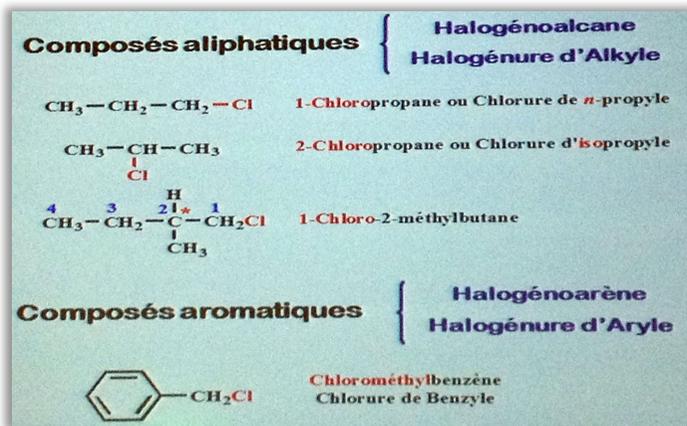


LES DERIVES HALOGENES

I. Nomenclature et isomérisation

Les **composés aliphatiques** sont appelés *Halogénoalcane* ou *Halogénures d'Alkyle*.

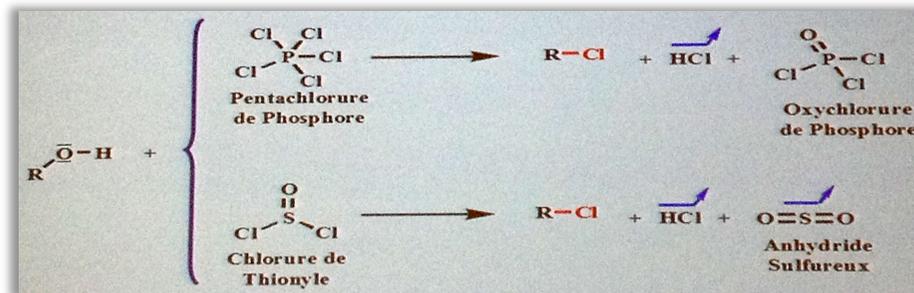
Les **composés aromatiques** sont appelés *Halogénoarènes* ou *Halogénures d'Aryle*.



2. Action de PCl_5 ou de SOCl_2

PCl_5 (Pentachlorure de phosphore) et SOCl_2 (Chlorure de thionyle) sont 2 réactifs permettant de former les homologues halogénés des alcools, de l'acide chlorhydrique et un composé dépendant du réactif initial.

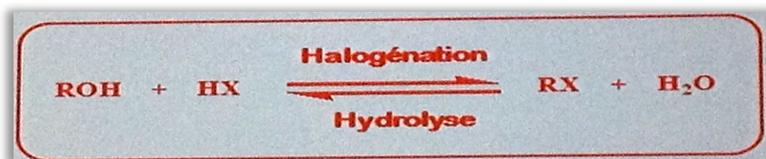
Dès qu'ils voient une fonction OH (alcool), ils vont la transformer en composé chloré.



II. Préparation par réaction de substitution

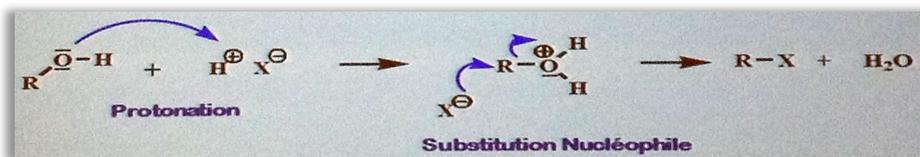
A. Substitution des alcools

1. Action d'un hydracide



On fait réagir un alcool avec un hydracide (HX) → production de l'homologue halogéné + H_2O .
C'est une **halogénéation**. La réaction dans le sens inverse (retour à l'alcool) est une **hydrolyse**.

➤ Mécanisme réactionnel

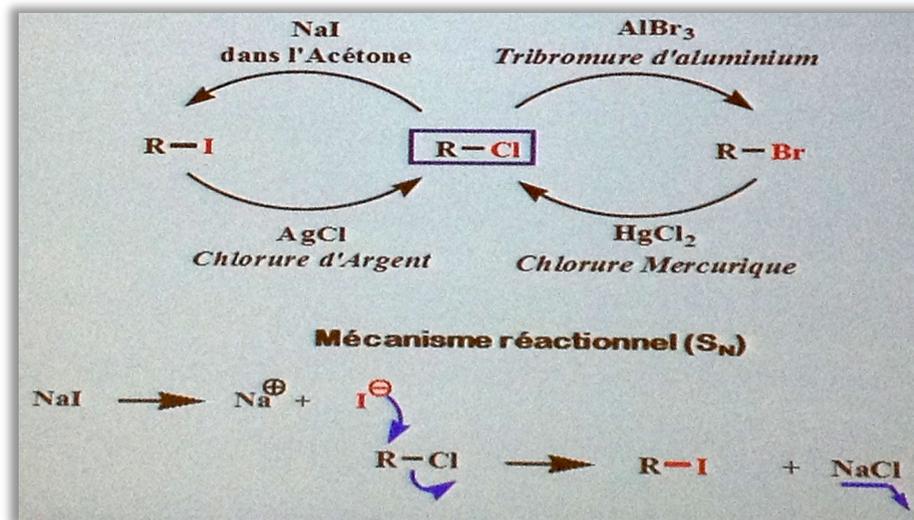


Un DNL de l'O (de l'alcool) **attaque le proton de l'hydracide**, ce qui protone l'alcool.

L'halogénure X^- **attaque le groupement R**, permettant la libération de l' H_2O et la formation du composé halogéné (par S_N).

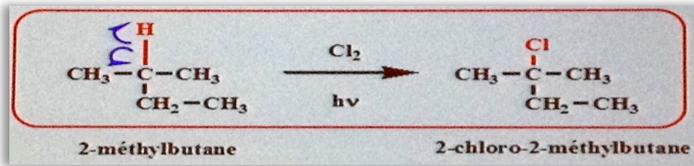
B. Substitution des dérivés halogénés (= trans-halogénéation)

Tribromure d'aluminium (AlBr_3), à partir d'un composé chloré → forme un composé bromé.
Chlorure mercurique (HgCl_2), à partir d'un composé bromé → forme un composé chloré.



Le **NaI dans de l'acétone** permet de former l'homologue iodé à partir du composé chloré.
Le **Chlorure d'Argent (AgCl)** permet de restituer le composé chloré.

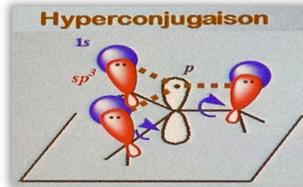
C. Substitution des alcanes



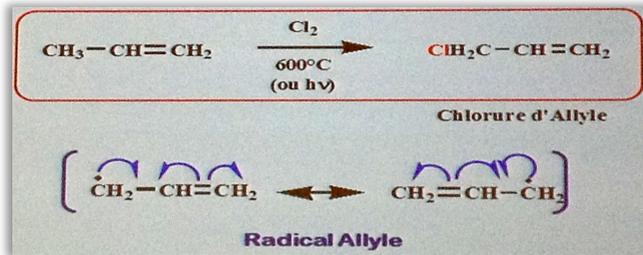
On passe par un **mécanisme radicalaire** (à cause de la lumière) \rightarrow donc rupture homolytique.

On forme **majoritairement** le radical le plus stable :

- ✓ $R_{III} > R_{II} > R_I \rightarrow$ radical tertiaire plus stable car c'est le plus stabilisé par hyper-conjugaison.
- ✓ Hyper-conjugaison : e^- liaisons σ qui stabilisent l'orbitale partiellement remplie.
- ✓ Plus le radical est stable, plus sa durée de vie augmente (demi-vie), **plus il va réagir**.



D. Substitution des alcènes



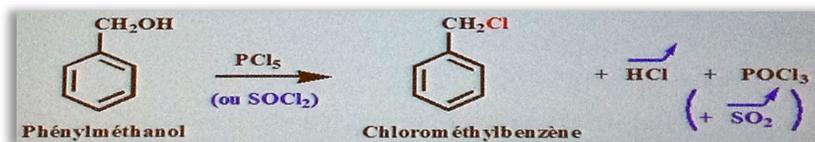
C'est une **réaction radicalaire** (car lumière ou chaleur) \rightarrow donc rupture homolytique.

Dans le cas du propène : formation d'un **radicale primaire (plus stable)**, car il est stabilisé par mésomérie (en alpha d'une double liaison)

La chloration radicalaire se fait donc en position allylique (en alpha de la double liaison) \rightarrow formation d'un **chlorure d'allyle**.

E. Substitution des Arylméthanol

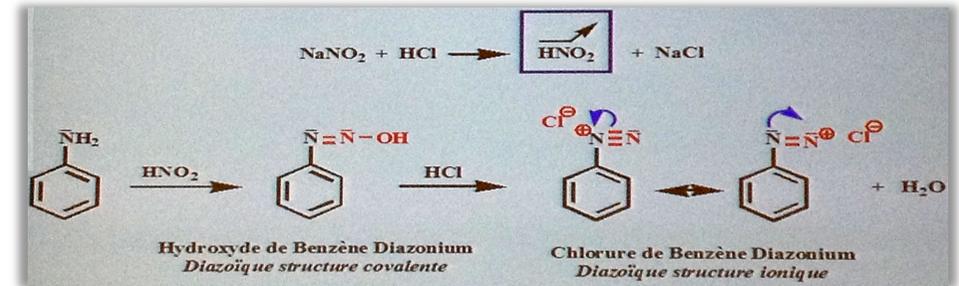
Le **phénylméthanol** n'est pas un alcool aromatique contrairement au phénol, car le OH n'est pas directement lié au cycle benzénique.



Ce **phénylméthanol** (= alcool benzylique) réagira avec du PCl_5 (ou composé similaire), pour le transformer en **chlorométhylbenzène** (qui est l'homologue chloré du phénylméthanol).

F. Dégradation des diazoïques

Le **nitrite de sodium** ($NaNO_2$), utilisé dans la dégradation du diazoïque, lorsqu'il est couplé à de l'acide chlorhydrique (HCl), forme in situ de l'**acide nitreux** (HNO_2) et du **chlorure de sodium** ($NaCl$)



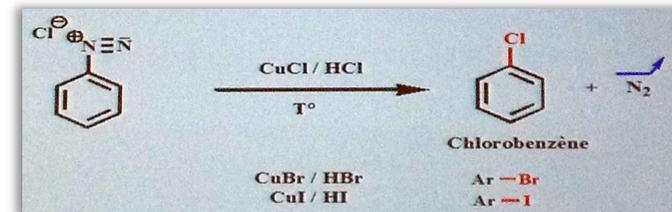
Cet **acide nitreux** va permettre la formation de l'**hydroxyde de benzène diazonium** + H₂O. L'**HCl** formera ensuite le **chlorure de benzène diazonium**, qui peut être sous 2 formes mésomères.

L'**hydroxyde de benzène diazonium** est un diazoïque à structure covalente.

Le **chlorure de benzène diazonium** est diazoïque à structure ionique.

1. Méthode de Sandmeyer

Ces diazoïques peuvent facilement être dégradés par la **méthode de Sandmeyer**

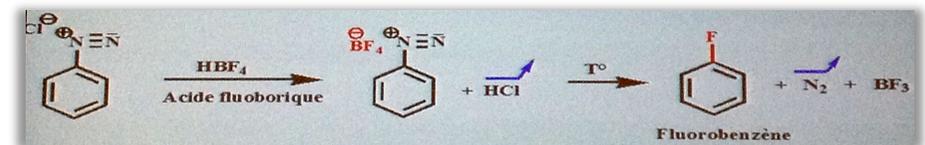


\hookrightarrow **Formation de l'homologue bromé** avec $CuBr / HBr$ (bromure de cuivre et acide bromique)

\hookrightarrow **Formation de l'homologue iodé** avec CuI / HI (iodure de cuivre et acide iodique)

Quelque soit la situation, il y a **libération d'azote**.

2. Méthode de Schiermann

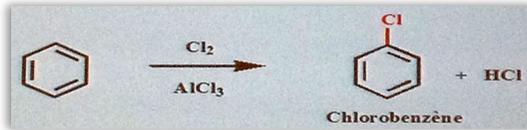


Elle permet de former le **fluorobenzène**.

On utilise l'**acide fluoborique** (HBF_4), formant un intermédiaire réactionnel, puis ajout de chaleur pour former le **fluorobenzène**.

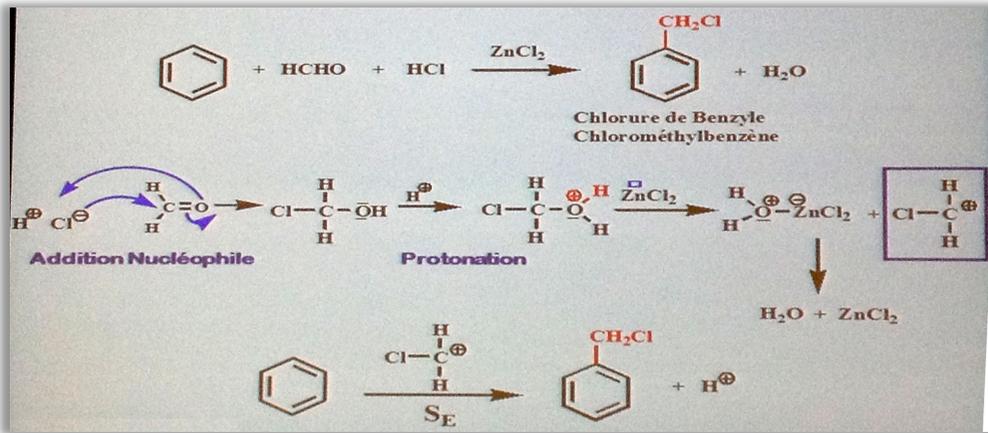
G. Substitution des hydrocarbures aromatiques

Synthèse du **chlorobenzène** par une S_E (voir cours 1)



H. Chlorométhylation de Blanc

Elle fait intervenir un formaldéhyde, de l'HCl et un acide de Lewis ($ZnCl_2$)



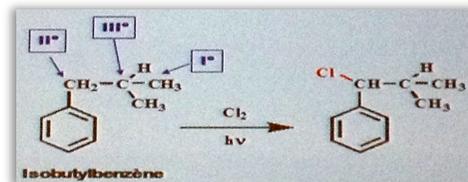
- ✓ La charge négative du Cl^- attaquera le formaldéhyde provoquant une addition nucléophile permettant de former du **chlorométhanol**.
- ✓ La fonction alcool va se protoner, un des DNL de l'O occupera la case vacante de l'acide de Lewis, formant cette espèce qui est réactive.
- ✓ Ce carbocation réagira avec le benzène par S_E pour former le **chlorure de benzyle**.

I. Substitution des Arylalcane

1. Mécanisme radicalaire

Lumière → rupture homolytique → radicaux libres
Molécule avec C primaires, secondaires et tertiaires.

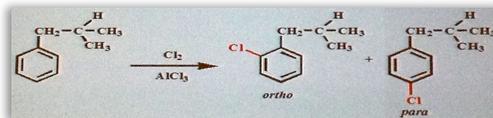
Le **C secondaire** sera le **plus stable** car en position benzylique → mésomérie avec le cycle



2. Mécanisme ionique

Utilisation d'un acide de Lewis :

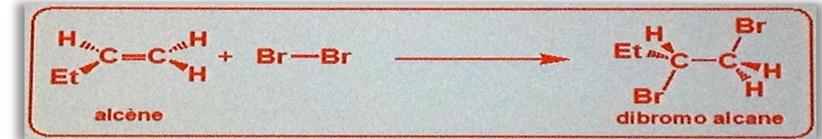
- ☞ rupture hétérolytique
- ☞ chloration en ortho/para par rapport au groupement alkyl (effet +I activant ortho/para)



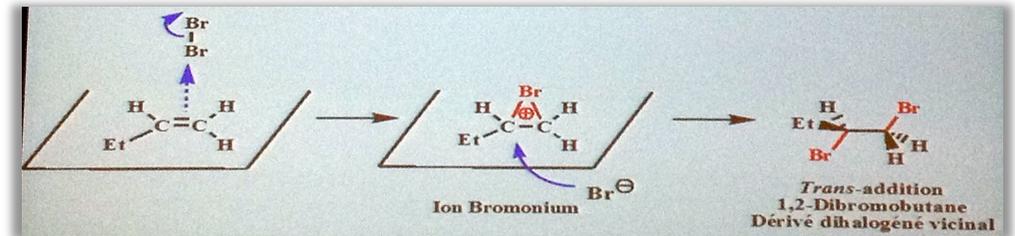
III. Préparation par réaction d'addition

A. Addition sur les alcènes

1. Halogénéation

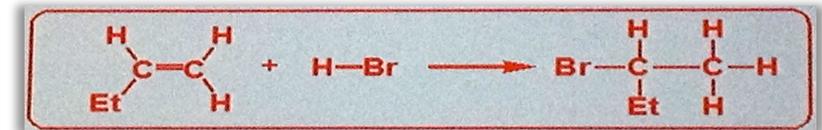


➤ Mécanisme

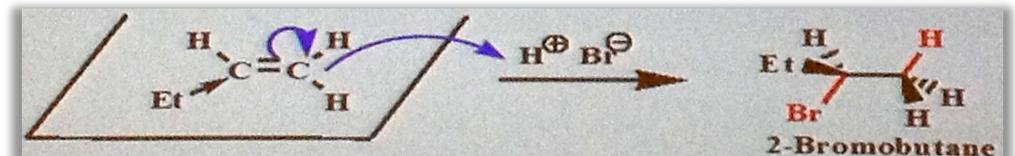


- ☞ La double liaison va polariser la liaison entre les **2 atomes de Br**, un pôle δ^+ et un pôle δ^- .
- ☞ On forme un ion ponté, qui est l'ion bromonium
- ☞ Le bromure Br^- va attaquer le côté opposé au Br, brisant l'ion ponté.
- ☞ L'addition est donc trans, on obtient le **1,2-dibromobutane**
- ☞ On dit que le composé est **dibromé vicinal** (on parle de gémisé quand se situe sur le même C)

2. Hydro-halogénéation



➤ Mécanisme ionique (Règle de Markovnikov)



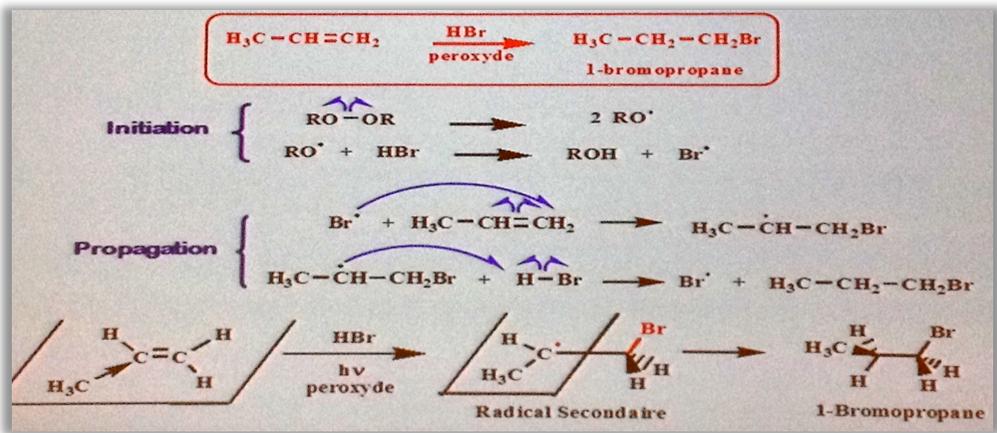
Règle de Markovnikov : le H^+ se fixe systématiquement sur le carbone le plus hydrogéné.

Lorsqu'on utilise un hydracide, l'hydrogène se placera majoritairement sur le C le plus hydrogéné.

La réaction d'hydro-halogénéation se fait en 2 étapes, avec passage par un carbocation plan. Plus ce carbocation est substitué, plus il sera stable → l'ion bromonium attaquera sur ce C.

➤ **Mécanisme radicalaire (Effet Karash)**

Se fait par l'**effet Karash** → on obtient le composé anti-Markovnikov



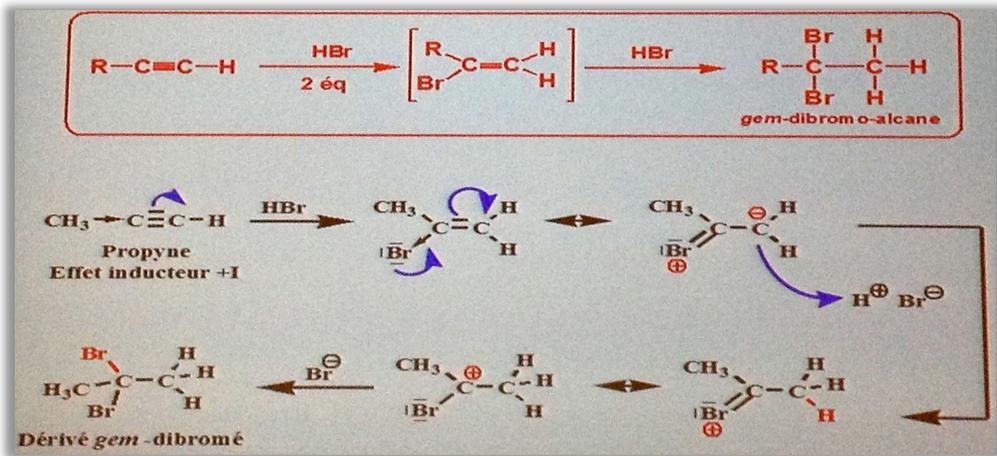
L'utilisation d'un peroxyde (ou de la lumière) entraîne la **formation d'espèces radicalaires**.

Une réaction radicalaire en chaîne est caractérisée par des étapes :

- ↳ **d'initiation**
- ↳ **de propagation** → entraîne une réaction radicalaire en chaîne
- ↳ **de terminaison**

B. Addition des alcynes

2éq HBr = 2 équivalents de HBr = 2 fois plus de HBr que d'alcyne dans le mélange.



Mécanisme similaire à l'addition sur les alcènes, mais en utilisant 2éq de HBr sur un alcyne vrai.

Alcyne vrai : alcyne possédant un H au bout (= triple liaison sur C en bout de chaîne)

☞ 1^{ère} réaction : aboutit à un **dérivé bromé**, respectant Markovnikov (H sur C le plus hydrogéné)

☞ 2^{ème} réaction : aboutit à un **composé géminé**, toujours en respectant la règle de Markovnikov !

IV. Propriétés physiques

CHCl ₃	CHBr ₃	CHI ₃
Trichlorométhane = Chloroforme	Bromoforme	Iodoforme
d = 1,49	d = 2,89	d = 4,01
T _{Eb} (liquide) = 61°C	T _{Eb} (liquide) = 148°C	T _F (solide) = 120°C

V. Réactivité

A. Dérivés halogénés saturés

Des réactions de type S_N ou E peuvent se **produire sur un composé halogéné tertiaire**, selon les conditions du milieu.

Le **meilleur nucléofuge est l'ion I⁻** → ordre de réactivité : RI > RBr > RCl >> RF (souvent inertes).

La réactivité est :

- ☞ **inversement proportionnelle à l'électronégativité des halogènes** → forte électronégativité donne une énergie de liaison élevée, réactivité difficile
- ☞ **proportionnelle à la taille de l'atome** → taille augmente, l'énergie de liaison diminue

B. Dérivés halogénés insaturés

1. Halogénures vinyliques

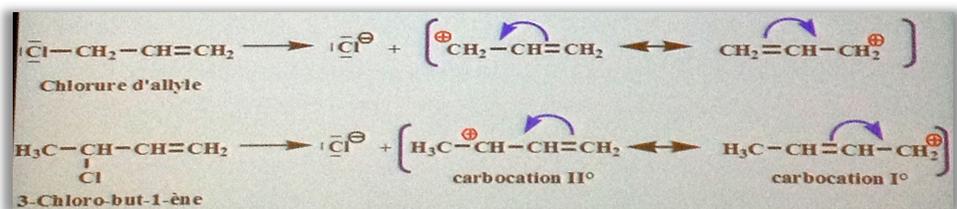
Vinylique = halogène lié à un des carbones qui porte la double liaison C=C.



Ils ne sont **pas très réactifs**. Il existe une mésomérie n-σ-π : il y a deux formes mésomères, donc une où le C porte une charge négative défavorisant toute réaction de type S_N.

2. Halogénures allyliques

Allylique = halogène lié à un carbone en α de la double liaison C=C.

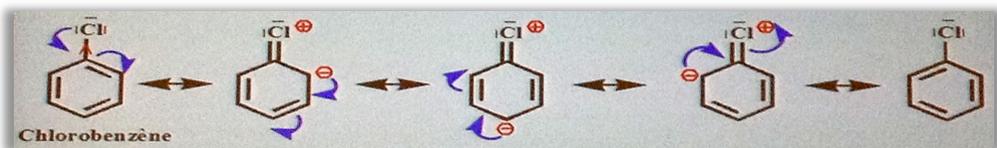


- ✓ **Chlorure d'allyle** : forme **2 carbocations**, qui seront plus réactifs vis-à-vis des réactions de S_N
- ✓ **3-chloro-but-1-ène** : on aura **majoritairement le composé avec carbocation secondaire**, car il est **plus stabilisé** (par effet +I des C adjacents, et +M de la double liaison en α). Cette forme sera majoritairement attaquée lors d'une S_N

3. Dérivés halogénés aromatiques

a. Halogène nucléaire

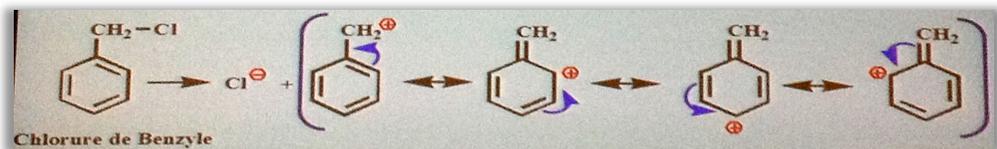
Halogénéation nucléaire = halogène directement lié à l'aromatique



Les substitutions nucléophiles ont **difficilement lieu**, comme pour le chlorobenzène.

b. Halogène benzylique

Halogène benzylique = halogène lié au carbone rattaché à l'aromatique.



L'halogène benzylique est **très réactif** vis à vis des S_N car le carbocation est stabilisé par mésomérie.

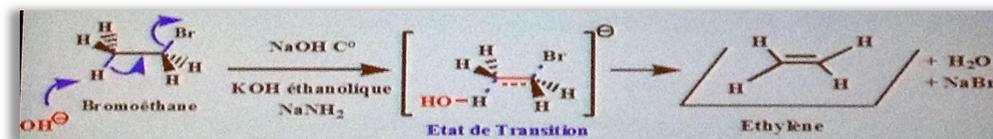
VI. Propriétés chimiques

A. Réactions d'élimination

1. Dérivés mono-halogénés

L'utilisation d'un chauffage, d'une base forte (KOH, $NaNH_2$...) tend vers la **réalisation d'une élimination**

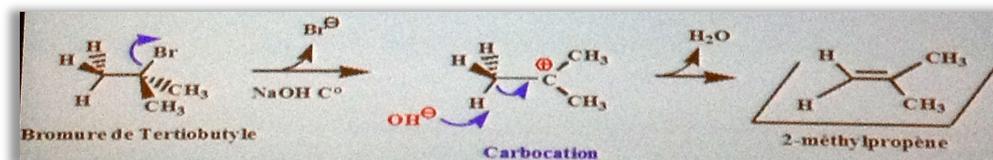
a. R-X primaire (mécanisme E2)



- ☞ Une seule étape, élimination de 2 composés simultanément, **élimination bi-moléculaire**
- ☞ Passe par un état de transition non observé
- ☞ Donne le **composé éthylénique**

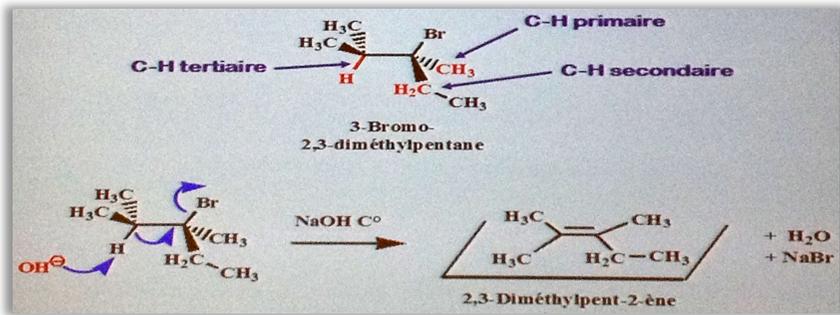
Nécessite un carbone très peu encombré par des groupements alkyls

b. R-X tertiaire (mécanisme E1)



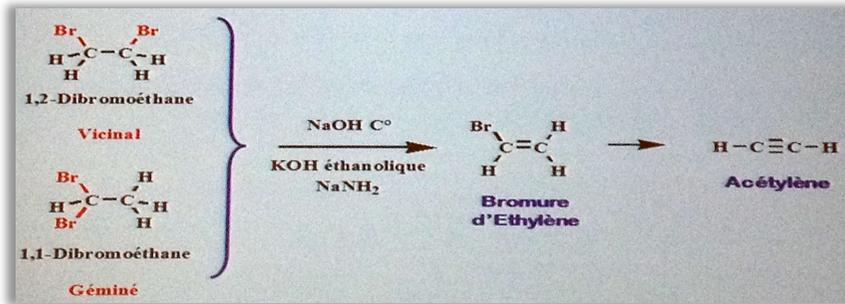
- ☞ Deux étapes, **élimination mono-moléculaire**
 - ☞ Formation d'un **carbocation**, un intermédiaire réactionnel qu'on peut observer
 - ☞ Formation de l'**alcène** par action de la soude qui arrache le proton
- Majoritaire lorsque le carbone est encombré**

c. Règle de Zaitsev



Une élimination suit la règle de Zaitsev : on formera l'alcène pour lequel la double liaison est la plus substituée (= qui porte le plus de groupements alkyl) car il est plus stable.

2. Dérivés di-halogénés



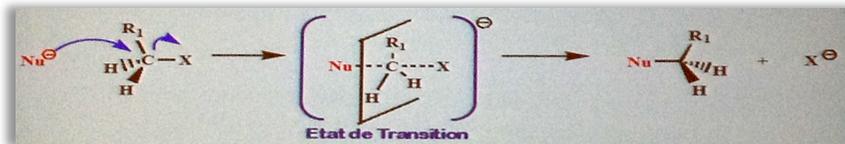
Dans les conditions décrites → bases fortes (NaOH, KOH éthanolique, NaNH₂) :

- Élimination d'un 1^{er} halogène → formation de **Bromure d'éthylène**
- Élimination d'un 2^{ème} halogène → formation d'**Acétylène**

↳ Un H est perdu lors de chacune des réactions → c'est donc juste une double élimination.
C'est la **méthode de choix** pour l'élimination d'un dihalogène.

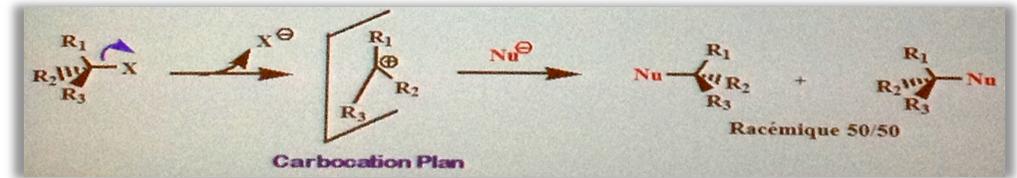
B. Réactions de substitution

1. R-X primaires (mécanisme S_N2)



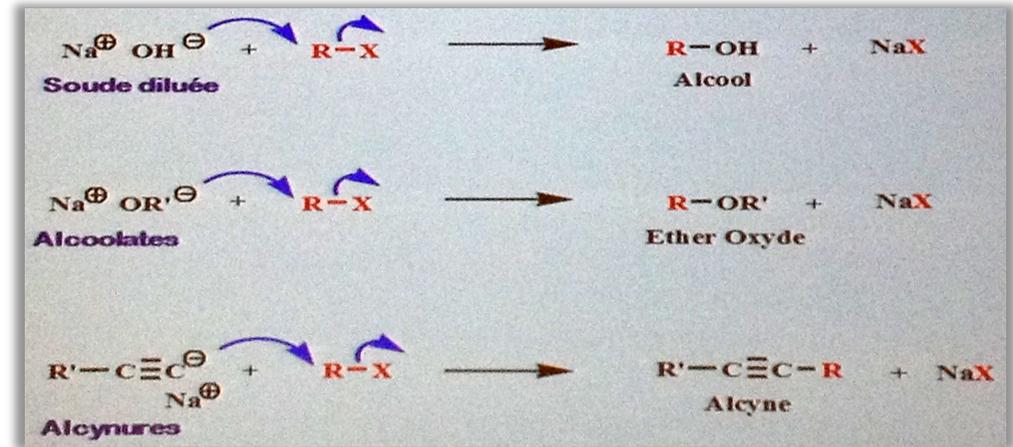
- Une seule étape, **bi-moléculaire**
- Passage par un **état de transition non observé**
- Si présence d'un carbone asymétrique → **inversion de Walden** (n'entraînera pas toujours une inversion de la configuration absolue)

2. R-X tertiaire (mécanisme S_N1)



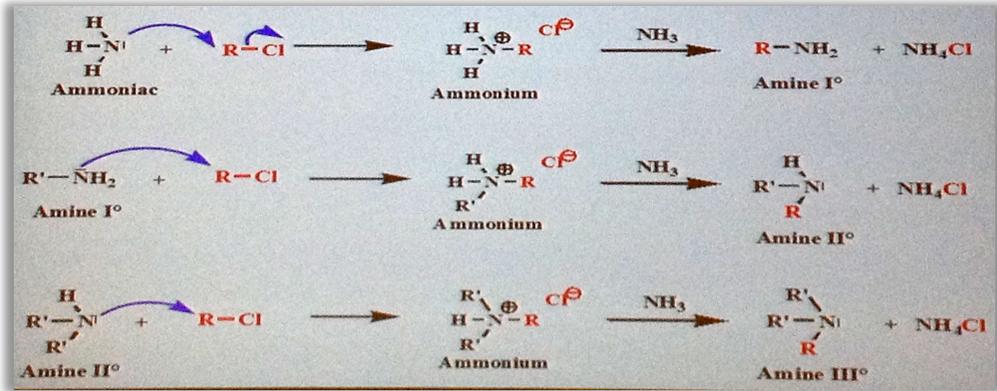
- Deux étapes, **mono-moléculaire**
- Passage par un **carbocation plan**
- Si présence d'un carbone asymétrique → **mélange racémique**

3. Réactivité avec divers nucléophiles et bases



- L'ion hydroxyde attaque l'halogénoalcane → forme un **alcool** et un **halogénure de sodium**
- L'alcoolate attaque l'halogénoalcane → forme un **éther oxyde** et un **halogénure de sodium**
- L'alcynure attaque l'halogénoalcane → forme un **alcyne** et un **halogénure de sodium**

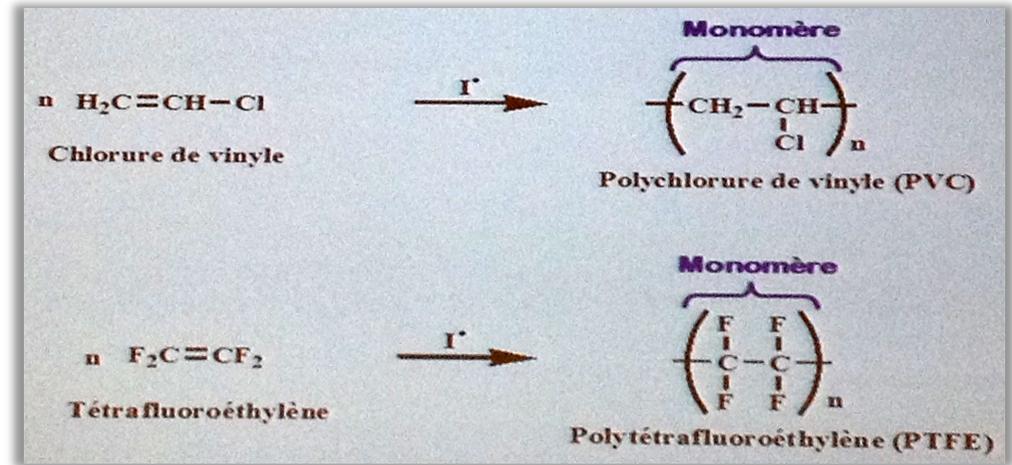
a. Méthode d'HOFMANN de préparation des amines



- 1^{ère} étape : *substitution nucléophile*
- 2^{ème} étape : réaction *acide-base* (NH₃ rôle de base)

- ✓ **Synthèse d'une amine primaire :**
 - ↳ Réaction entre un *ammoniac* et un *halogénoalcane* → forme un **ammonium**
 - ↳ Réaction entre un *ammoniac* et *l'ammonium obtenu* → forme une **amine primaire**
- ✓ **Synthèse d'une amine secondaire (même procédé mais à partir d'une amine primaire) :**
 - ↳ Réaction entre une *amine primaire* et un *halogénoalcane* → forme un **ammonium**
 - ↳ Réaction entre un *ammoniac* et *l'ammonium obtenu* → forme une **amine secondaire**
- ✓ **Synthèse d'une amine tertiaire (même procédé mais à partir d'une amine secondaire) :**
 - ↳ Réaction entre une *amine secondaire* et un *halogénoalcane* → forme un **ammonium**
 - ↳ Réaction entre un *ammoniac* et *l'ammonium obtenu* → forme une **amine tertiaire**

C. Réactions de polymérisation



- Avec les *initiateurs radicalaires*, on peut **former des polymères** :
- ↳ *n-chlorure de vinyle* → permet de former du **polychlorure de vinyle (PVC)**
 - ↳ *n-tétrafluoroéthylène* → permet de former du **polytétrafluoroéthylène (PTFE)**