés chlorés** sont les plus répandus.

L'un des plus gros tonnages est celui du chlorure de vinyle (chloroéthène), car il s'agit du monomère permettant la synthèse du polychlorure de vinyle (**PVC**).

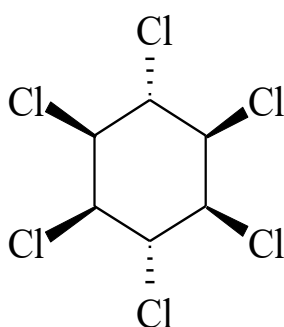


Le chlorure de vinyle

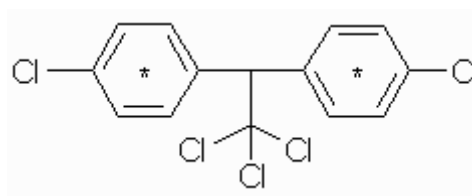
Les dérivés chlorés sont également utilisés comme **solvants** (les trois principaux : dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, trois liquides, les deux derniers étant très cancérigènes), comme **pesticides** et interviennent dans de nombreuses réactions organiques, en raison de leur réactivité très intéressante.

NB : ce sont des **solvants aprotiques, apolaires ou moyennement polaires**, donc bon solvants des molécules hydrophobes, apolaires, dihalogènes...

Remarque : leur utilisation en tant qu'insecticides (DDT, lindane interdits) est en forte diminution en raison de leur forte nocivité pour l'environnement (toxicité pour l'homme, accumulation dans les graisses, demi-vie très longue, nocivité pour la couche d'ozone).



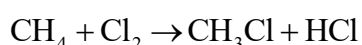
Lindane



DDT

La réaction de **synthèse industrielle** est majoritairement la réaction de chloration des hydrocarbures par le dichlore (ou plutôt des **variantes catalytiques**). Les réactifs sont en effet très bon marché et les rendements sont bons.

Exemple : **chloration du méthane**



- Les dérivés bromés peuvent également être synthétisés ainsi, mais le dibrome est liquide et le procédé plus coûteux. On utilise plutôt l'action de HBr sur les alcools (synthèse du bromure de méthyle à partir du méthanol par exemple). Le diiode ne réagit pas par voie radicalaire avec les alcanes ; on obtient les dérivés iodés l'addition de HI aux alcènes, la réaction de HI avec les alcools tertiaires ou plus simplement par substitution nucléophile à partir d'un autre dérivé halogéné.

Par conséquent, les dérivés bromés et iodés sont plus coûteux que les chlorés et ils sont un peu moins utilisés, du moins à grande échelle.

Exemple d'application du bromure de méthyle : insecticide gazeux, très utilisé pour les enfumages. Toxique (interaction avec les protéines des plantes à protéger) et très suspecté de détruire la couche d'ozone, gaz à effet de serre puissant, il est

censé être interdit depuis 2005 par le protocole de Montréal... mais certains pays ont encore des dérogations en 2020 !

Par contre, au laboratoire, la réactivité des dérivés bromés ou iodés peut être plus intéressante que celle des chlorés.

- Dérivés fluorés : la réaction en chaîne avec les alcanes étant très violente, on les synthétise plutôt par d'autres voies, comme l'addition de HF sur les alcènes. Cependant, leur intérêt est plus limité car ils sont très inertes.

On peut mettre à profit cette inertie. Les composés perfluorés (du type C_nF_{2n+2} , **Téflon**) sont utilisés comme revêtement dans l'industrie aéronautique et spatiale... et dans les poêles à frire, car ils sont très inertes et résistent à de très hautes températures.

Alcools : fonction extrêmement fréquente dans les molécules naturelles !

Voir document 28 :

Utilisation développée en tant que **solvant** car hydrophile et hydrophobe (amphiphile). Solvant **protique**, de polarité comparable à l'eau, avec en plus une partie hydrophobe.

Ajouter l'éthanol « bio » obtenu par fermentation alcoolique.

Origine betterave, blé... beaucoup plus cher... le **bioéthanol**... sujet d'avenir ?..

Éthers : solvants aprotiques, hydrophobes, très inflammables, très volatils, utilisés par exemple en synthèse magnésienne !

1.3 Propriétés de la liaison C-X et de la liaison C-O

a) Énergie et longueur de la liaison carbone-halogène

Observer le tableau 1 du document 27.

La liaison C-X s'allonge de F à I (O et F similaires) Ceci est dû à la taille relative des différents atomes qui croît du fluor à l'iode.

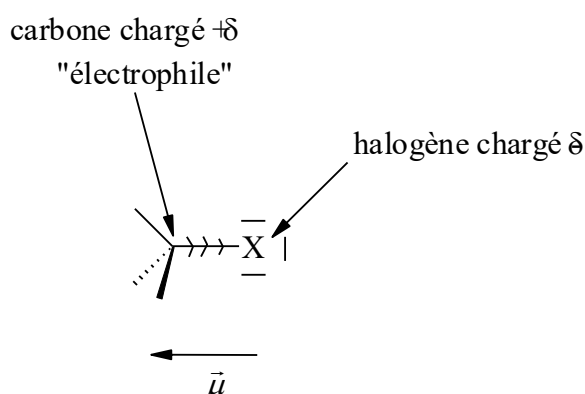
En parallèle, l'énergie de liaison diminue. Lorsque l'halogène devient gros par rapport au carbone, la liaison covalente est moins forte. *Ceci s'interprète par la théorie des orbitales moléculaires : la liaison covalente est plus forte, plus efficace, lorsqu'elle est obtenue par recouvrement de deux orbitales atomiques de taille et d'énergie voisines.*

b) Polarité de la liaison carbone-halogène

On donne les électronégativités selon Pauling des différents halogènes et du carbone :

C	2,55
F	3,98
Cl	3,16
Br	2,96
I	2,66

Conséquence : la liaison carbone-halogène est polarisée :



On dit que l'halogène exerce un **effet inductif attracteur** sur le carbone auquel il est lié.

Celui-ci est donc polarisé positivement, et pourra donc subir l'attaque de réactifs riches en électrons, c'est pourquoi on le qualifie d'**électrophile**.

Étant donné la décroissance de l'électronégativité du fluor à l'iode, la charge partielle δ est de moins en moins importante de F à I. Cependant, comme la liaison s'allonge, le moment dipolaire $\vec{\mu}$ reste pratiquement le même quel que soit l'halogénoalcane (rappel : $\mu = \delta \times l$), ce qui signifie qu'ils *présentent tous à peu près la même polarité* vis à vis d'un réactif extérieur en approche.

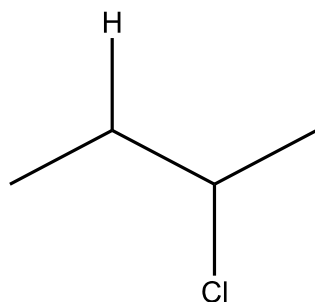
Propriétés des liaisons CO et OH

Géométrie : VSEPR

Angles : 105 à 109° pour les alcools ; 111,7° pour l'éther de diméthyle

Moment dipolaire de l'ordre de 1,5 D comparable à l'eau ou aux RX

Remarquons enfin que le caractère inductif attracteur se ressent le long des liaisons. Cela confère à l'hydrogène *en bêta*, notamment, un caractère légèrement acide

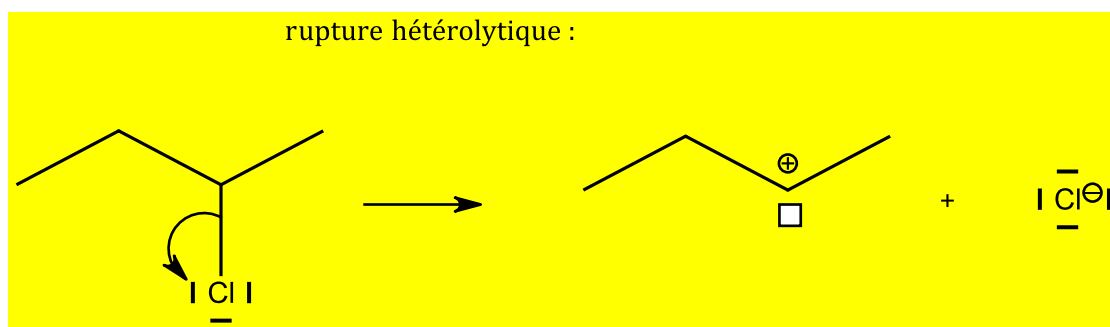


c) Polarisabilité de la liaison CX

Étude du tableau, évolution. À lier à la faiblesse de la liaison, la grosse taille de l'halogène.

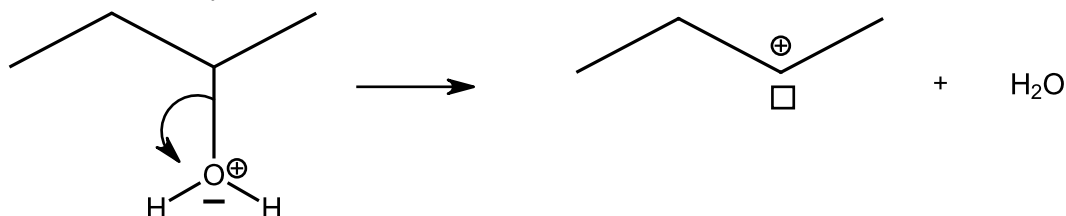
Comparer la période 2 : liaisons très fortes INERTES (fluorométhane, méthanol, méthanimine)

... aux halogènes à partir du chlore (chloro- bromo- et iodométhane) : liaisons plus faibles, POLARISÉES, POLARISABLES... et écrire la rupture hétérolytique. Évolution de la facilité de cette rupture quand on descend dans la colonne.



Attention : marche avec Br ou I... mais pas avec OH, NH₂ (et encore moins avec H ou un groupe carboné !)

Par contre, c'est possible lorsque le groupe partant est un oxygène protonné (acide conjugué d'un alcool) :



Application : rappel du chapitre sur la synthèse des magnésiens, vitesse iodés > bromés > chlorés.

Polarisabilité de la liaison C-O : très mauvaise, réactivité équivalente à celle d'un CF.

I.4 Conséquences sur les propriétés physiques

Halogénoalcanes

- Températures d'ébullition ?

Exercice : interpréter le tableau n°2 du document 27 !

CONCLUSION : Seuls CH_3Cl , CH_3Br et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ sont gazeux à T_{amb} . Tous les autres sont des liquides, y compris les solvants polychlorés à un carbone.

CH_3I est un agent méthyliant très pratique car liquide, mais il est très toxique.

- Solubilité dans l'eau des halogénoalcanes : pas de partie hydrophile, pas de liaison hydrogène : solubilité dans l'eau très faible.

Alcools et éthers

Téb : tableau : comparaison à un halogénoalcane, **liaison hydrogène**.

Cas des éthers : Teb bien plus basse (éther de diéthyle inférieur à éthanol !) car absence de liaison H.

Exercice : prévoir Teb de l'éther de diméthyle !

Réponse :

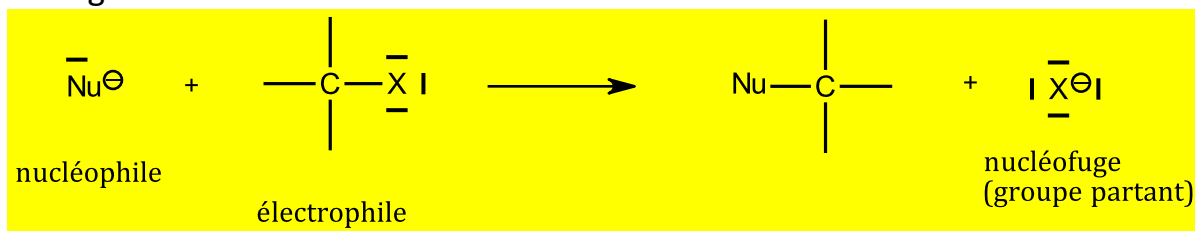
-24°C ! (proche du fluoroéthane !)

Solubilité dans l'eau : éthers très peu solubles, alcools solubles à courte chaîne, puis solubilité diminue avec la longueur de la chaîne

I.5 Conséquences sur la réactivité chimique

- a) **Substitution nucléophile S_N : l'halogène et son doublet est remplacé par un nucléophile**

Schéma général :



Nucléophiles : Un nucléophile est une espèce neutre ou anionique possédant un doublet libre sur un atome chargé négativement (formellement ou partiellement $-\delta$). C'est une espèce riche en électrons (c'est aussi une base de Lewis).

La nucléophilie est un **critère cinétique** : un nucléophile est meilleur qu'un autre (ou plus « fort ») s'il réagit plus vite face à un électrophile donné.

La nucléophilie est très sensible à l'encombrement stérique.

En général, pour un encombrement stérique similaire, les nucléophiles anioniques sont meilleurs que les neutres $-\delta$ (attraction plus grande d'une charge entière que d'une charge partielle pour une charge positive donnée).

Exemple de nucléophiles neutres : eau, alcools, amines

Nucléophiles anioniques : **les bases conjuguées des précédents !** : les halogénures ; les carboxylates...

Activation nucléophile des alcools en alcoolates :

Un alcool R-OH est un nucléophile très faible, car l'atome d'oxygène porte seulement une charge partielle négative (et car l'oxygène est souvent encombré par des liaisons hydrogène).

Pour le rendre plus nucléophile, on le transforme en son alcoolate conjugué RO^- !

Un alcoolate est un nucléophile beaucoup plus puissant qu'un alcool !

Nucléofuges : Possibles : $X = Cl^-, Br^-, I^-, OH_2$

Impossibles : F^-, OH^-, NH_2^- .

(voir ce que l'on a dit à propos des ruptures hétérolytiques possibles)

Placer tous les nucléofuges sur un axe de pK_a et conclure : **les nucléofuges sont toujours des bases extrêmement faibles** (comme l'eau ou plus faibles)

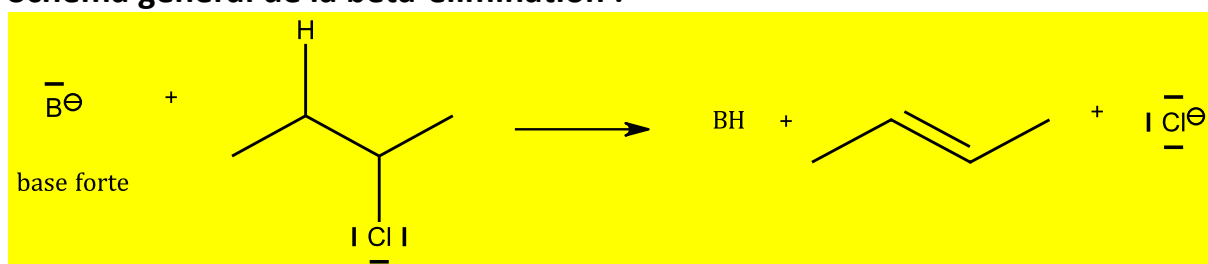
Mécanismes des substitutions nucléophiles : ... il en existe deux types limites, que l'on va étudier en détails dans les paragraphes suivants de ce chapitre !

b) Élimination E : une base attaque un hydrogène en β , rendu acide par l'effet inductif attracteur de l'halogène (β -élimination)

Rappel : l'élimination d'alcool protonné lors de la rétrohémiacétalisation. On protonne pour avoir un bon nucléofuge, puis l'élimination se fait avec reconstitution de la liaison double C=O (très forte, force motrice) ; la déprotonation vient ensuite.

Sur un carbone, il n'y a pas de doublet non liant... L'élimination se fait donc sous attaque d'une base qui provoque la déprotonation.

Schéma général de la bêta-élimination :



c) acido-basicité pour les alcools et éthers

On rappelle ce qu'on a vu au chapitre 2 : les alcools sont **amphotères**.

Pôle + : hydrogène acide ; rappel des pKa mis en jeu ; **cas du phénol (revoir chapitre 2 !)**

On rappelle que les alcoolates ne peuvent exister dans l'eau.

Si on utilise un solvant alcool, il faut que ce soit l'acide conjugué de l'alcoolate sinon équilibres d'échanges de protons en raison de la proximité des pKa.

Pôle - : oxygène basique ; rappel des pKa mis en jeu, nécessité de H_2SO_4 pour former l'alcool protonné