



LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Nachos et Hyper'ion

Qui sont les halogènes ?



PRODUCED BY THE FOUNDATION FOR EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGY FOR NATIONAL SET WEEK 2003

PERIODIC TABLE of the ELEMENTS

DMITRI MENDELEYEV (1834 - 1907)

The Russian chemist, Dmitri Mendeleev, was the first to observe that if elements were listed in order of atomic mass, they showed regular (periodical) repeating properties. He formulated his discovery in a periodic table of elements, now regarded as the backbone of modern chemistry.

The crowning achievement of Mendeleev's periodic table lay in his prophecy of then, undiscovered elements. In 1869, the year he published his periodic classification, the elements gallium, germanium and scandium were unknown. Mendeleev left spaces for them in his table and even predicted their atomic masses and other chemical properties. Six years later, gallium was discovered and his predictions were found to be accurate. Other discoveries followed and their chemical behaviour matched that predicted by Mendeleev.

This remarkable man, the youngest in a family of 17 children, has left the scientific community with a classification system so powerful that it became the cornerstone in chemistry teaching and the prediction of new elements ever since. In 1955, element 101 was named after him: Md, Mendeleevium.

Legend for element states at room temperature:

- Gas
- Liquid
- Natural solid
- Man-made solid [synthetic]

Legend for element groups:

- ALKALI METALS
- ALKALI EARTH METALS
- TRANSITION METALS
- OTHER METALS
- OTHER NONMETALS
- HALOGENS
- NOBLE GASES
- RARE EARTH METALS

Table of elements with atomic number, symbol, name, and atomic mass. A hand-drawn circle highlights the halogen group (F, Cl, Br, I, At) and the noble gas group (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

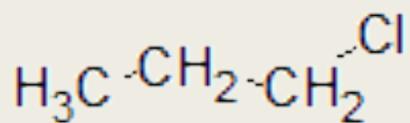
DEPARTMENT OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

Proudly sponsored by the SHUTTLEWORTH FOUNDATION

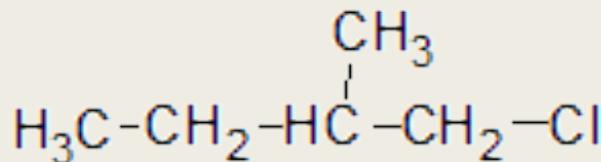
Faculté de Médecine de Nice

Les 3 plus utilisés sont le Brome, le chlore et l'iode.

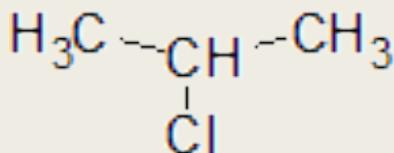
Rappels nomenclature



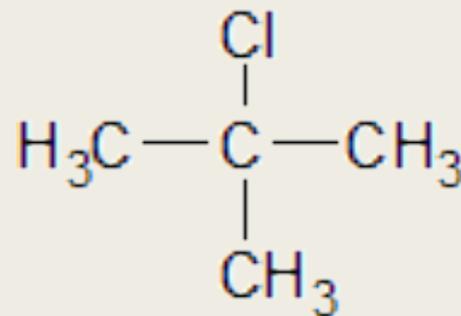
1-Chloropropane



1-Chloro-2-méthylbutane



2-Chloropropane



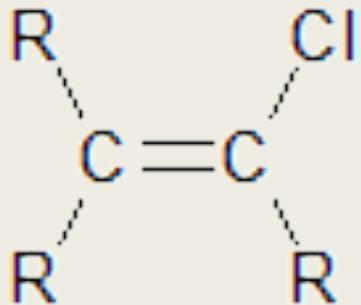
2-chloro-2-méthylpropane

Quels sont les halogènes primaires, secondaires et tertiaires ?

Rappels nomenclature

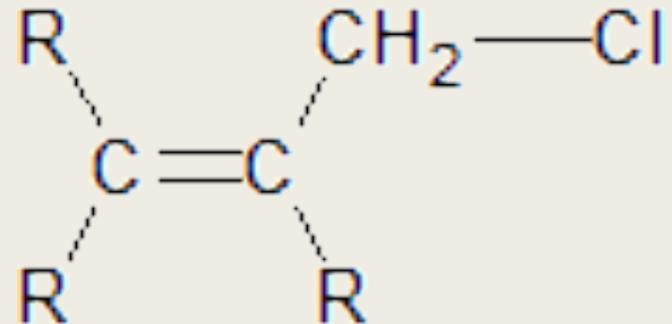
Chlore en position **vinyle**

→ l'halogène est directement sur le carbone de la double liaison.



Chlore en position **allylique**

→ l'halogène n'est pas lié au carbone de la double liaison, il y en a un supplémentaire qui les sépare.

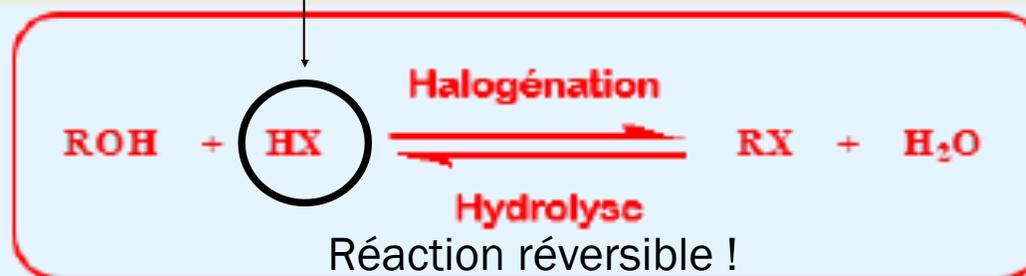


I. Préparation

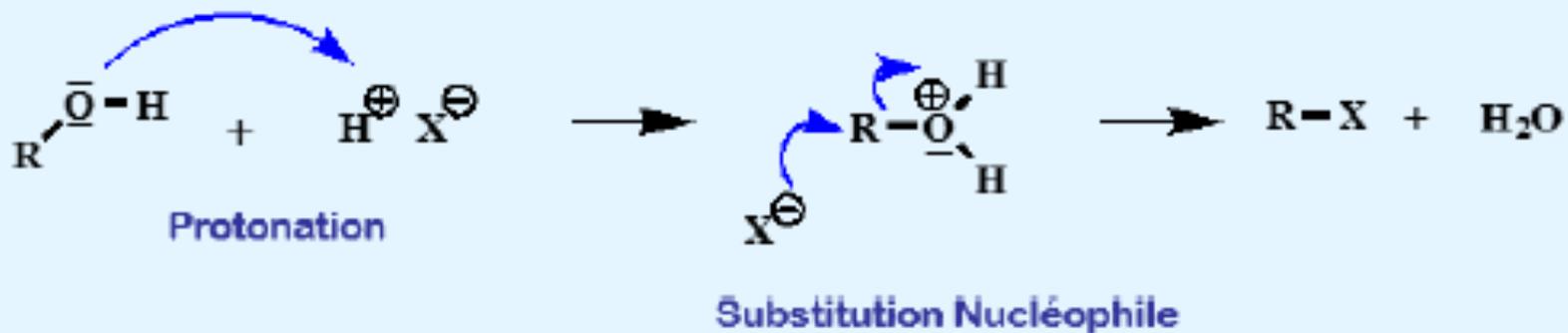
1) Les Substitutions → des alcools

L'alcool (avec un hydracide)
c'est de l'eau!

Action d'un hydracide

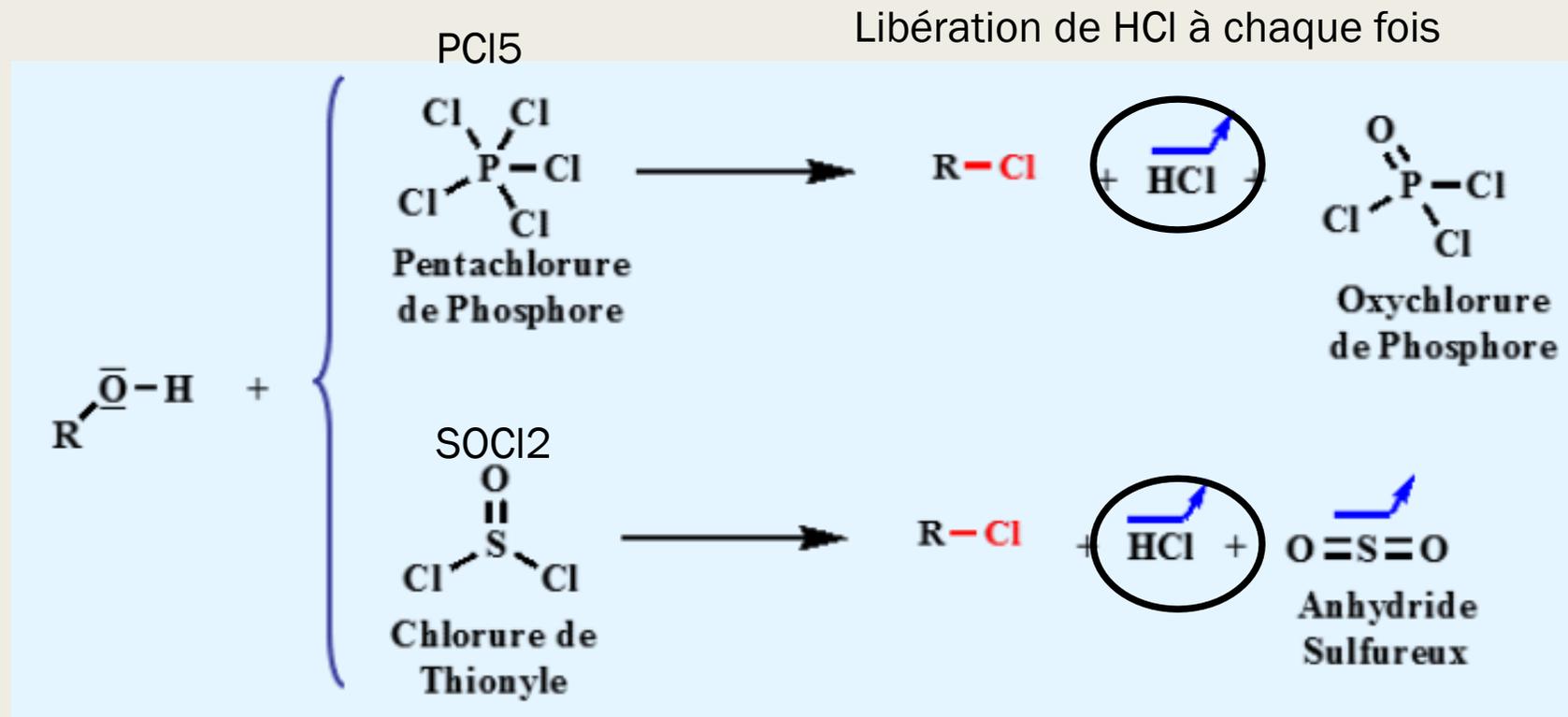


Mécanisme réactionnel



I. Préparation

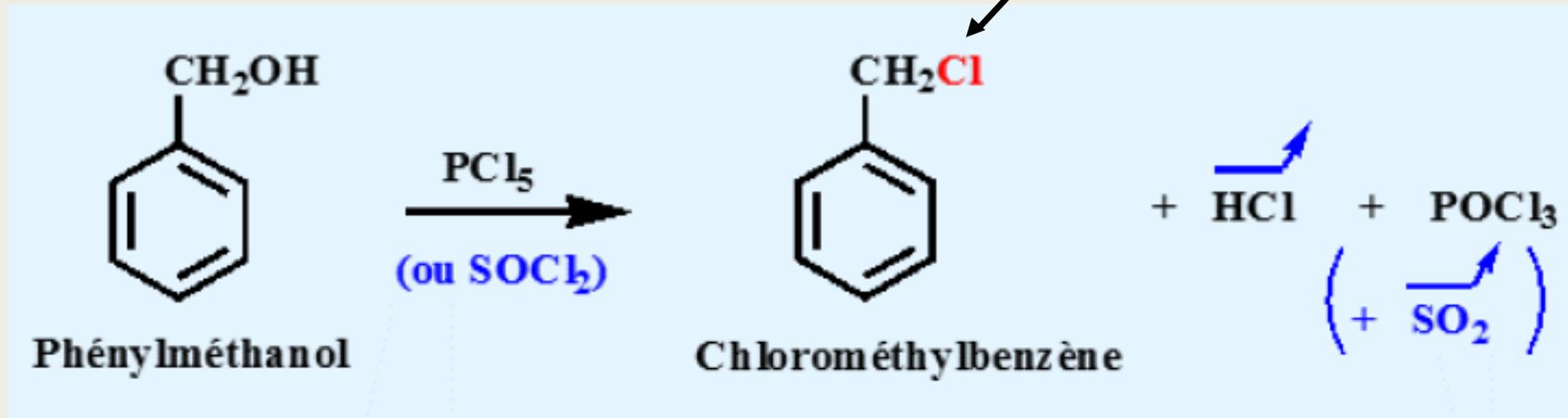
1) Les Substitutions → des alcools



I. Préparation

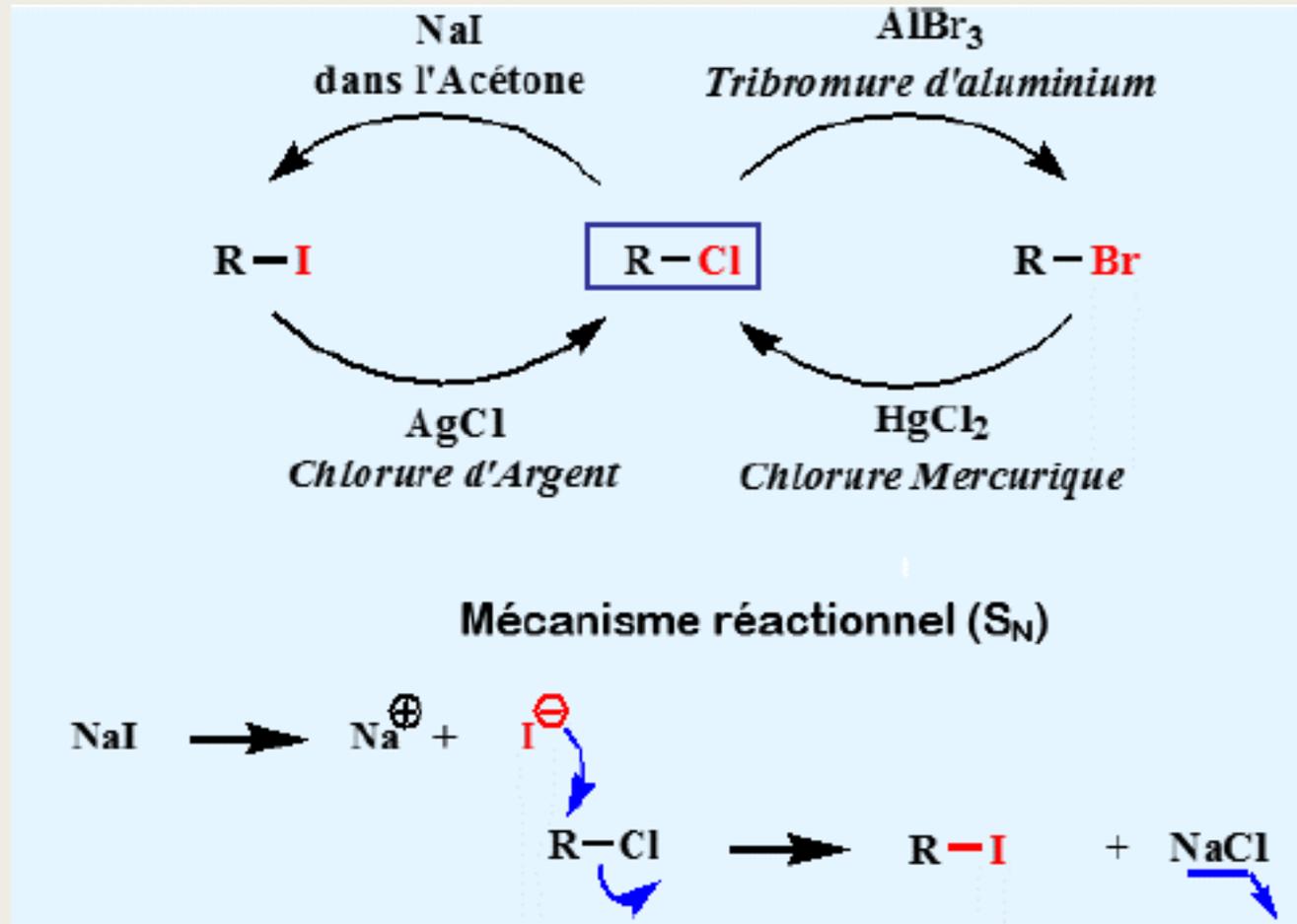
1) Les Substitutions → Arylméthanol

Nom de la position ?



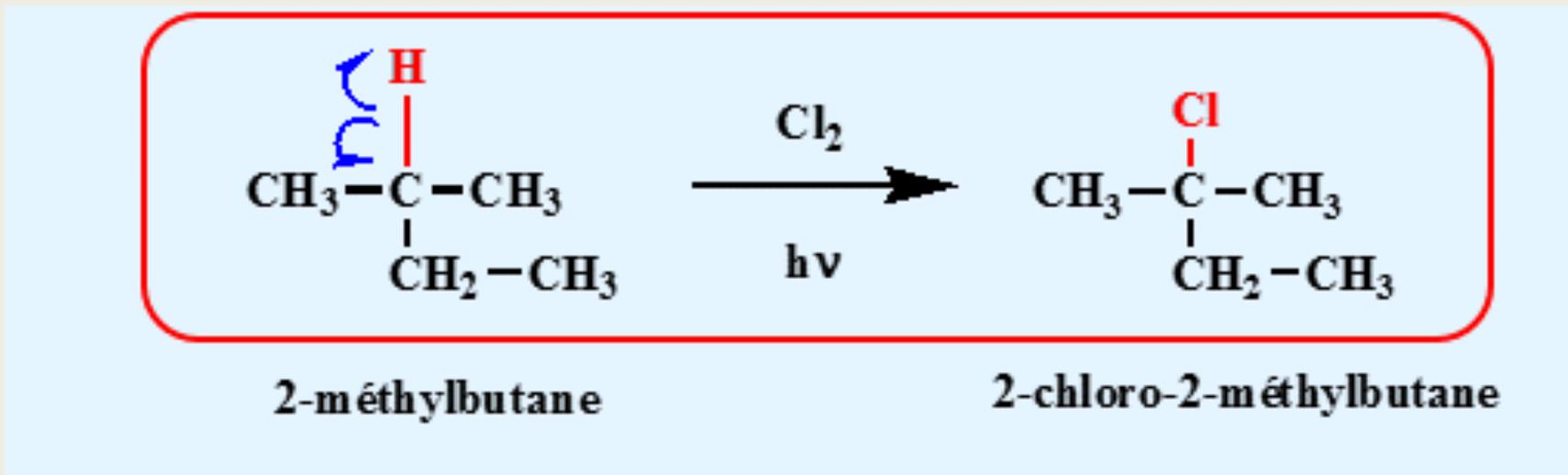
I. Préparation

1) Les Substitutions → Transhalogénéation



I. Préparation

1) Les Substitutions → Alcanes

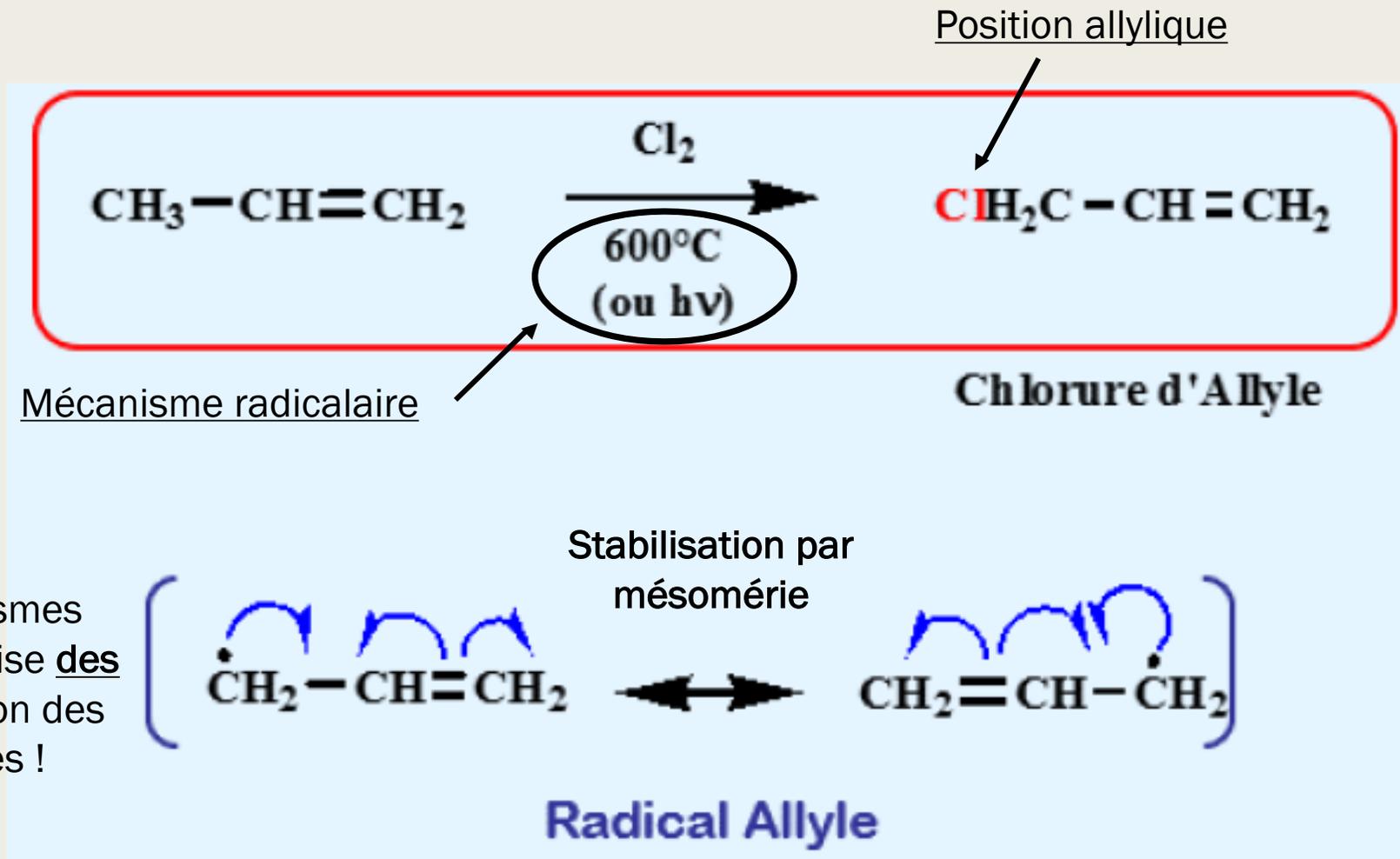


Ordre de stabilité des radicaux :



I. Préparation

1) Les Substitutions → Alcènes



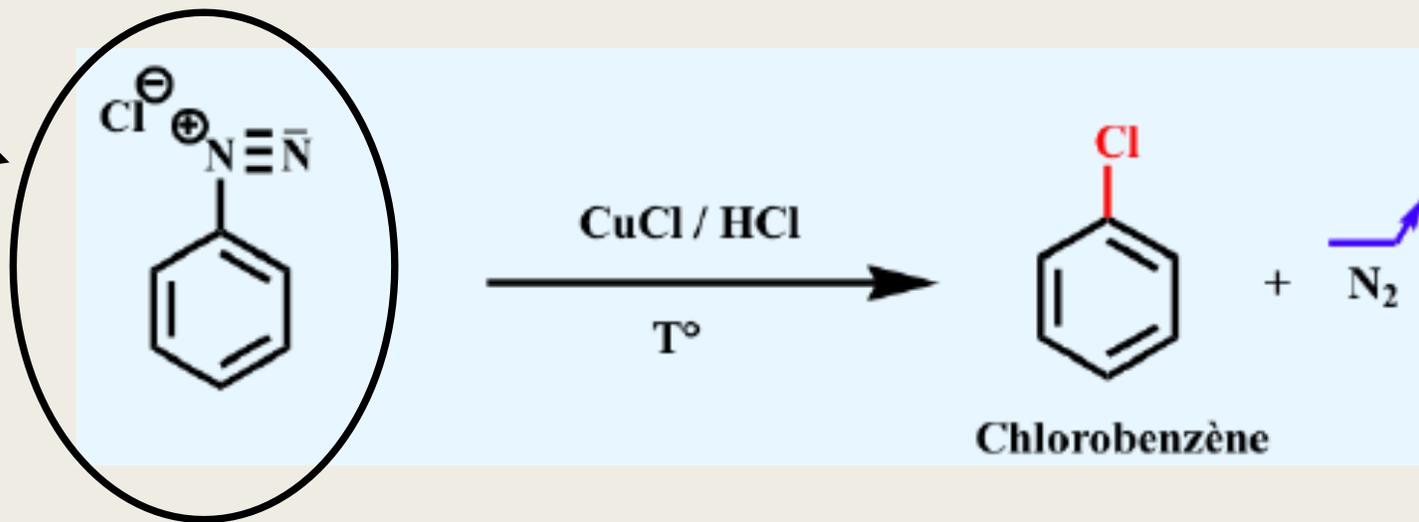
Pour les mécanismes radicalaires on utilise des demi-flèches et non des flèches entières !

I. Préparation

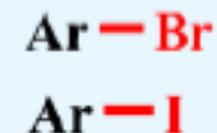
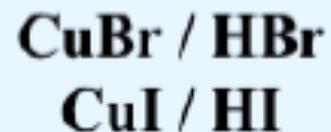
1) Les Substitutions → Dégradation des diazoïques

Réaction de Sandmeyer

Diazoïque
Composé stable
à basse
température
(ils seront vu
plus tard en
détails dans un
autre cours)



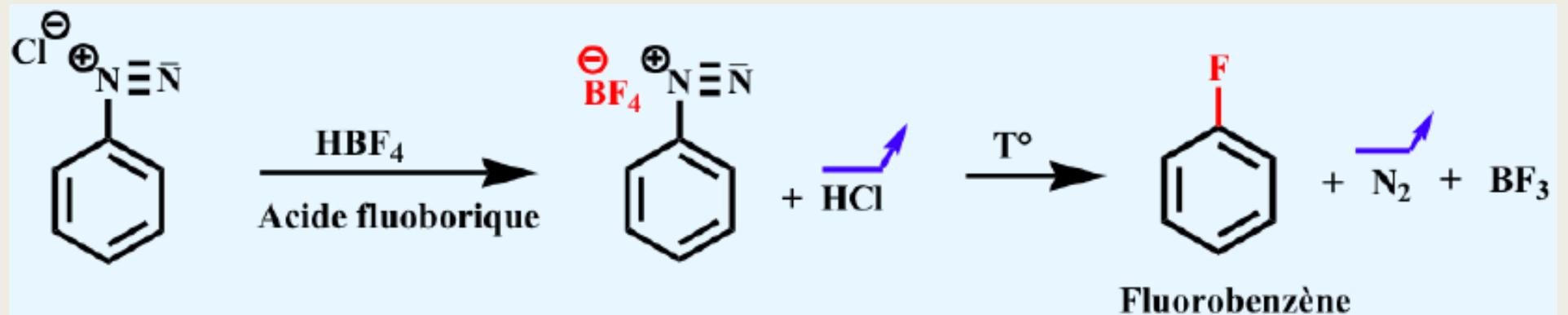
La même chose peut être faite avec les Brome ou l'iode !
MAIS pas avec le fluor ! +++



I. Préparation

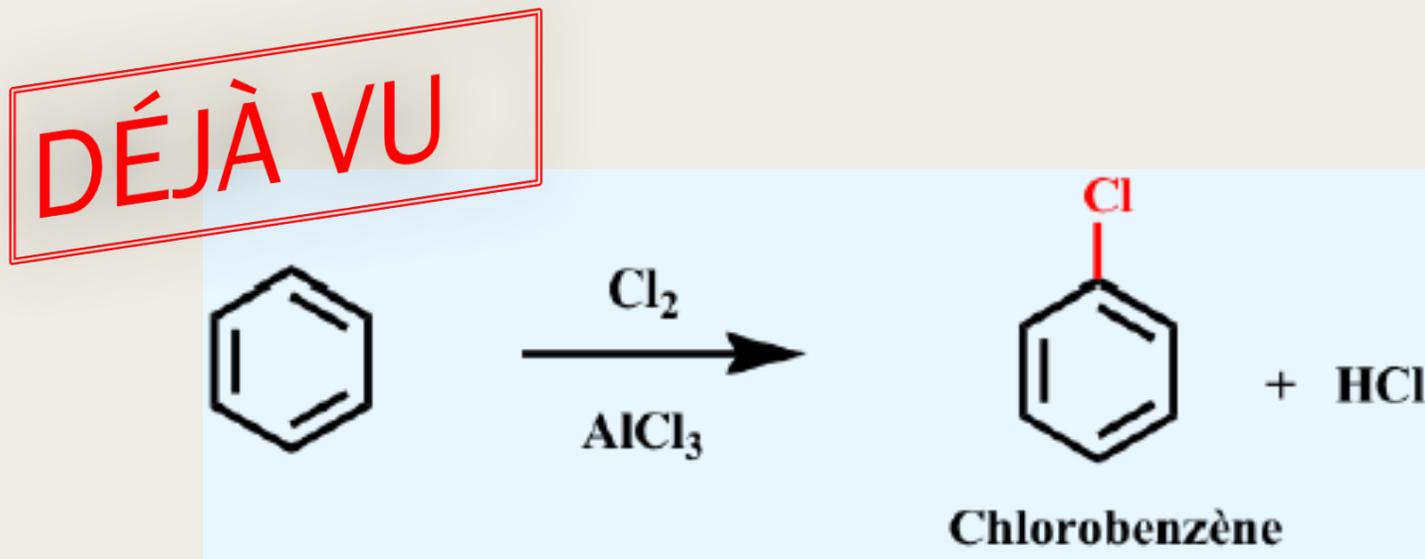
1) Les Substitutions → Dégradation des diazoïques

Méthode de Schiemann → Uniquement pour le **FLUOR**



I. Préparation

1) Les Substitutions → Benzène

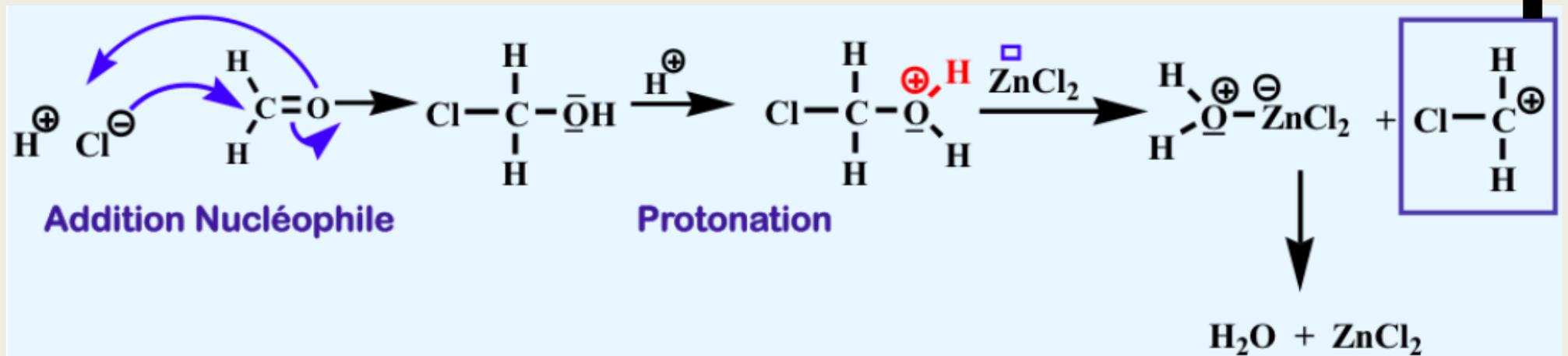
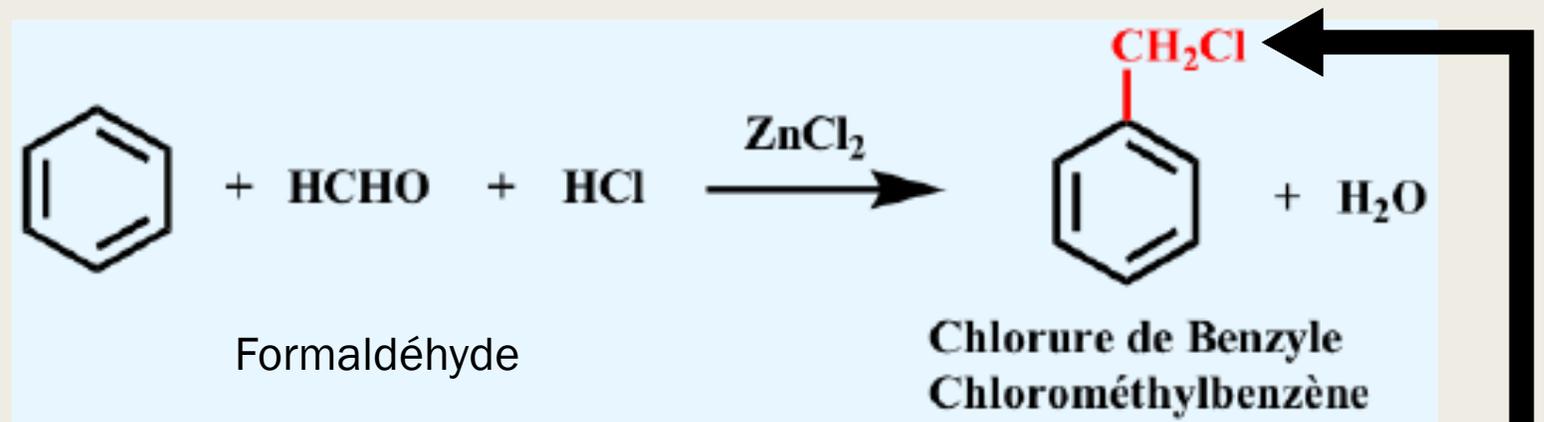


I. Préparation

1) Les Substitutions → Benzène



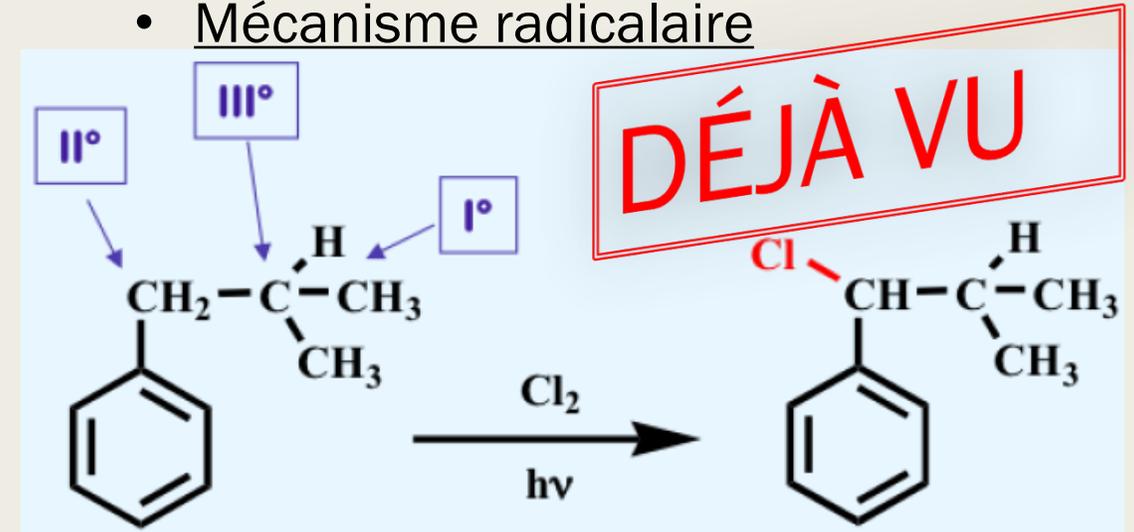
Chlorométhylation de Blanc



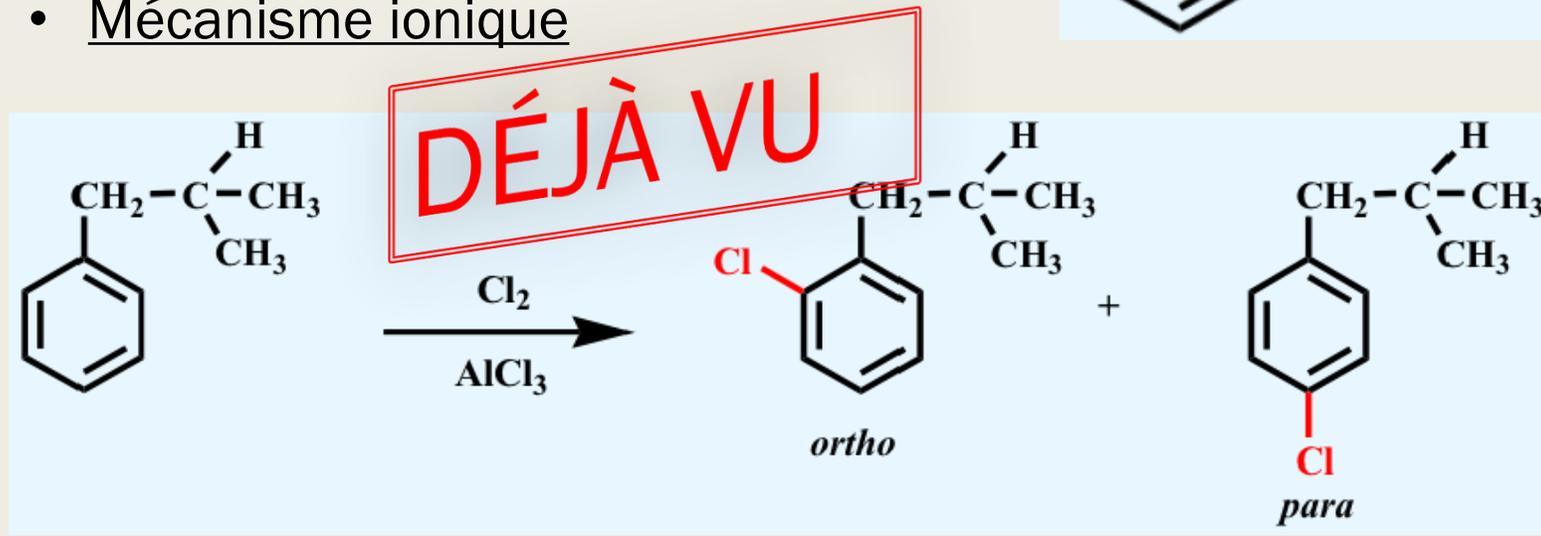
I. Préparation

1) Les Substitutions → Alkylbenzène

- Mécanisme radicalaire



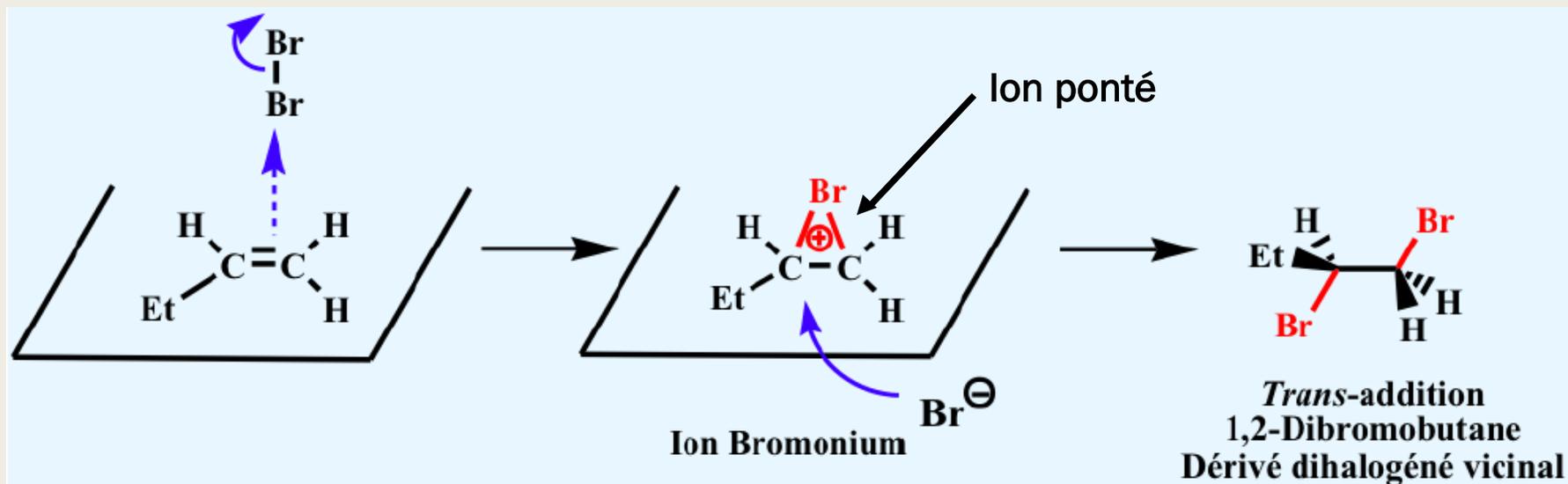
- Mécanisme ionique



I. Préparation

2) Les Additions → Alcènes

- L'halogénéation

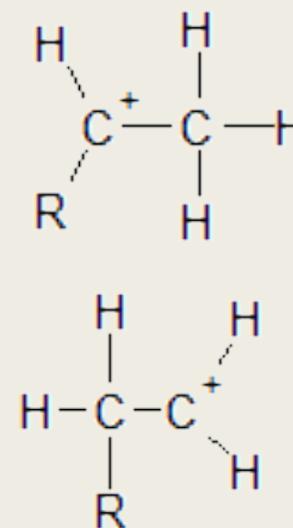
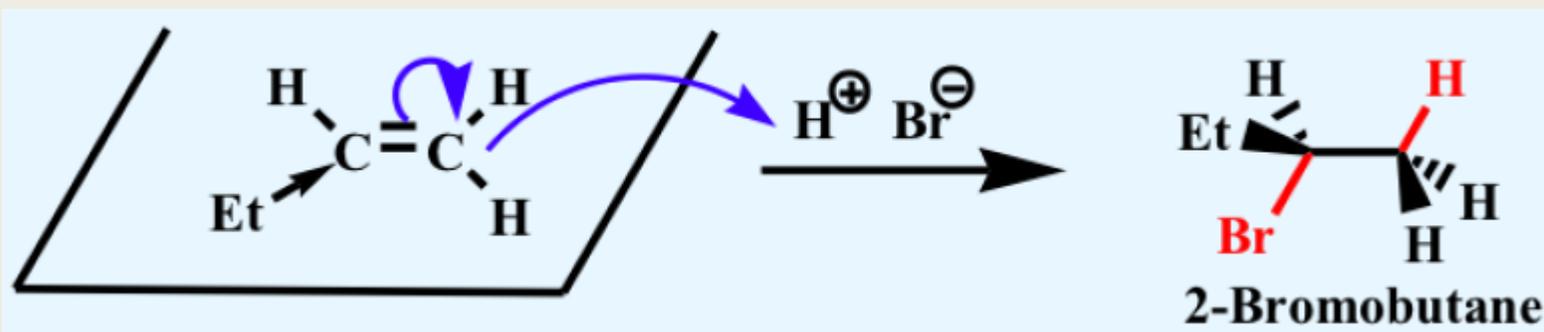
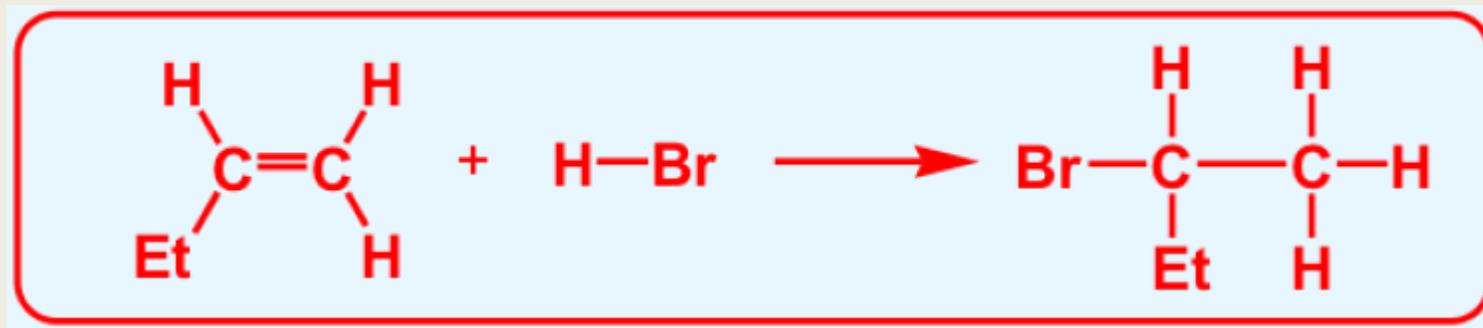


I. Préparation

2) Les Additions → Alcènes

- L'hydro-halogénéation

➤ Mécanisme ionique → règle de Markovnikov +++



Le plus stable
→ Effet +I

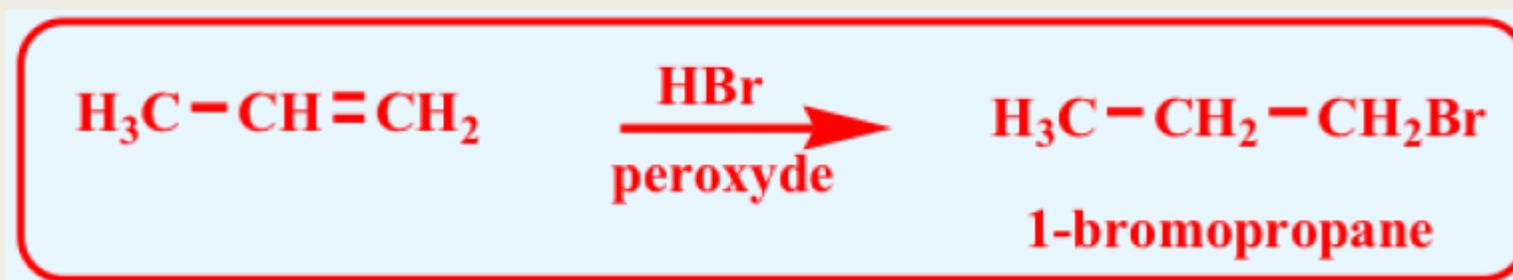
I. Préparation

2) Les Additions → Alcènes

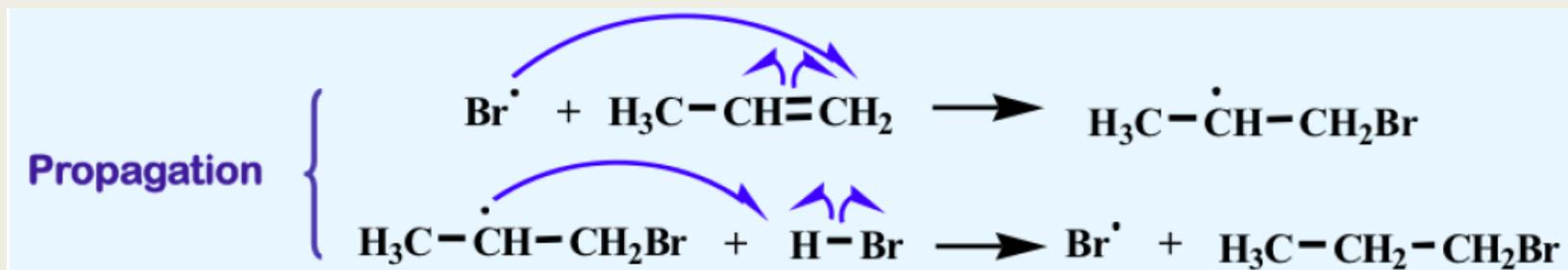
- L'hydro-halogénéation

➤ Mécanisme radicalaire → effet Karash +++

C'est environ « l'inverse de Markovnikov »



- 1 étape d'initiation
- 1 étape de propagation

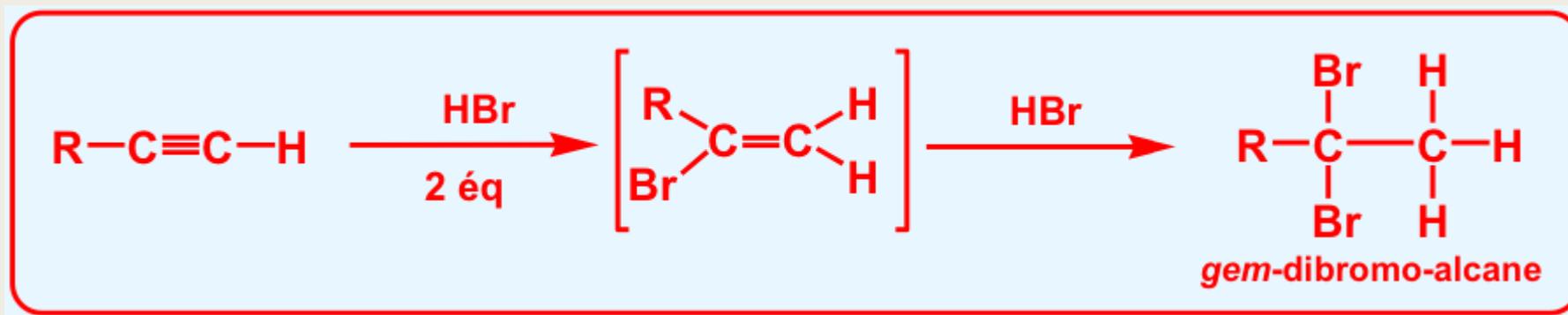


I. Préparation

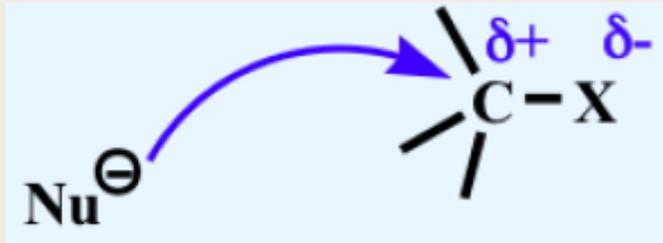
2) Les Additions → Alcynes

C'est la même chose que pour les alcènes !

→ Règle de Markovnikov +++



II. Réactivité



La réactivité est liée à la polarisation de la liaison C-X due à l'électronégativité de l'halogène.

→ Plus le carbone sera substitué plus il y aura un effet +I qui stabilisera le carbocation.

Les dérivés halogénés saturés

→ La réactivité est inversement proportionnelle à l'électronégativité des halogènes
→ Plus l'atome est volumineux et plus il sera réactif car la liaison se cassera plus facilement



Le tutorat est gratuit. Toute vente ou reproduction est interdite.

Electronégativité

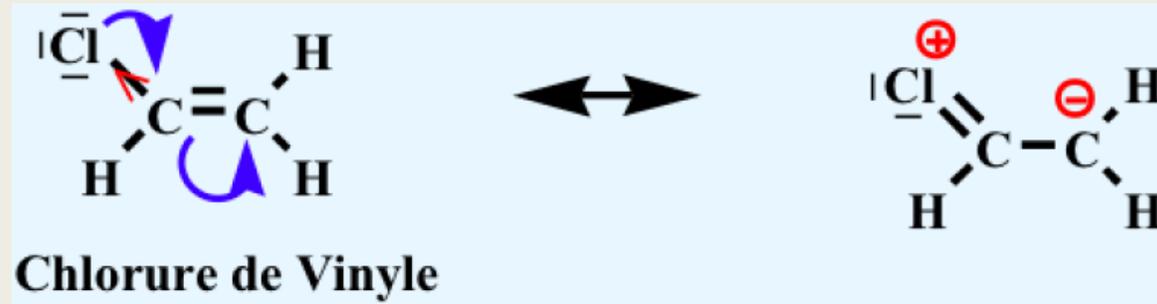
Element	Electronegativity
He	4.00
Ne	20.18
Ar	39.95
Kr	83.80
Xe	131.29
Rn	(222)
O	16.00
F	19.00
S	32.06
Cl	35.45
Br	79.90
I	126.90
At	(210)
Po	(209)

Taille

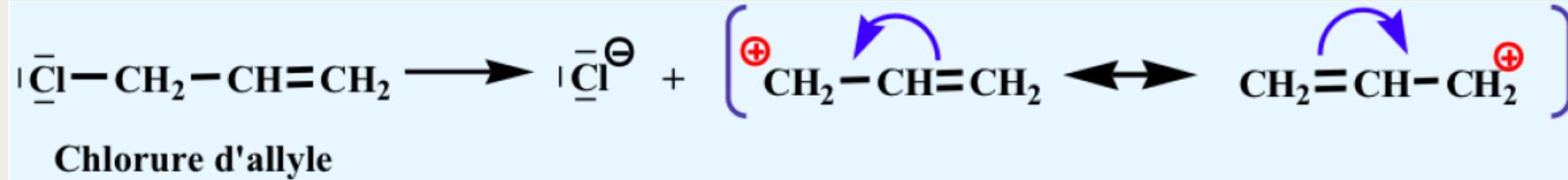


II. Réactivité

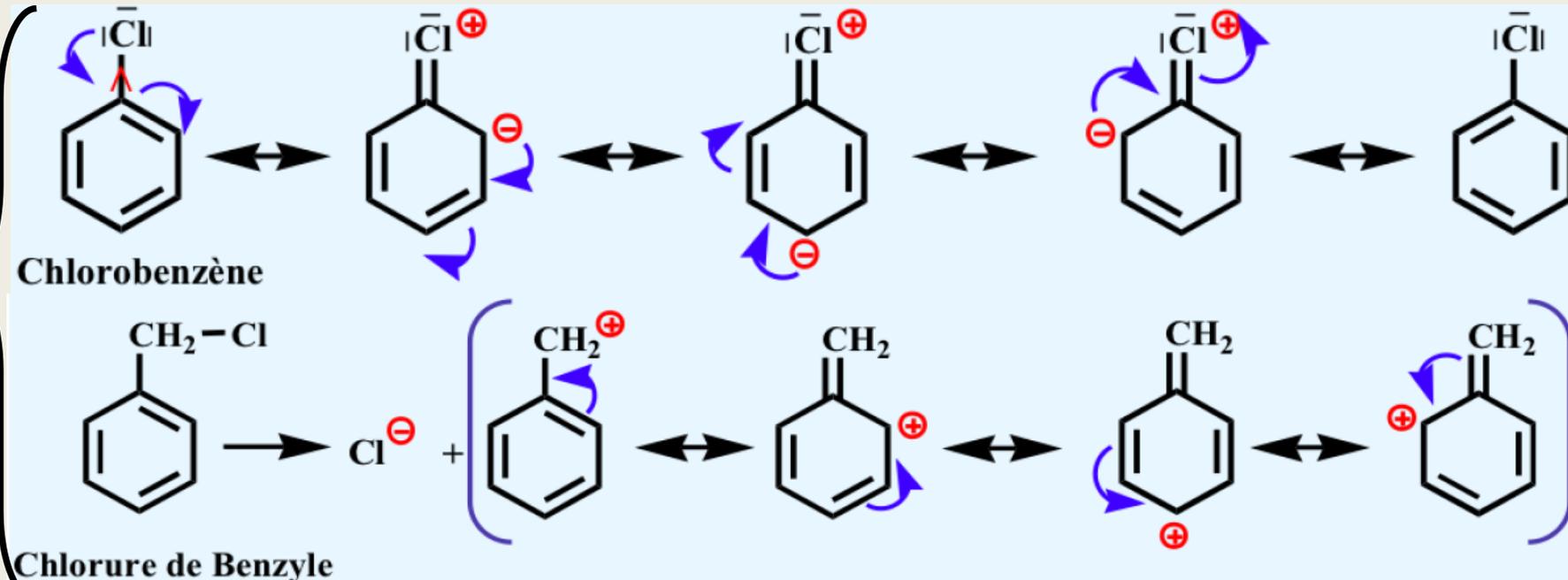
○ Halogénures vinyliques



○ Halogénures allyliques



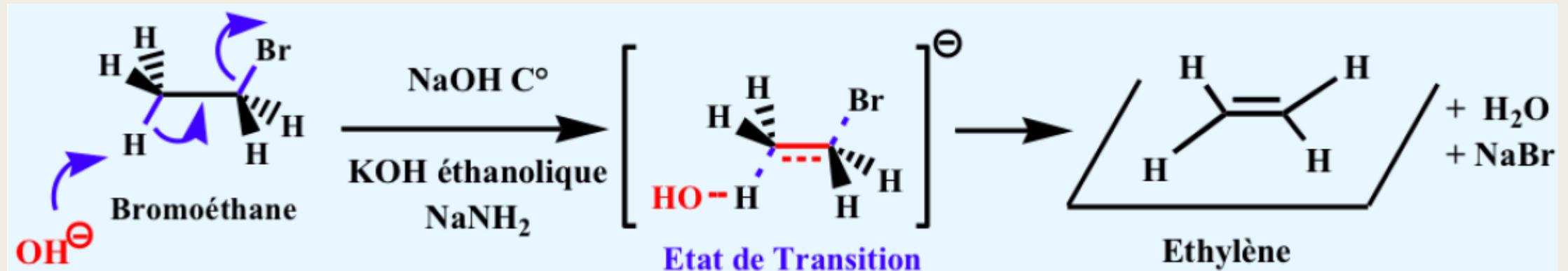
○ Halogénures allyliques



III. Propriétés chimiques

1) Les Eliminations → E2

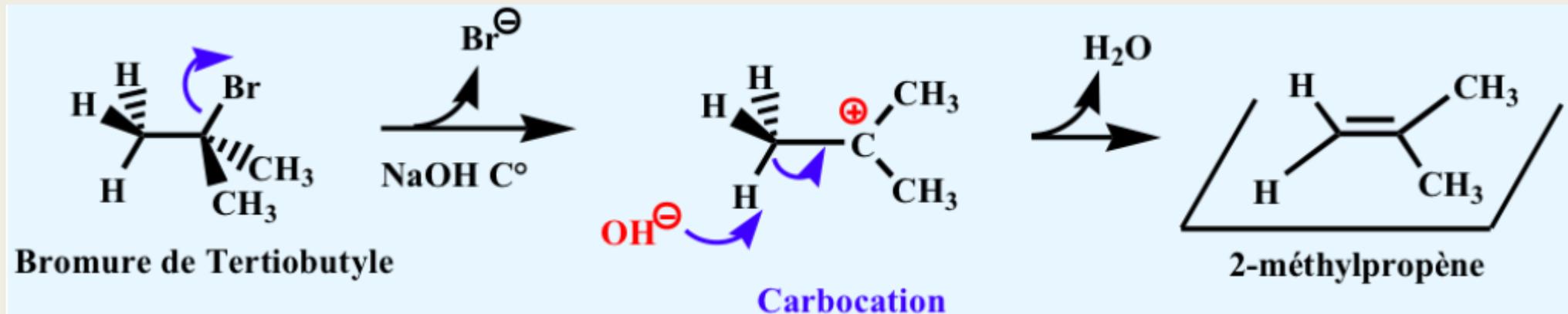
- Halogène Primaire
- Base Forte
- Etat de transition ≠ intermédiaire réactionnel



III. Propriétés chimiques

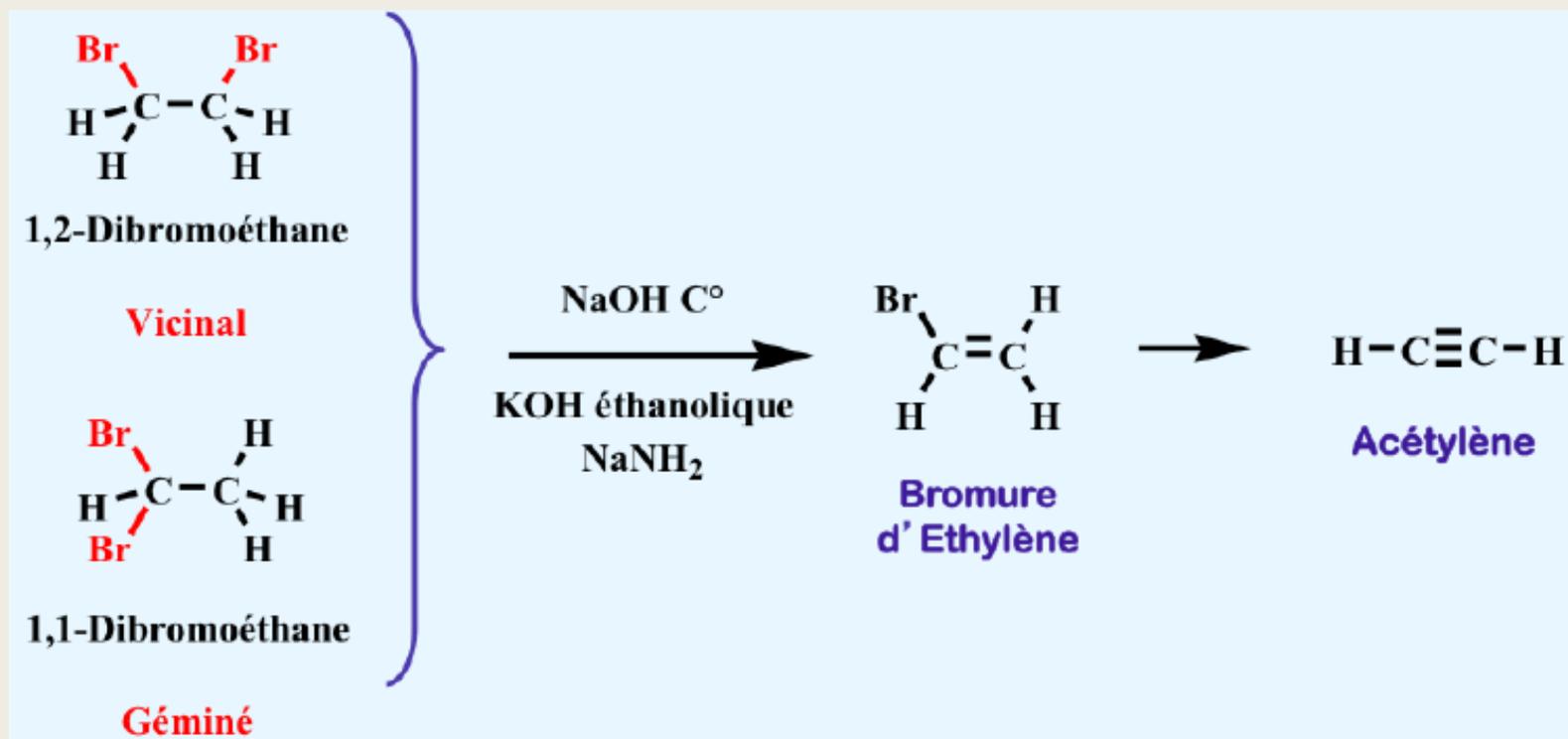
1) Les Eliminations → E1

- Halogène Tertiaire
- Base Forte
- 2 étapes → carbocation → Intermédiaire réactionnel
- Règle de Zaitsev → dérivé le plus substitué



III. Propriétés chimiques

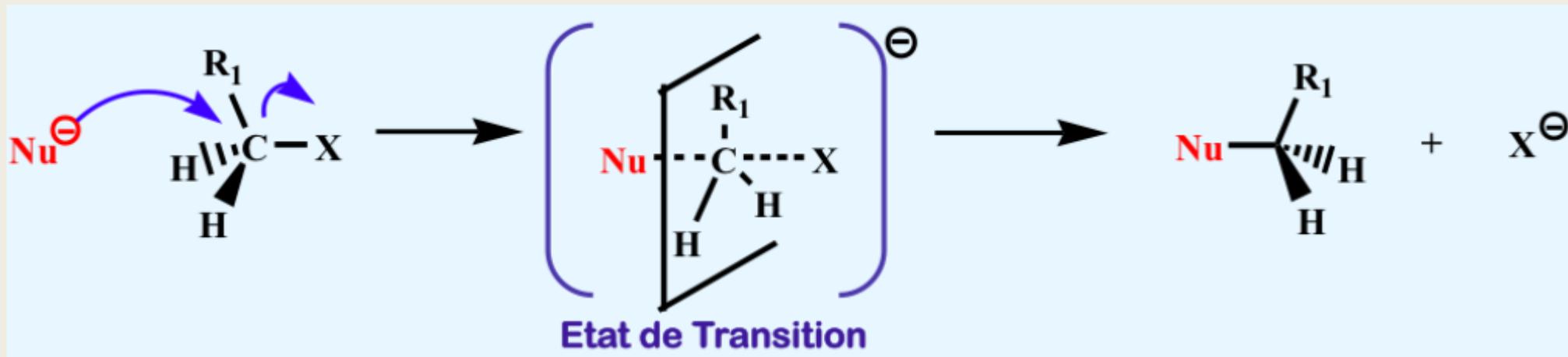
1) Les Eliminations → Dérivés dihalogénés



III. Propriétés chimiques

2) Les Substitutions Nucléophiles → SN2

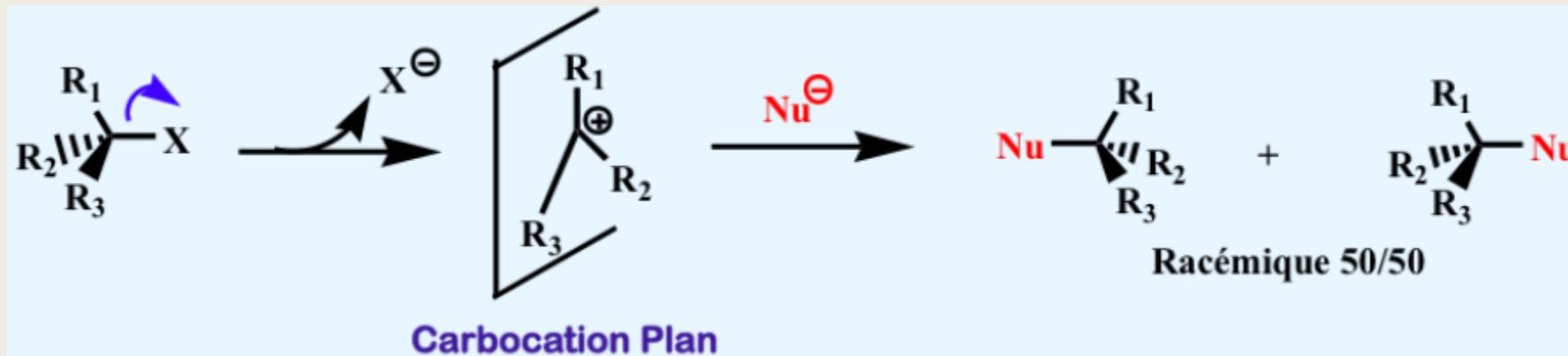
- Halogène Primaire
- Etat de transition ≠ intermédiaire réactionnel
- 1 seule étape
- Inversion de Walden si le composé de départ possède un carbone asymétrique (et seulement si !)



III. Propriétés chimiques

2) Les Substitutions Nucléophiles → SN1

- Halogène Tertiaire
- 2 étapes → carbocation → Intermédiaire réactionnel
- Mélange racémique 50/50 si carbone asymétrique



III. Propriétés chimiques



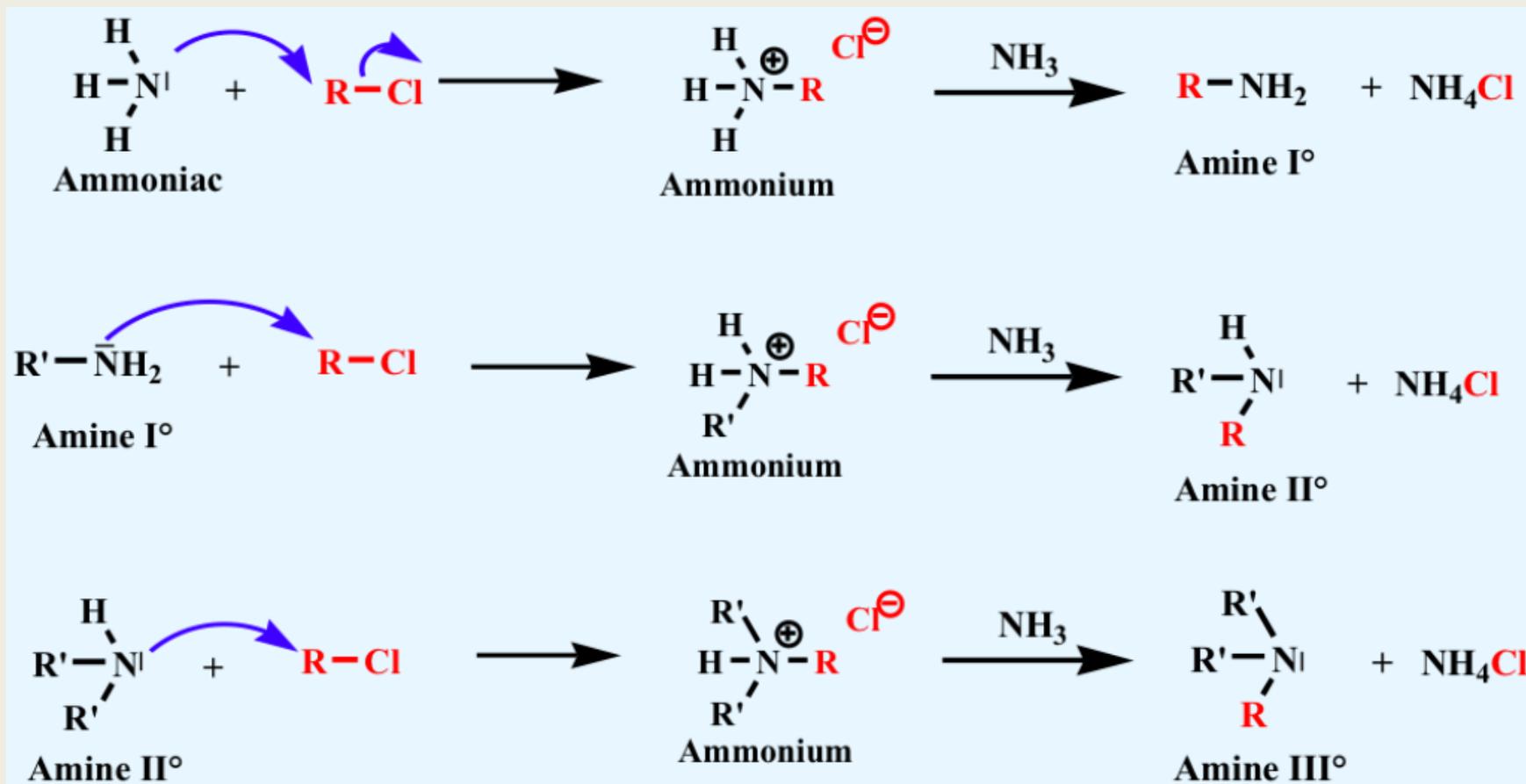
Récap

	Halogène Primaire	Halogène Secondaire	Halogène Tertiaire
	→ Ordre 2 → 1 étape		→ Ordre 1 → 2 étapes
Soude concentrée → Elimination	<u>E2</u> <ul style="list-style-type: none">- Etat de transition- Règle de Zaitsev	E1 ou E2 Ça ne tombera pas !	<u>E1</u> <ul style="list-style-type: none">- Intermédiaire réactionnel ++++- Règle de Zaitsev
Soude diluée → SN	<u>SN2</u> <ul style="list-style-type: none">- Etat de transition- Inversion de Walden	SN1 ou SN2	<u>SN1</u> <ul style="list-style-type: none">- Intermédiaire réactionnel +++- Mélange racémique

III. Propriétés chimiques

2) Les Substitutions Nucléophiles

Méthode d'Hofmann de préparation des amines



Ne marche pas avec les
Amines III^{aire} !!