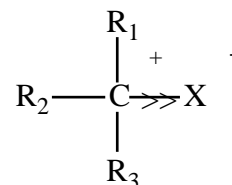


HALOGÉNURES D'ALKYLES ALCOOLS - THIOLS - AMINES

1. Halogénures d'alkyles

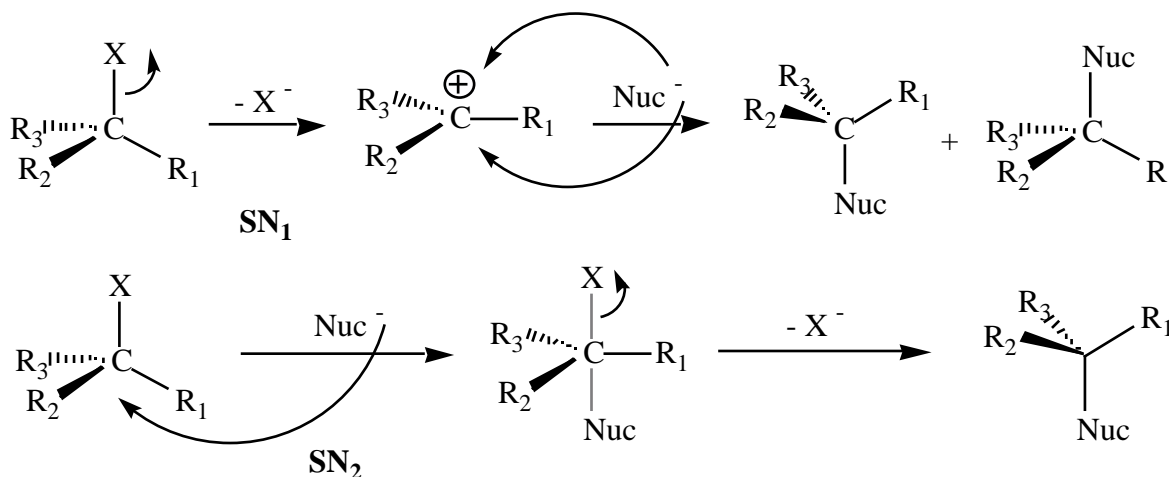
Formule générale : R-X avec X = F, Cl, Br ou I.

Leur réactivité est due à la liaison C-X polarisée : le C est électrophile.



1.1. Substitutions Nucléophiles

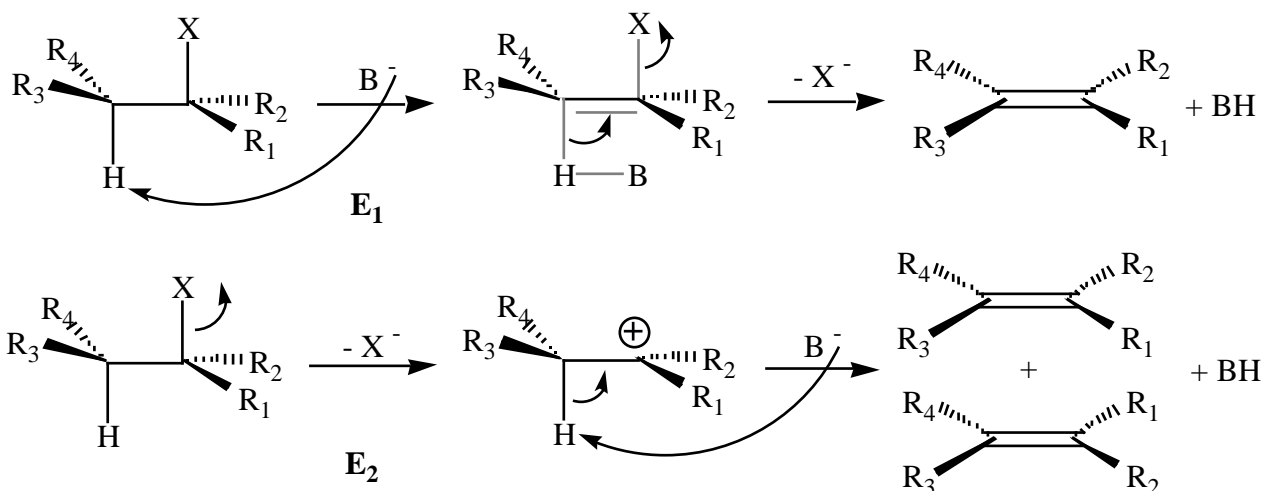
En présence d'un nucléophile, il y a substitution du groupe X. Si le carbocation intermédiaire est stabilisé par des effets électroniques (inducteurs ou mésomères), le mécanisme sera d'ordre 1.



Nuc⁻ = X⁻, OH⁻ (ou H₂O), RO⁻ (ou ROH), R₃N, CN⁻, R⁻ (= R-MgX), ...

1.2. Éliminations

En présence d'une base, il y a élimination du groupe X et d'un H en du carbone portant X.

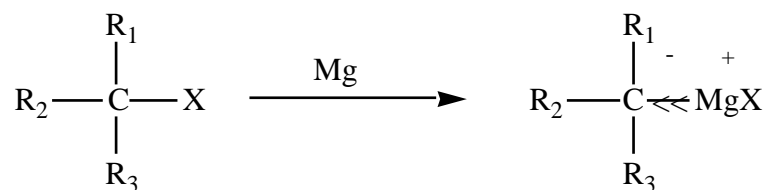


La C=C la plus substituée (ou la plus stabilisée) est majoritaire.

B⁻ = OH⁻ (ou H₂O), RO⁻ (ou ROH), R₃N, R⁻ (= R-MgX), ...

1.3. Particularité des halogénures d'alkyles

En présence de métaux tels que Mg, Li ou Zn, ils donnent des composés organométalliques (organomagnésiens, organolithiens, organozincites), qui sont des générateurs de carbanions.



2. Alcools

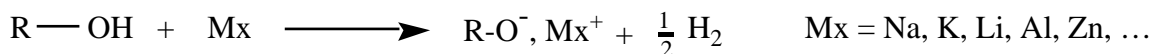
Formule générale : R-OH

Acidité : $\text{R-OH} / \text{R-O}^-$ pK_a 18 $\text{R-OH}_2^+ / \text{R-OH}$ pK_a -2

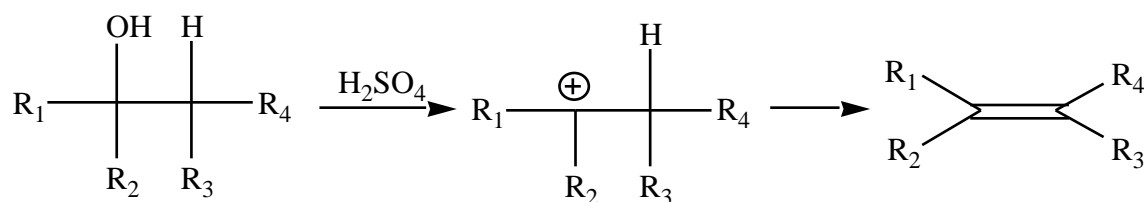
La liaison C-O est polarisée comme la liaison C-X et les alcools donnent les mêmes réactions de substitutions nucléophiles et d'éliminations (cf 1.1 et 1.2).

Les doublets libres sur l'O donne à la molécule les propriétés d'un nucléophile.

2.1. Propriétés acides

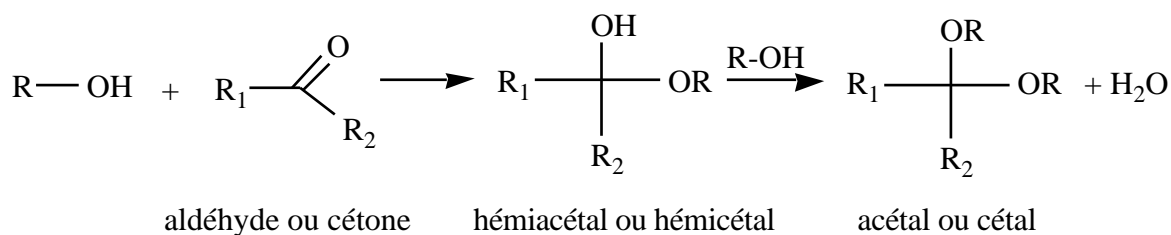


2.2. Déshydratation

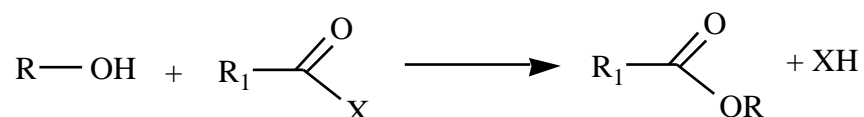


Les alcools étant nucléophiles, le passage par un carbocation peut aussi conduire à un éther R-O-R si la réaction est faite à plus basse T et en présence d'un excès d'alcool.

2.3. Acétalisation - Cétalisation

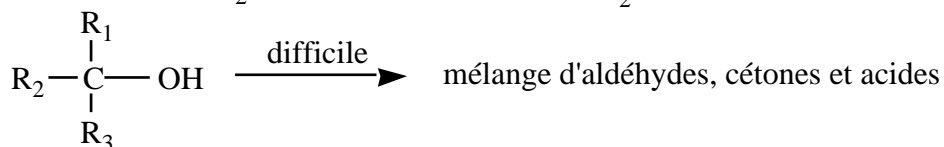
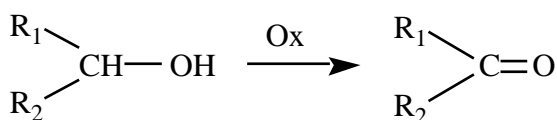
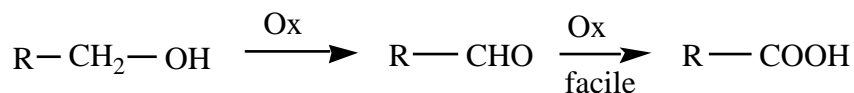


2.4. Estérification

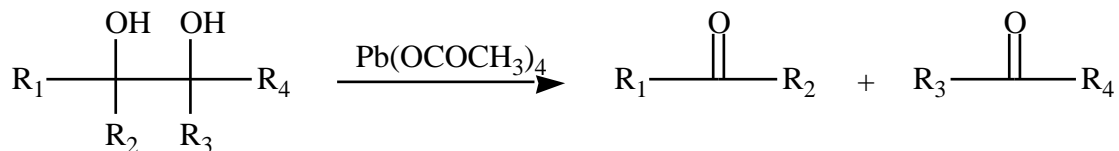


X = OH, Cl, OCOR₁

2.5. Oxydation



Ox = CrO₃, Cr₂O₇²⁻ dilué, KMnO₄ dilué



diols -

3. Thiols

Formule générale : R-SH

Acidité : R-SH / R-S⁻ pK_a 12 R-SH₂⁺ / R-SH pK_a -7

La polarisation de la liaison C-S et les doublets libres sur le S donnent sensiblement les mêmes réactions que les alcools.

3.1. Particularité des thiols : oxydation



Ox = H₂O₂, CuCl, Pb(OCOCH₃)₄, I₂

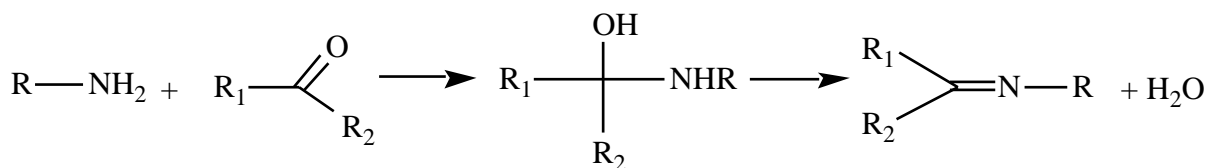
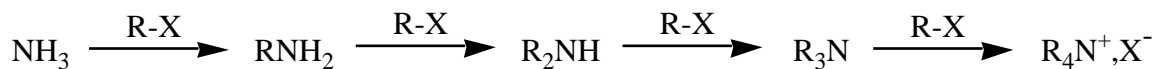
4. Amines

Formule générale : R₃N

Acidité : R₃NH⁺ / R₃N pK_a 10 R₂NH / R₂N⁻ pK_a 35

La polarisation de la liaison C-N et le doublet libre sur l'N donnent sensiblement les mêmes réactions que les alcools.

4.1. Particularité des amines : l'N peut réagir plusieurs fois



imine