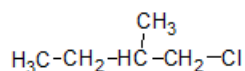


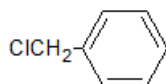
# Les dérivés halogénés

## I. Nomenclature

- Les composés aliphatiques halogénés sont appelés Halogénoalcanes ou Halogénure d'Alkyl. Exemple : 1-chloro-2-méthylbutane



- Les composés aromatiques sont appelés Halogénoarènes ou Halogénures d'Aryle. Exemple : Chlorométhylbenzène/ Chlorure de benzyle



Halogène primaire : Le carbone portant l'halogène est lié à **un seul autre carbone**.

Halogène secondaire : Le carbone portant l'halogène est lié à **2 carbones**.

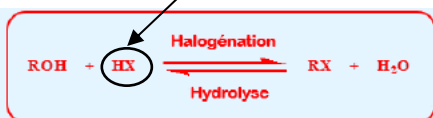
Halogène tertiaire : Le carbone portant l'halogène est lié à **3 carbones**.

## II. Préparation

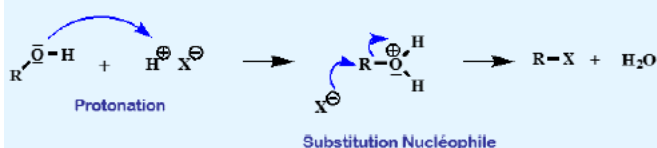
### a) Substitutions

- Substitution des alcools

**Action d'un hydride**



Mécanisme réactionnel

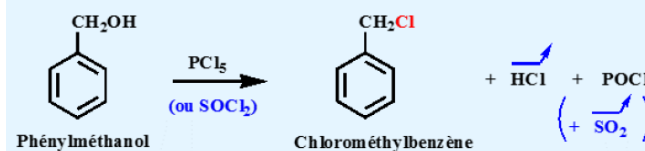
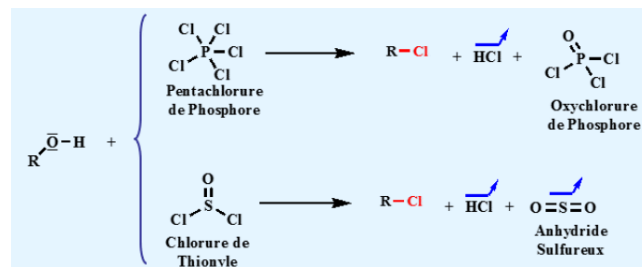


En milieu acide, le dnl de l'oxygène capte l'hydrogène de l'hydride. Le carbone lié à l'oxygène sera **électrophile**. L'oxonium ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) est un bon groupement partant (nucléofuge).  $\text{Cl}^-$  pourra alors se placer sur l'alkyl.

### Action de $\text{PCl}_5$ ou de $\text{SOCl}_2$

Ces molécules sont chargées en halogènes donc le groupement hydroxyle ( $-\text{OH}$ ) sera substitué par un Cl.

Chaque réaction **libère de l'acide chlorydrique**.



Cela fonctionne aussi avec les **Arylméthanol**.

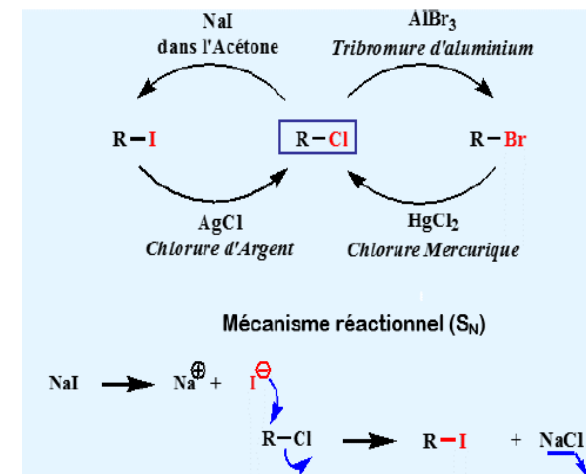
Le chlore sera en **position benzylique**.

- Substitution des dérivés halogénés : Transhalogénéation

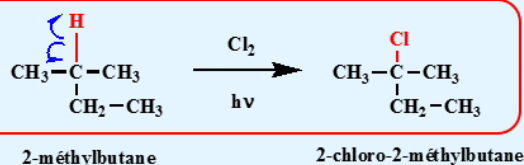
On peut remplacer un halogène par un autre via **des substitutions nucléophiles** à partir d'un dérivé chloré.

Pour le mécanisme :

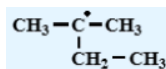
L'halogénure ( $\text{X}^-$ ) va réagir avec le carbone électrophile du dérivé halogéné.



### - Substitution des alcanes



Le 2-méthylbutane va lui former un radical tertiaire.



C'est une **réaction radicalaire**.  
L'hydrogène va être substitué par un chlore. Le  $\text{Cl}_2$  va subir une rupture homolytique pour former **deux radicaux  $\text{Cl}^\bullet$** .

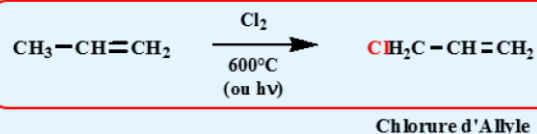
### Rappel stabilité des radicaux :

Le radical tertiaire est beaucoup plus stable car il est stabilisé par les atomes aux alentours, il y a une conjugaison.

Ordre de stabilité des radicaux :

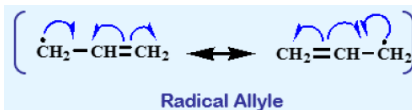


### - Substitution des alcènes



en position allylique car il y a une stabilisation par mésomérie. Le  $\text{Cl}^\bullet$  pourra alors s'additionner sur le radical alcène.

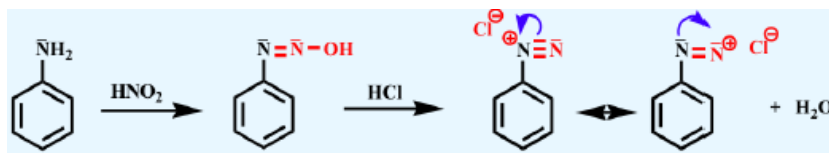
*N.B : Pour les réactions radicalaires, on utilise des demi-flèches et non des flèches entières.*



C'est une **réaction radicalaire** (qui peut être initiée par une très forte chaleur). La première étape est la formation d'un radical sur l'alcène

### - Dégradation des diazoïques (un cours est dédié aux diazoïques)

On synthétise l'**acide nitreux ( $\text{HNO}_2$ )** qui réagira avec de l'aniline pour former un hydroxyde de benzène diazonium. En présence de  $\text{HCl}$ , il formera du **chlorure de benzène diazonium**.

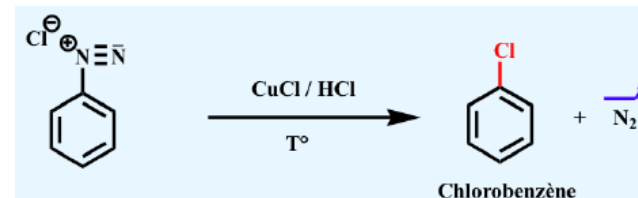


**Ce composé est très stable à basse température.**

Une augmentation de la température entrainera une **dégradation** :

### ➤ Méthode de Sandmeyer

Le  $\text{Cl}^-$  va venir substituer le composé diazoïque et libérer du gaz (diazote).



Pour utiliser les autres halogènes on remplace  $\text{CuCl}/\text{HCl}$  par :

-  $\text{CuBr} / \text{HBr}$  pour le brome qui formera  $\text{Ar-Br}$

-  $\text{CuI} / \text{HI}$  pour l'iode qui formera  $\text{Ar-I}$



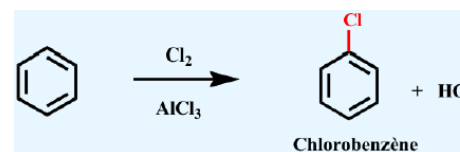
**Cette réaction ne fonctionne pas avec le fluor ! +++**

### ➤ Méthode de Schiemann

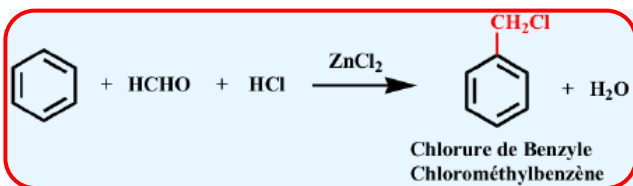
Ici on utilise l'acide fluoroborique ( $\text{HBF}_4$ ) pour pouvoir former le fluorobenzène.



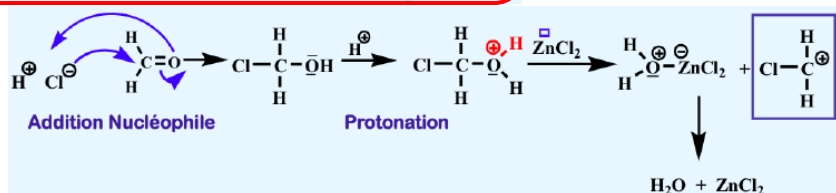
### - Substitution des hydrocarbures aromatiques (déjà vu dans le cours des benzènes)



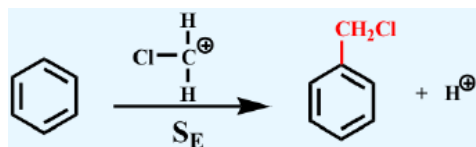
Cette réaction se fait grâce à l'acide de Lewis. L'**électrophile** se formera par association du  $\text{Cl}_2$  avec l'acide de Lewis.

- Chlorométhylation de Blanc

On utilise du **formaldéhyde** et HCl pour former l'électrophile.



L'oxygène vient capter le  $H^+$  et un  $Cl^-$  capte le chlore électrophile en même temps. Une molécule d'eau pourra être créée grâce au milieu acide et ainsi former l'intermédiaire réactionnel électrophile. La réaction sera donc **une SE**.

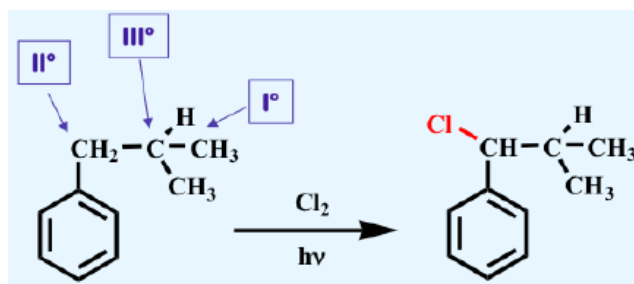


*Remarque* : Le produit obtenu est le même que celui d'une halogénéation radicalaire sur le toluène.

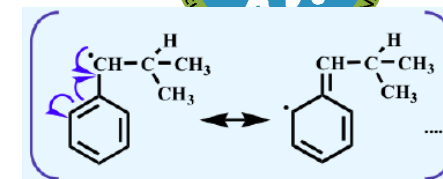
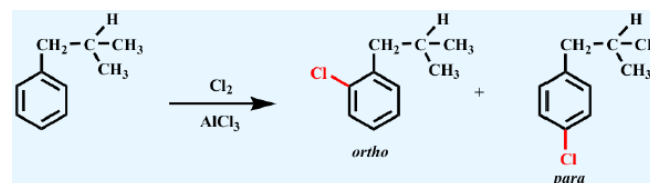
- Substitution des Arylalcane➤ Mécanisme radicalaire

Lors de cette réaction il faut savoir sur quel carbone va se mettre le chlore.

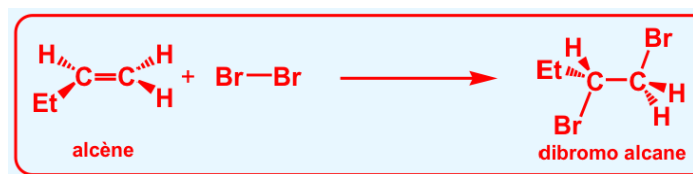
Il se mettra sur **la position la plus stable, donc la plus substituée**.



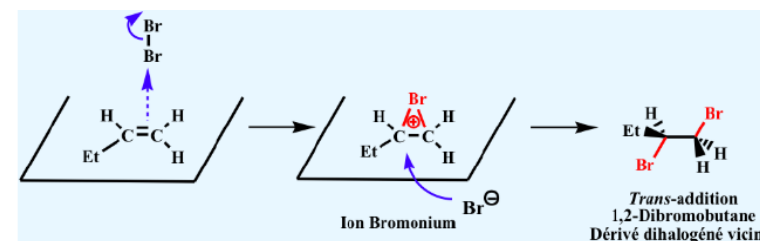
C'est la position benzylique qui sera favorisée car il y a une mésomérie avec les électrons du cycle aromatique qui stabilisera le radical.

➤ Mécanisme ionique

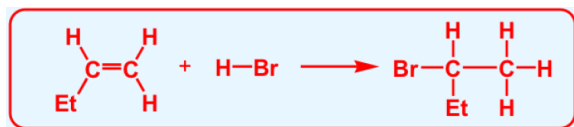
Il y a la présence d'un acide de Lewis et non de lumière. La substitution se fera en *ortho/para*.

b) Additions- Addition sur les alcènes➔ Halogénéation

C'est **une trans-addition** : les bromes sont portés en positions anti-coplanaires (ils sont dans un même plan mais opposés l'un à l'autre).



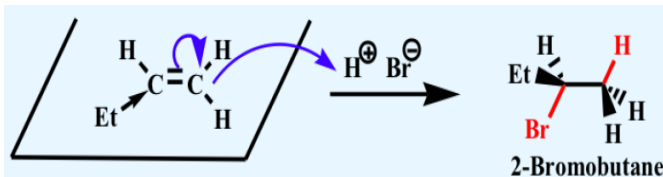
L'alcène est une molécule plane au départ. Le dibrome s'approche de l'alcène et il y a formation d'un ion ponté. L'autre brome attaque par la face opposée de l'ion ponté. Le Br attaque en anti par rapport à la liaison. On obtient un dérivé halogéné **vicinal** (les deux Br sont portés par deux carbones voisins).

→ L'hydro-halogénéation➤ Mécanisme ionique

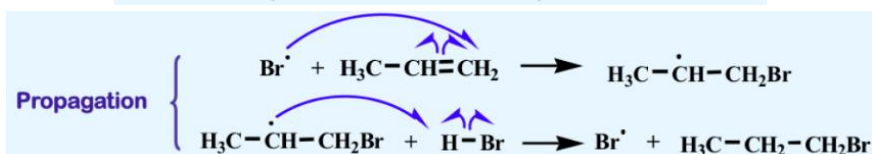
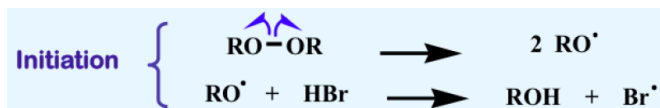
Via l'ajout d'acide bromique (HBr), on suit **la règle de Markovnikov**.

La double liaison va capter l'ion  $\text{H}^+$ .

On passe par un intermédiaire (un carbocation, le plus stable possible). Le brome va donc attaquer le carbocation, il y aura formation du dérivé le plus substitué.

➤ Mécanisme radicalaire

C'est le même réactif mais en présence de lumière, le brome s'additionne en bout de chaîne, c'est **l'effet Karash**.



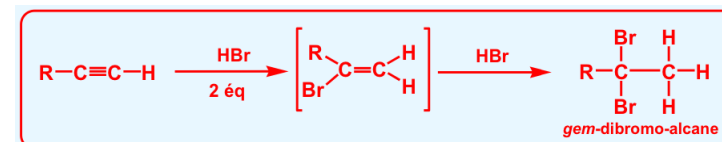
Lors de l'étape d'initiation les peroxydes vont former deux radicaux.

Ils réagissent avec HBr pour former le radical brome qui pourra s'additionner sur la double liaison, c'est **l'étape de propagation**. Le radical brome s'es donc lié au  $\text{CH}_2$  le plus libre. Le radical va donc se délocaliser sur le carbone secondaire car **il est plus stable**. Il pourra alors capter un hydrogène (d'une autre molécule de HBr) et donc créer à nouveau un radical brome, c'est ça qu'on appelle propagation.

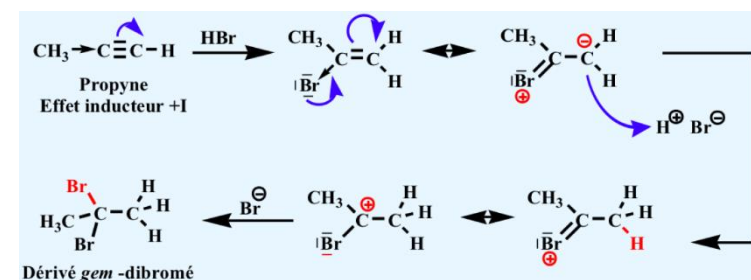
- Addition sur les alcynes

De la même façon que pour les alcènes, le brome va s'additionner sur le carbone le plus substitué.

On obtient un dérivé Géminé (les deux bromes sont portés par le même carbone).



Le mécanisme réactionnel est le même que pour les alcènes. C'est un mécanisme ionique.

**III. Propriétés physiques**

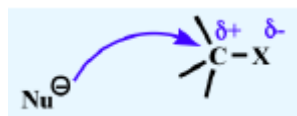
Les propriétés sont différentes car l'halogène n'a pas la même taille.

$\text{HCl}_3$ Trichlorométhane Chloroforme	$\text{CHBr}_3$ Bromoforme	$\text{CHI}_3$ Iodoforme
MM : 35g/mol	MM : 80g/mol	MM : 129g/mol
d = 1,49	d = 2,89	d = 4,01
Liquide	Liquide	Solide
Eb = 61°C	Eb = 148°C	F = 120°C

## IV. Réactivité

La réactivité est liée à la polarisation de la liaison.

L'halogène est très électronégatif et le carbone auquel il est lié est électropositif (sensible à l'action des nucléophiles).

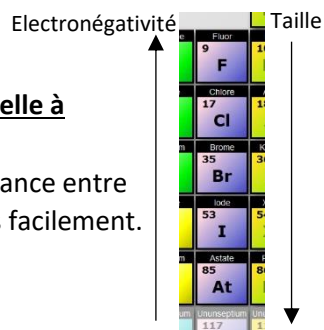


### a) Dérivés halogénés saturés

- **La réactivité des halogènes est inversement proportionnelle à l'électronégativité des halogènes.**

- **Plus l'atome est volumineux, plus il est réactif**, car la distance entre l'halogène et le carbone sera plus grande et se cassera plus facilement.

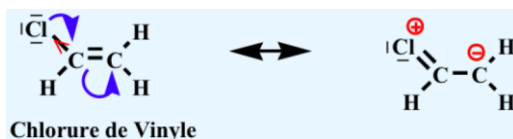
Donc réactivité :



### b) Dérivés halogénés insaturés

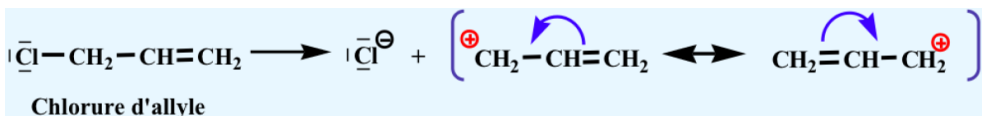
#### - Halogénures vinyliques

Vinylique signifie que l'halogène est porté directement par le carbone lié à la double liaison. La réactivité est due à l'effet mésomère donneur du chlore.

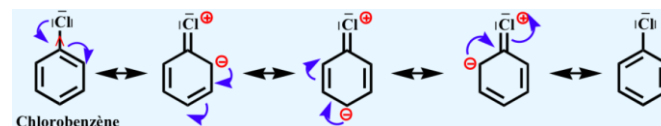


#### - Halogénures allyliques

Allylique signifie que l'halogène n'est pas porté par le carbone de la double liaison mais par le carbone voisin. Le chlore peut se détacher pour former un carbocation car il sera stabilisé par mésomérie pour former un intermédiaire stable.

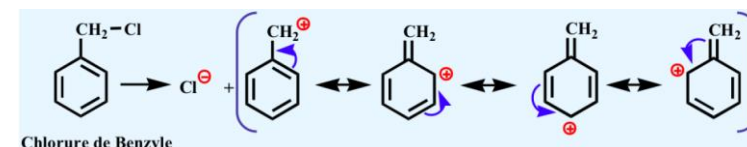


#### - Dérivés halogénés aromatiques



La réactivité d'un halogène nucléaire (directement lié au cycle) est difficile.

Quand l'halogène est en position benzylique, la réactivité est facile car le chlore peut être libéré et le carbocation formé sera stabilisé par le cycle aromatique.



## V. Propriétés chimiques

### a) Réaction d'élimination

#### - Dérivés monohalogénés

##### ➤ Élimination de type E2

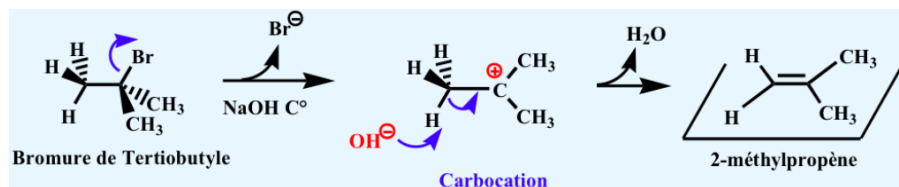
Un **dérivé halogéné primaire** avec une base forte formeront un alcène. Cette élimination se fait en une seule étape, on a un **état de transition** mais **pas un intermédiaire réactionnel**.



➤ Élimination de type E1

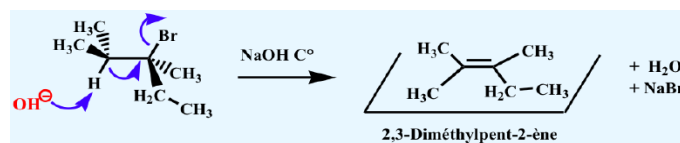
Cette élimination se fait en deux étapes et passe par un intermédiaire réactionnel, il y a formation d'un carbocation tertiaire. On met en présence un halogène tertiaire avec une base.

La première étape est la plus lente, c'est l'étape limitante.



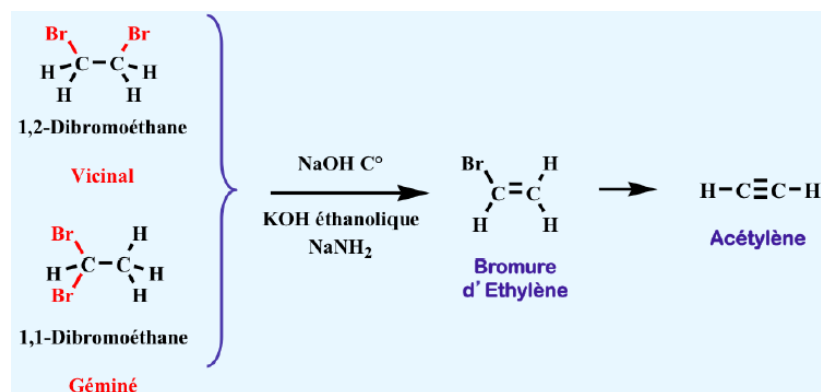
La règle de Zaïtev :

Lors d'une élimination, l'alcène qui sera préférentiellement formé sera l'alcène le plus substitué.



- Dérivés dihalogénés

Un dérivé halogéné vicinal ou géminé après élimination donnera le même alcène.



b) Réaction de substitution nucléophile

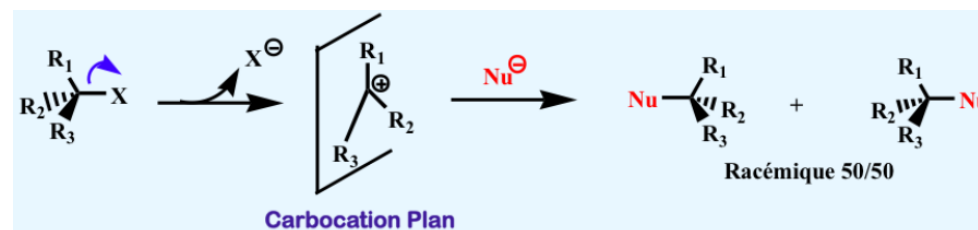
➤ Substitution Nucléophile de type 2

Se fait sur un halogène primaire. Le nucléophile agit sur le carbone électrophile. C'est une réaction en 1 étape avec un état de transition. Le nucléophile attaque en anti. Il y aura une inversion de Walden s'il y a un carbone asymétrique.



➤ Substitution Nucléophile de type 1

Se fait sur un halogène tertiaire. L'intermédiaire réactionnel (le carbocation) est une molécule plane qui pourra subir l'attaque du nucléophile sur ses deux faces. On aura donc un mélange racémique.



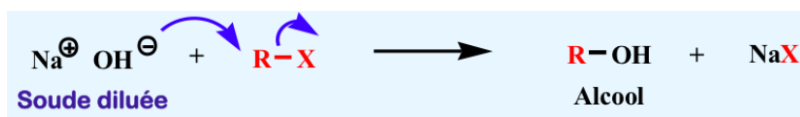


## Récap +++

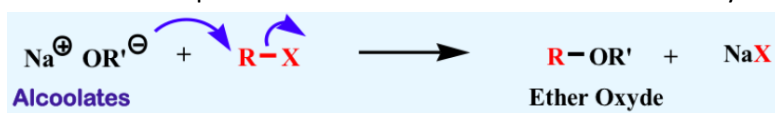
	<b>Halogène Primaire</b> → <b>Ordre 2</b> → <b>1 étape</b>	<b>Halogène Tertiaire</b> → <b>Ordre 1</b> → <b>2 étapes</b>
Soude concentrée → <i>Elimination</i>	<u>E2</u> - Etat de transition - Règle de Zaitsev	<u>E1</u> - Intermédiaire réactionnel - Règle de Zaitsev
Soude diluée → <i>SN</i>	<u>SN2</u> - Etat de transition - Inversion de Walden	<u>SN1</u> - Intermédiaire réactionnel - Mélange racémique

## ➤ Exemple de réactivité avec des nucléophiles et bases

Avec de la soude, le OH<sup>-</sup> va substituer l'halogène pour former un alcool et un halogénure de sodium.



Le mécanisme est identique avec un alcoolate et formera un éther oxyde.



Le carbone chargé de l'alcyne peut substituer l'halogène. On obtient un alcyne disubstitué.

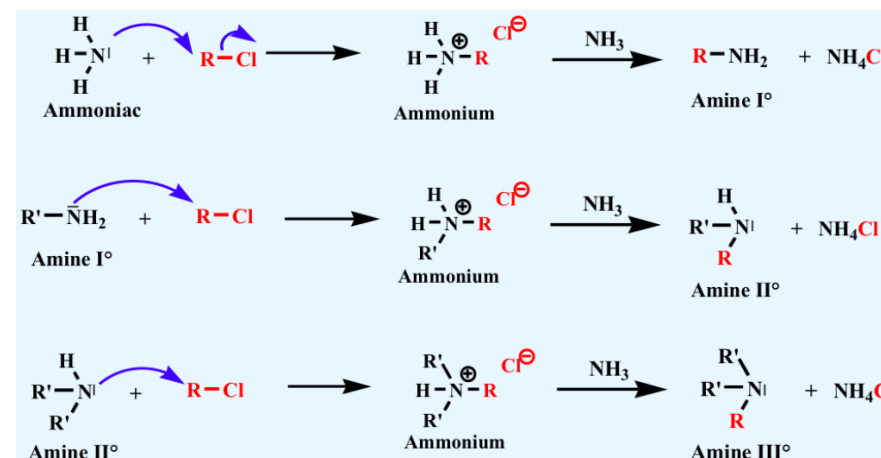


## ➤ La méthode d'Hofmann de préparation des amines

Le dnl de l'amine attaque le carbone électrophile. On forme un ammonium. En présence d'une base (NH<sub>3</sub>), on forme une amine plus substituée que celle de départ.

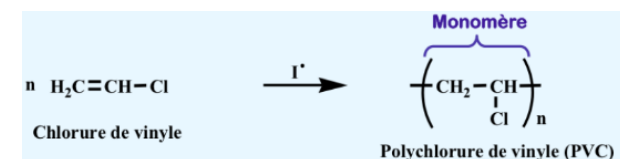


Cette méthode **ne marche pas avec les amines tertiaires** car il n'y aura pas de H<sup>+</sup> au stade de l'ammonium pouvant réagir avec la base.



## ➤ Réaction de polymérisation

Avec n équivalents de chlorure de vinyle et un initiateur de réaction, on formera un polymère (enchainement de n monomères) qui est le PVC.



Avec du n tétrafluoroéthylène, on formera du PTFE de la même manière.

