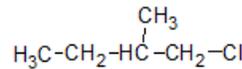


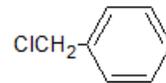
Les dérivés halogénés

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**.

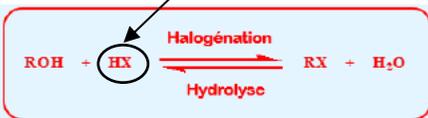
Halogène tertiaire : Le carbone portant l'halogène est lié à **3 carbones**.

II. Préparation

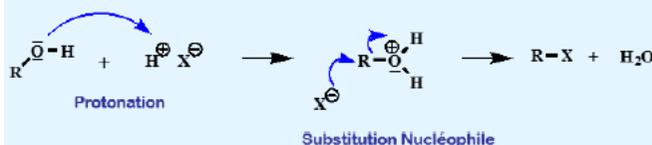
a) Substitutions

- Substitution des alcools

Action d'un hydride



Mécanisme réactionnel

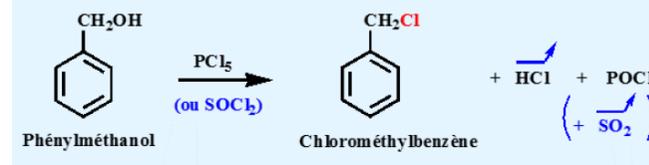
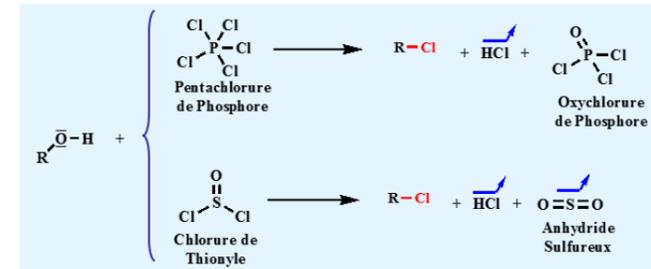


En milieu acide, le dnl de l'oxygène capte l'hydrogène de l'hydride. Le carbone lié à l'oxygène sera **électropositif**. L'oxonium (H_2O^+) est un bon groupement partant (nucléofuge). Cl^- pourra alors se placer sur l'alkyl.

Action de PCl_5 ou de SOCl_2

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

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

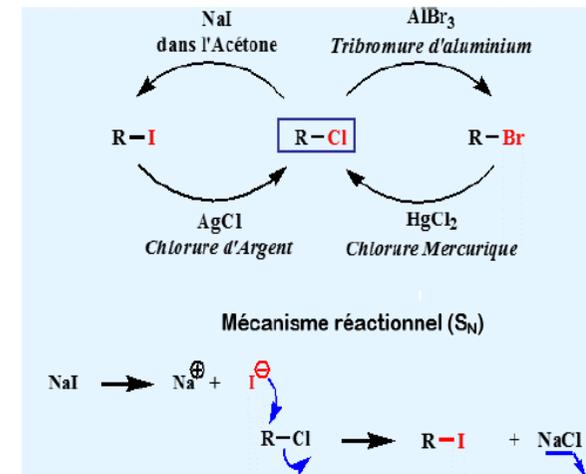


Cela fonctionne aussi avec les **Arylméthanol**. Le chlore sera en position benzylique.

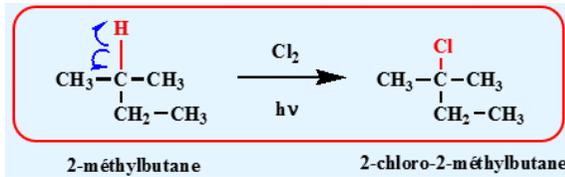
- Substitution des dérivés halogénés : Transhalogénéation

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

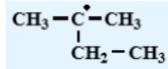
Pour le mécanisme : L'halogénure (X^-) va réagir avec le carbone électropositif du dérivé halogéné.



- Substitution des alcanes



Le 2-méthylbutane va lui former un radical tertiaire.



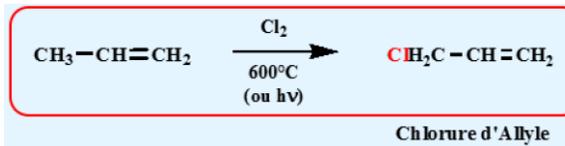
C'est une réaction radicalaire. L'hydrogène va être substitué par un chlore. Le Cl₂ va subir une rupture homolytique pour former **deux radicaux Cl[•]**.

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.



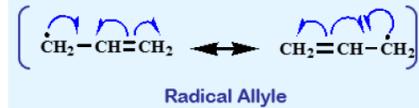
- Substitution des alcènes



en position allylique car il y a une stabilisation par mésomérie. Le Cl[•] pourra alors s'ajouter sur le radical alcène.

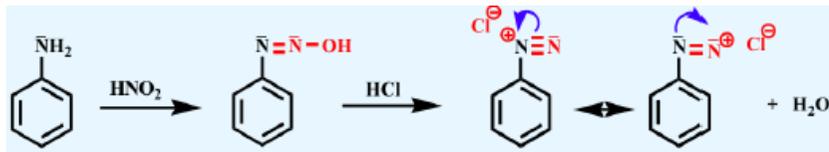
N.B : Pour les réactions radicalaires, on utilise des demi-flèches et non des flèches entières.

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 (HNO₂)** qui réagira avec de l'aniline pour former un hydroxyde de benzène diazonium. En présence de HCl, il formera du **chlorure de benzène diazonium**.

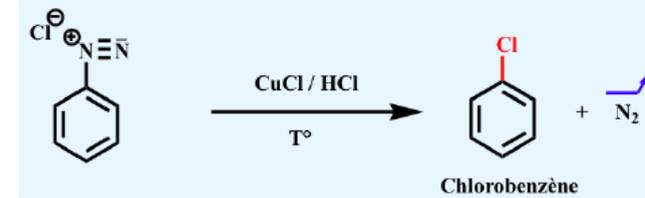


Ce composé est très stable à basse température.

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

➤ Méthode de Sandmeyer

Le Cl⁻ va venir substituer le composé diazoïque et libérer du gaz (diazote).



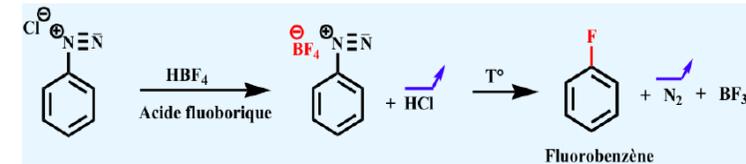
Pour utiliser les autres halogènes on remplace CuCl/HCl par :

- CuBr / HBr pour le brome qui formera Ar-Br
- CuI / HI pour l'iode qui formera Ar-I

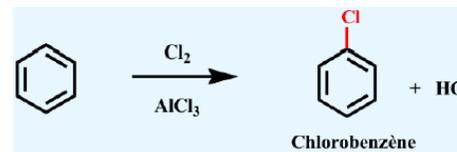
⚠ Cette réaction ne fonctionne pas avec le fluor ! +++

➤ Méthode de Schiemann

Ici on utilise l'acide fluoroborique (HBF₄) pour pouvoir former le fluorobenzène.



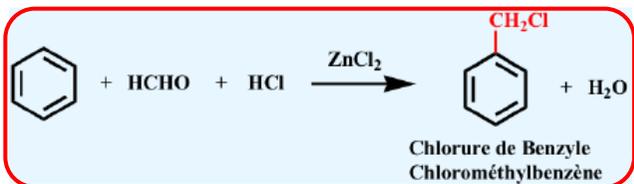
- Substitution des hydrocarbures aromatiques (déjà vu dans le cours des benzènes)



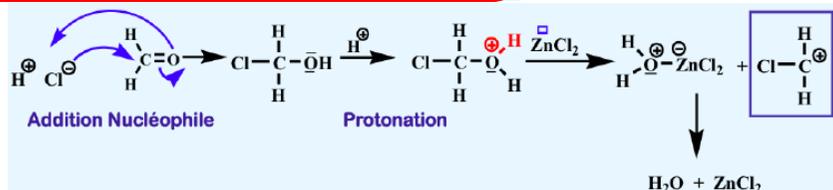
Cette réaction se fait grâce à l'acide de Lewis. L'**électrophile** se formera par association du Cl₂ avec l'acide de Lewis.



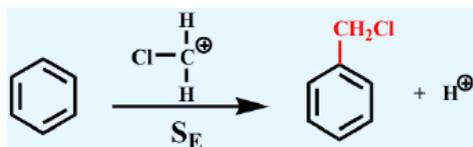
- Chlorométhylation de Blanc



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**.



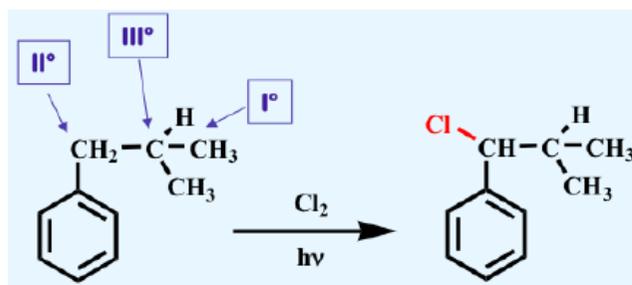
Remarque : Le produit obtenu est le même que celui d'une halogénéation radicalaire sur le toluène.

- Substitution des Arylcanes

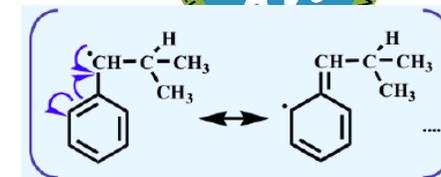
➤ Mécanisme radicalaire

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

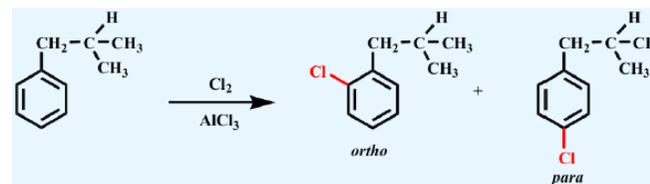
Il se mettra sur **la position la plus stable, donc la plus substituée**.



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



➤ Mécanisme ionique

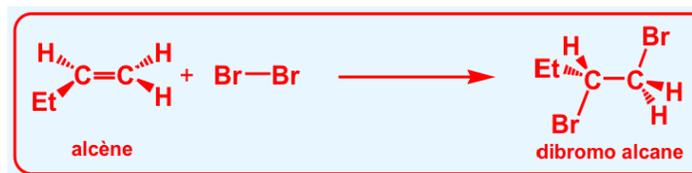


Il y a la présence d'un acide de Lewis et non de lumière. La substitution se fera en *ortho/para*.

b) Additions

- Addition sur les alcènes

➔ Halogénéation



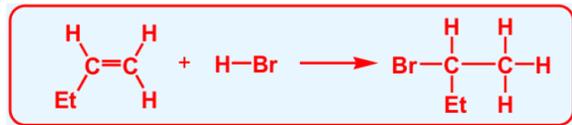
C'est **une trans-addition** : les bromes sont portés en positions anti-coplanaires (ils sont dans un même plan mais opposés l'un à l'autre).



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

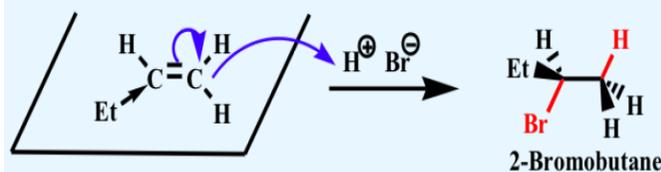
➤ Mécanisme ionique



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

La double liaison va capter l'ion H⁺.

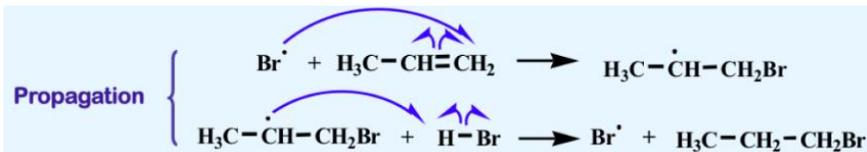
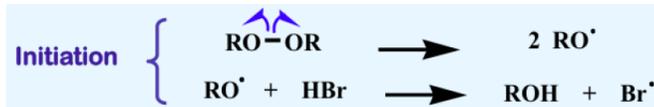
On passe par un intermédiaire (un carbocation, le plus stable possible). Le brome va donc attaquer le carbocation, il y aura formation du dérivé le plus substitué.



➤ Mécanisme radicalaire



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



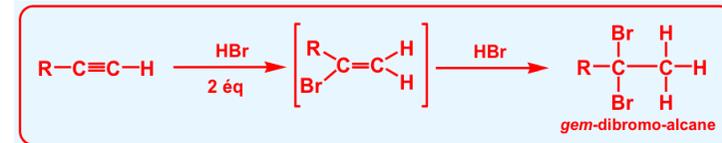
Lors de l'étape d'initiation les peroxydes vont former deux radicaux.

Ils réagissent avec HBr pour former le radical brome qui pourra s'ajouter sur la double liaison, c'est l'étape de propagation. Le radical brome s'es donc lié au CH2 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.



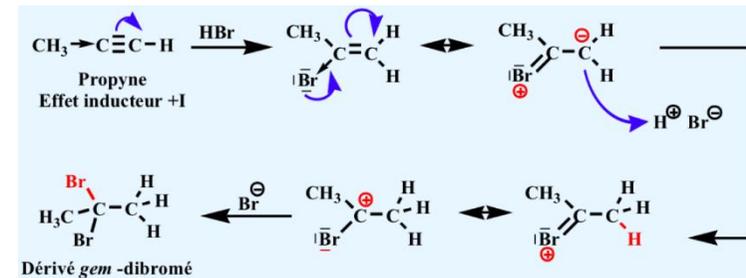
- Addition sur les alcynes

De la même façon que pour les alcènes, le brome va s'ajouter 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.

HCL ₃ Trichlorométhane Chloroforme	CHBr ₃ Bromoforme	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 : $RF \ll RCl < RBr < RI \quad +++$

Electronégativité ↑		Taille ↓
	F	1
	Cl	4
	Br	3
	I	5
	At	8

b) Dérivés halogénés insaturés

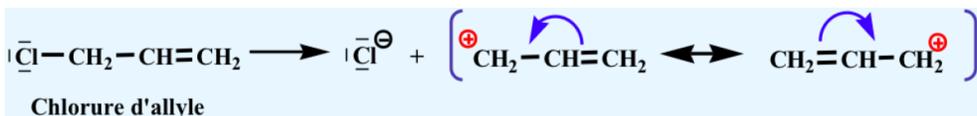
- Halogénures vinyliques

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.

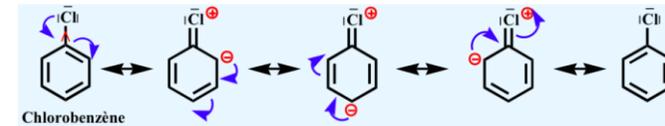


- Halogénures allyliques

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.

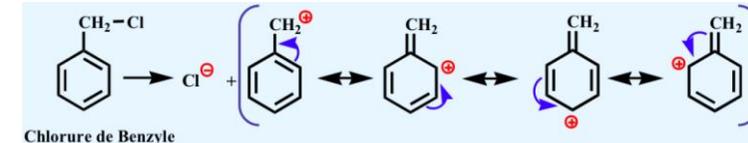


- Dérivés halogénés aromatiques



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 monohaloquinés

➤ 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

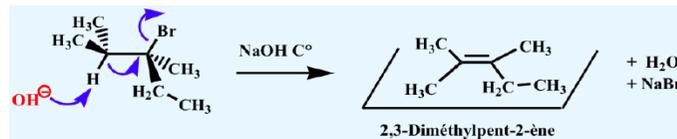
Cette élimination se fait en deux étapes et passe par un **intermédiaire réactionnel**, il y a formation d'un **carbocation tertiaire**. On met en présence un **halogène tertiaire** avec une base.

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



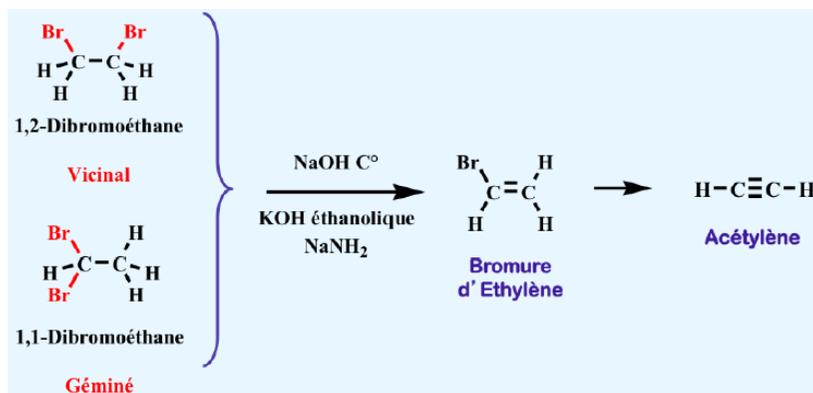
La règle de Zaïtev :

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



- Dérivés dihalogénés

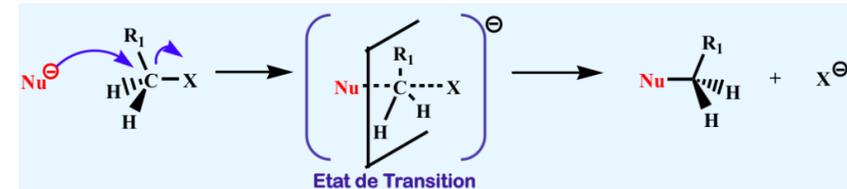
Un dérivé halogéné vicinal ou géminé après élimination donnera le même alcène.



b) Réaction de substitution nucléophile

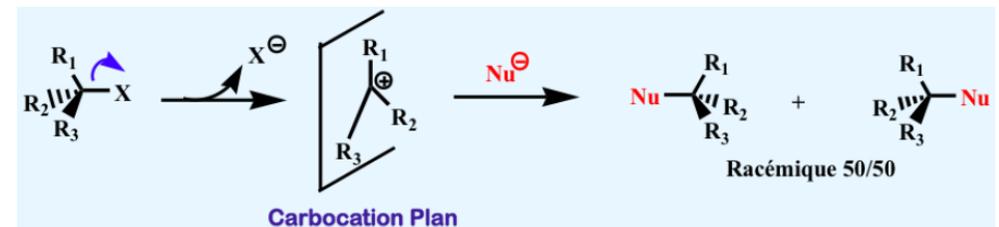
➤ Substitution Nucléophile de type 2

Se fait sur un **halogène primaire**. Le nucléophile agit sur le carbone électropositif. 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 +++

	Halogène Primaire → Ordre 2 → 1 étape	Halogène Tertiaire → Ordre 1 → 2 étapes
Soude concentrée → Elimination	<u>E2</u> - Etat de transition - Règle de Zaitsev	<u>E1</u> - Intermédiaire réactionnel - Règle de Zaitsev
Soude diluée → SN	<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⁻ 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.



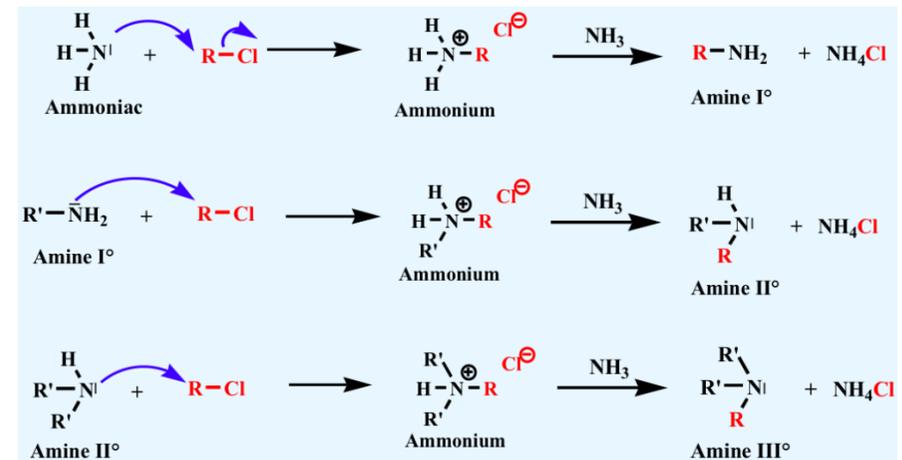
Le carbone chargé de l'alcyne peut substituer l'halogène. On obtient un alcyne disubstitué.



➤ La méthode d'Hofmann de préparation des amines

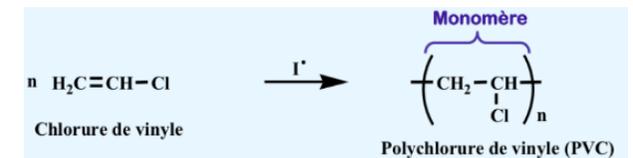
Le dnl de l'amine attaque le carbone électropositif. On forme un ammonium. En présence d'une base (NH₃), on forme une amine plus substituée que celle de départ.

⚠ Cette méthode **ne marche pas avec les amines tertiaires** car il n'y aura pas de H⁺ 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.

