Substitution Radicalaire (Réactivité des alcanes avec des halogènes)

Le mécanisme de la réaction comporte 3 phases (exemple du méthane) :

1. Phase d’initiation : dissociation du dichlore

Cf schéma 2

1. Phase de propagation : collision entre un chlore et le méthane

*Remarque* : cette étape produit autant de Cl- (radicaux libres) qu’elle en consomme c’est pourquoi cette réaction autoentretenue a le nom de réaction en chaîne.

1. Phase d’arrêt ou de terminaison : disparition des radicaux libres et l’arrêt de la propagation de la réaction en chaîne.

Les radicaux sont stabilisés par des effets inductifs et/ou mésomères donneurs, ainsi plus le radical est substitué par des groupements donneurs plus sa stabilité augmente.

Si (II’) est plus stable que (I’), cela va justifier que la vitesse de formation (II) est plus importante que la vitesse de formation de (I) (la vitesse de formation globale est dictée par la vitesse de formation des radicaux libres).

Mécanisme E1

1) Solvolyse lente donnant un carbocation (Pour la préparation des alcènes à partir d’un alcool : protonation de l’alcool et l’élimination d’H2O pour donner un carbocation). Il impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale. C'est une cinétique d'ordre 1.

2) Arrachement d'un proton sur le carbone voisin du C+. Le double disponible forme une double liaison entre deux C.

*Remarque :* il y a une libre rotation autour de la liaison sigma du carbocation, c'est une réaction non stéréospécifique. Mais la réaction est régiosélective. L'alcène majoritaire est prévu par la règle de Zaïtsev: la double liaison se forme préférentiellement avec le C le plus substitué (= le moins hydrogéné) car l'alcène est plus stable de par une meilleure répartition de l'excès électronique de la double liaison.

Addition électrophile

1) Attaque d'un électrophile par les électrons pi de la double liaison pour former un carbocation qui existe sous deux formes mésomères.

2) Fixation d'un nucléophile sur le carbocation grâce au doublet libre dont il dispose.

*Remarque :* Si l'alcène est dissymétrique avec des groupes donneurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le C le moins substitué (= le plus hydrogéné). Cela correspond à la règle de Markownikov.

Si l'alcène est dissymétrique avec des groupes attracteurs alors le proton électrophile se fixe préférentiellement sur le C proche des groupes attracteurs.

Polymérisation radicalaire

1. Phase d’initiation : création de radicaux libres
2. Phase de propagation : collision entre un radical libre et une molécule d’alcène
3. Phase d’arrêt ou de terminaison : disparition des radicaux libres

Polymérisation cationique

1. Phase d’initiation : formation d’un carbocation initial
2. Phase de propagation : collision entre un carbocation et une molécule d’alcène
3. Phase d’arrêt ou de terminaison : disparition des carbocations

Addition nucléophile

1. Formation d’un carbanion par l’action d’une base forte
2. Addition nucléophile sur le dérivé carbonylé
3. Hydrolyse de l’alcoolate en alcool

Substitution électrophile d’ordre 2

1. 1ère étape qui est lente (forme qql chose de moins stable) donne un complexe σ ou intermédiaire de Wheland.
2. 2ème étape plus rapide (on passe à qql chose de plus stable) : cette étape régénère l’aromaticité et donc la stabilité du cycle par la perte d’un proton.

Substitution nucléophile d’ordre 1

1) Solvolyse lente donnant un carbocation et un anion halogénure (dissociation de la liaison polarisés C/ halogène). Elle impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale. C'est une cinétique d'ordre 1.

2) (en présence d'un nucléophile, ex: OH-): neutralisation du carbocation pour donner une nouvelle molécule.

Substitution nucléophile d’ordre 2

L'étape élémentaire qui suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale dépend de la concentration du nucléophile et de la concentration de la molécule initiale. C'est une cinétique d'ordre 2.

Un nucléophile possédant suffisamment d'énergie (ex: OH-) va franchir la barrière énergétique de répulsion séparant deux entités saturées en électrons. La fixation est sur la molécule initiale du côté opposé à l'halogène (zone de densité électronique la plus faible). Il y a la déstabilisation de la molécule initiale et l'expulsion de l'halogène.

|  |  |
| --- | --- |
| Compétition SN1/SN2 | |
| SN1 favorisé SN1 défavorisé | SN2 favorisé |
| Solvant polaire | Aprotique polaire |
| C encombré | Si C halogéné est substitué par grp donneurs |

Elimination d’ordre 2

Comme pour SN1/SN2, E2 n'a lieu que quand la solvolyse est impossible et suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale. C'est une cinétique d'ordre 2.

Un nucléophile faible (base forte) vient attaquer l'H en bétâ du C halogéné. Le doublet libéré va former une double liaison tout en expulsant l'halogène.

.

Au niveau de la régiosélectivité, l'alcène majoritaire (parfois même exclusif) est prévu par la règle de Zaïtsev. La double liaison se forme préférentiellement avec le C le plus substitué (le moins hydrogéné) car il donne l'alcène le plus stable.

* L'élimination augmente avec le nombre de groupes alkyles liés au C halogéné.
* Les bases fortes, faiblement nucléophiles (OH-, RO-) favorisent l'élimination, les bases faibles, fortement nucléophiles (I-) favorisent SN.
* L'élimination augmente avec le température