

# LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS

Nachos et Hyper'ion

# Qui sont les halogènes ?



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

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

# PERIODIC TABLE of the ELEMENTS

Proudly sponsored by the  
**SHUTTLEWORTH  
FOUNDATION**  
[Supporting national education]  
Tel: 01273 575 1000 Fax: 01273 575 1001 [www.shuttleworthfoundation.org](http://www.shuttleworthfoundation.org)

Symbol	Element name	Atomic number	Atomic mass
H	Hydrogen	1	1.01

At room temperature the element is:

- Gas
- Liquid
- Natural solid
- Man-made solid (synthetic)

Legend: ALKALI METALS, ALKALI EARTH METALS, TRANSITION METALS, OTHER METALS, LANTHANIDE SERIES, ACTINIDE SERIES, HALOGENS, NOBLE GASSES, RARE EARTH METALS.

## DMITRI MENDELEYEV (1834 - 1907)

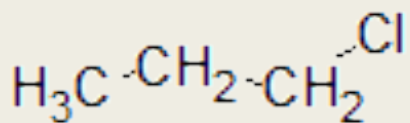
The Russian chemist, Dmitri Mendeleev, was the first to observe that if elements were listed in order of atomic mass, they showed regular (periodical) repeating properties. He formulated his discovery in a periodic table of elements, now regarded as the backbone of modern chemistry.

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.

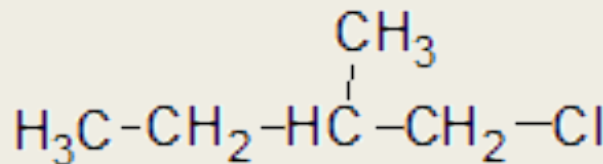
III B 3	IV B 4	V B 5		VI B 6	VII B 7	VIII 8		VIII 9		VIII 10		IB 11	IIB 12		IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIIA 18												
Scandium 21 44.96	Titanium 22 47.88	Vanadium 23 50.94	Chromium 24 52.00	Manganese 25 54.94	Iron 26 55.85	Cobalt 27 58.93	Nickel 28 58.69	Copper 29 63.55	Zinc 30 65.39	Gallium 31 69.72	Germanium 32 72.61	Arsenic 33 74.92	Selenium 34 78.96	Bromine 35 79.90	Aluminium 13 26.98	Silicon 14 28.09	Phosphorus 15 30.97	Sulphur 16 32.07	Chlorine 17 35.45	Argon 18 39.95												
Rubidium 37 85.47	Strontium 38 87.62	Yttrium 39 88.91	Zirconium 40 91.22	Niobium 41 92.91	Molybdenum 42 95.94	Technetium 43 [98]	Ruthenium 44 101.07	Rhodium 45 102.91	Palladium 46 106.42	Silver 47 107.87	Cadmium 48 112.41	Indium 49 114.82	Tin 50 118.71	Antimony 51 121.76	Caesium 55 132.91	Barium 56 137.33	Lanthanide Series	Hafnium 72 178.49	Tantalum 73 180.95	W Tungsten 74 183.85	Rhenium 75 186.21	Osmium 76 190.23	Iridium 77 192.22	Platinum 78 195.08	Gold 79 196.97	Mercury 80 200.59	Thallium 81 204.38	Lead 82 207.20	Bismuth 83 208.98	Polonium 84 [209]	Astatine 85 [210]	Radon 86 [222]
Francium 87 [223]	Radium 88 [226]	Actinide Series	Rutherfordium 104 [261]	Dubnium 105 [262]	Seaborgium 106 [263]	Bohrium 107 [264]	Hassium 108 [265]	Meitnerium 109 [266]	Lanthanum 57 138.91	Cerium 58 140.12	Praseodymium 59 140.91	Niodymium 60 144.24	Promethium 61 [145]	Samarium 62 150.36	Europium 63 151.96	Gadolinium 64 157.25	Terbium 65 158.93	Dysprosium 66 162.50	Holmium 67 164.93	Erbium 68 167.26	Thulium 69 168.93	Ytterbium 70 173.04	Lutetium 71 174.96									
Actinium 89 227.03	Thorium 90 232.04	Protactinium 91 231.04	Uranium 92 238.03	Neptunium 93 237.05	Plutonium 94 244.06	Americium 95 243.06	Curium 96 247.07	Berkelium 97 247.07	Californium 98 251.08	Einsteinium 99 252.08	Fermium 100 257.10	Mendelevium 101 258.10	Nobelium 102 259.10	Lr																		

## Rappels nomenclature



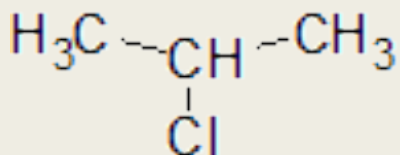
?

1-Chloropropane



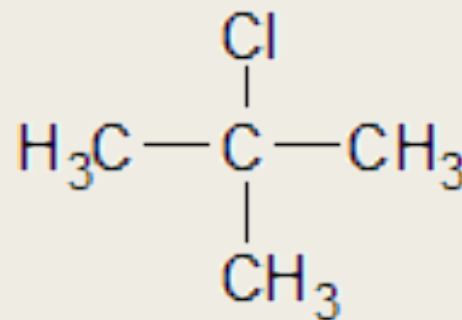
?

1-Chloro-2-méthylbutane



?

2-Chloropropane



?

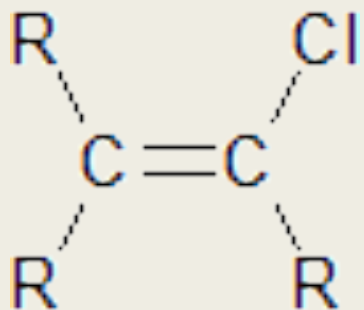
2-chloro-2-méthylpropane

Quels sont les halogènes primaires, secondaires et tertiaires ?

## Rappels nomenclature

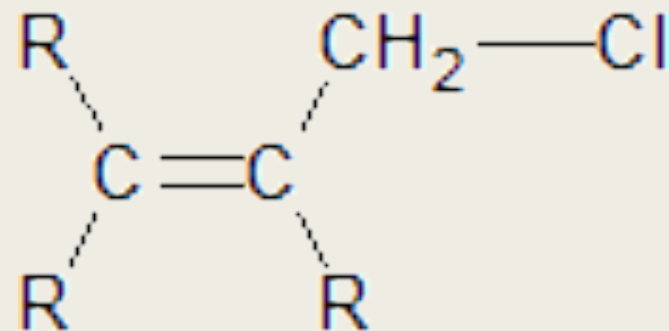
Chlore en position **vinyle**

→ 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.

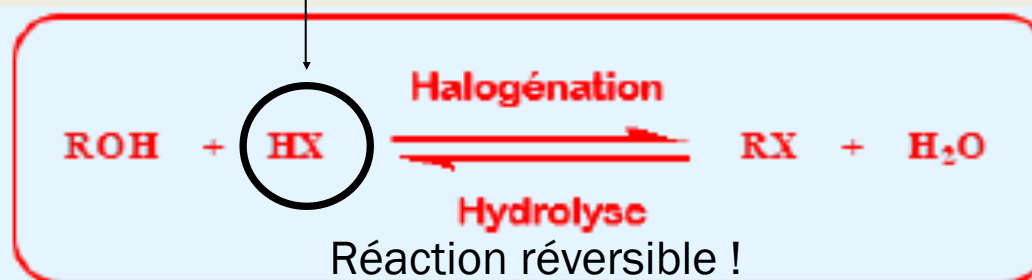


# I. Préparation

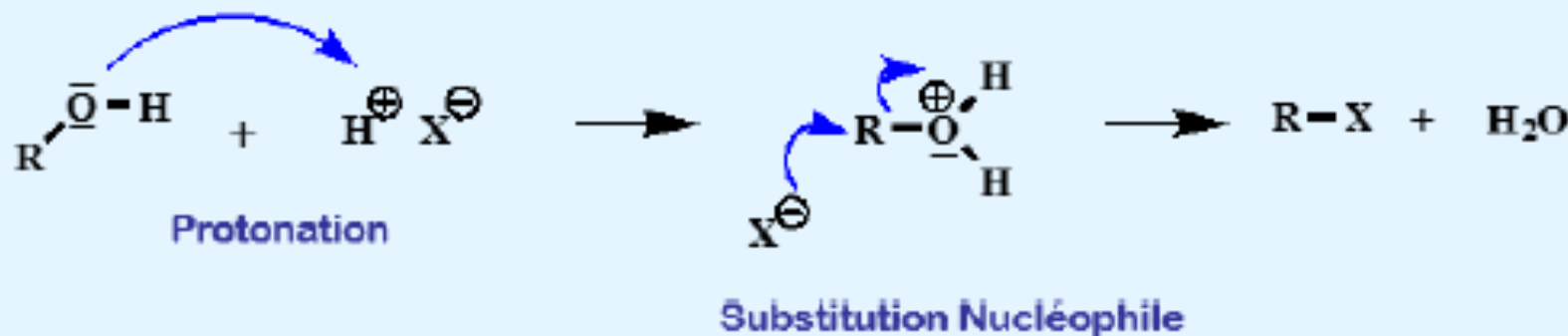
## 1) Les Substitutions → des alcools

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

Action d'un hydracide



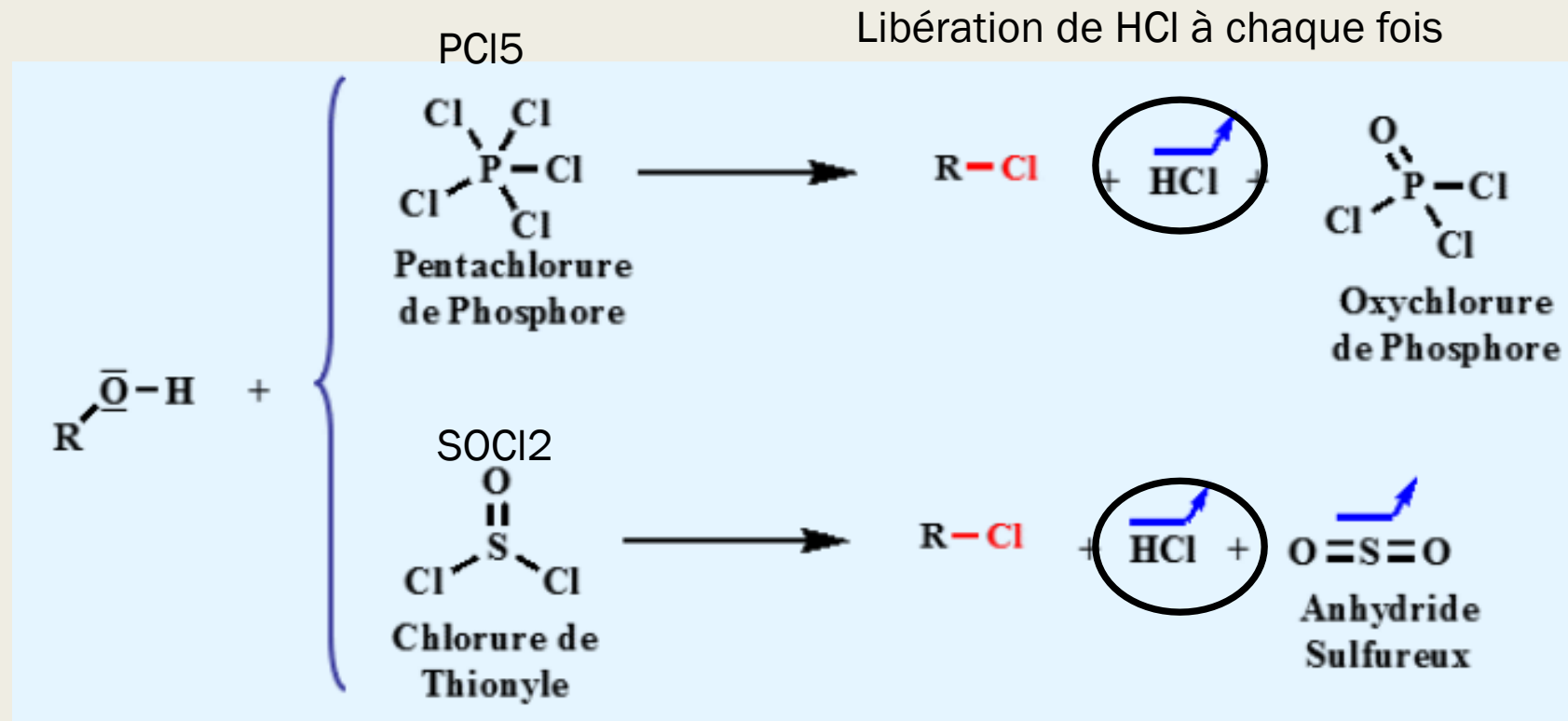
Mécanisme réactionnel





# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → des alcools

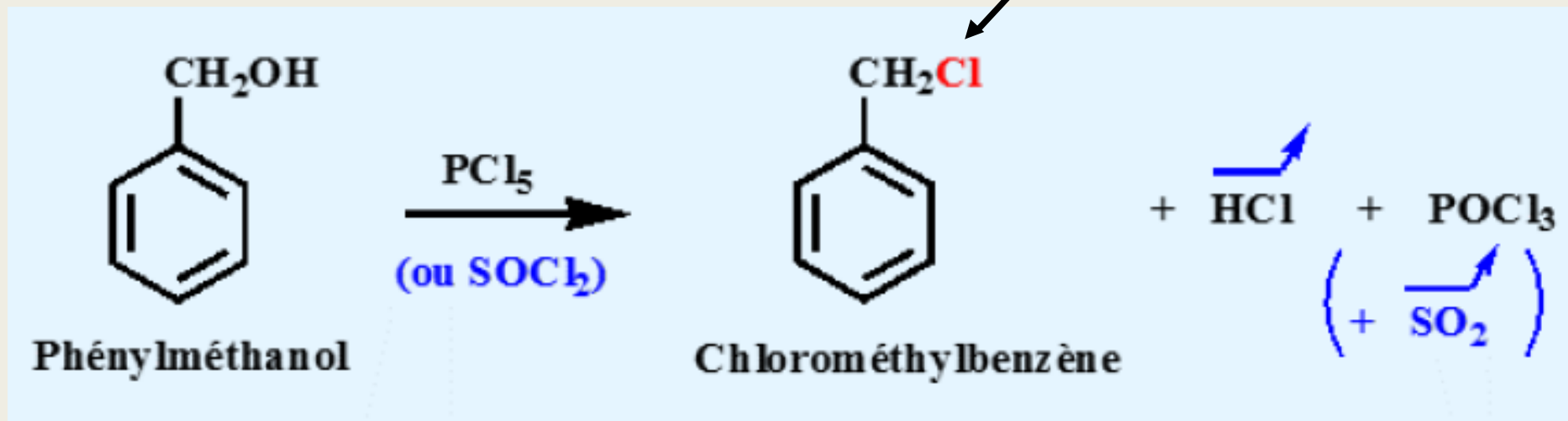


# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Arylméthanol

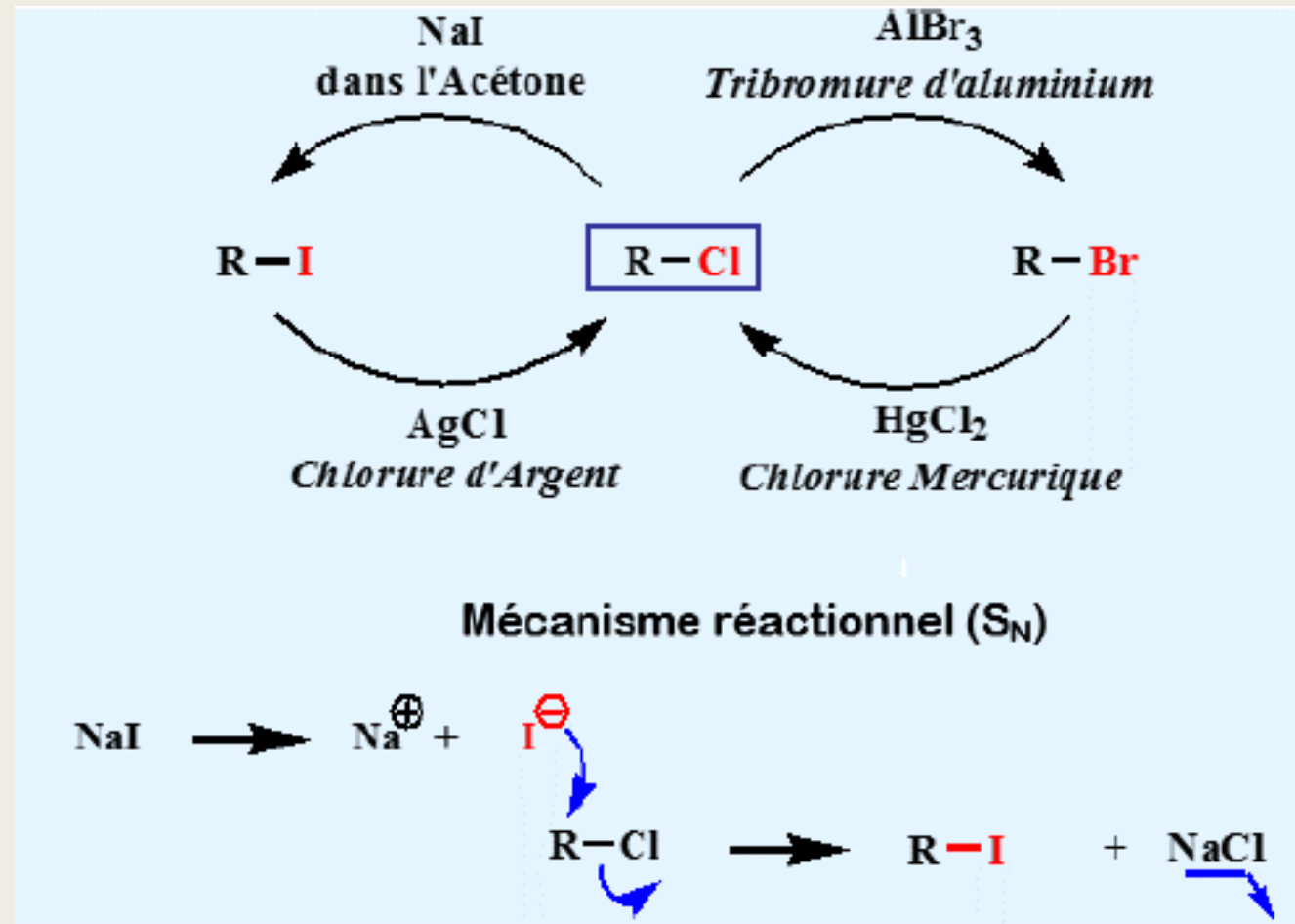


Nom de la position ?



# I. Préparation

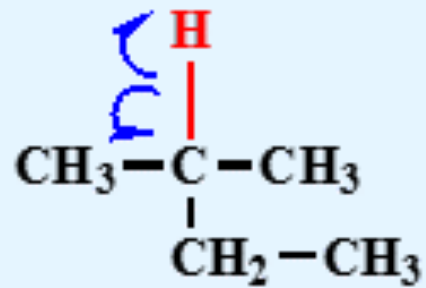
## 1) Les Substitutions → Transhalogénéation



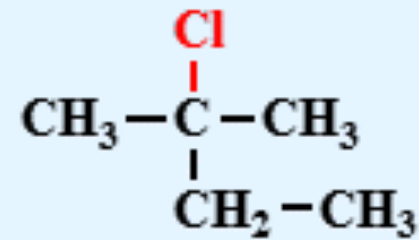
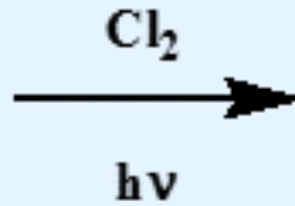


# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Alcanes



2-méthylbutane



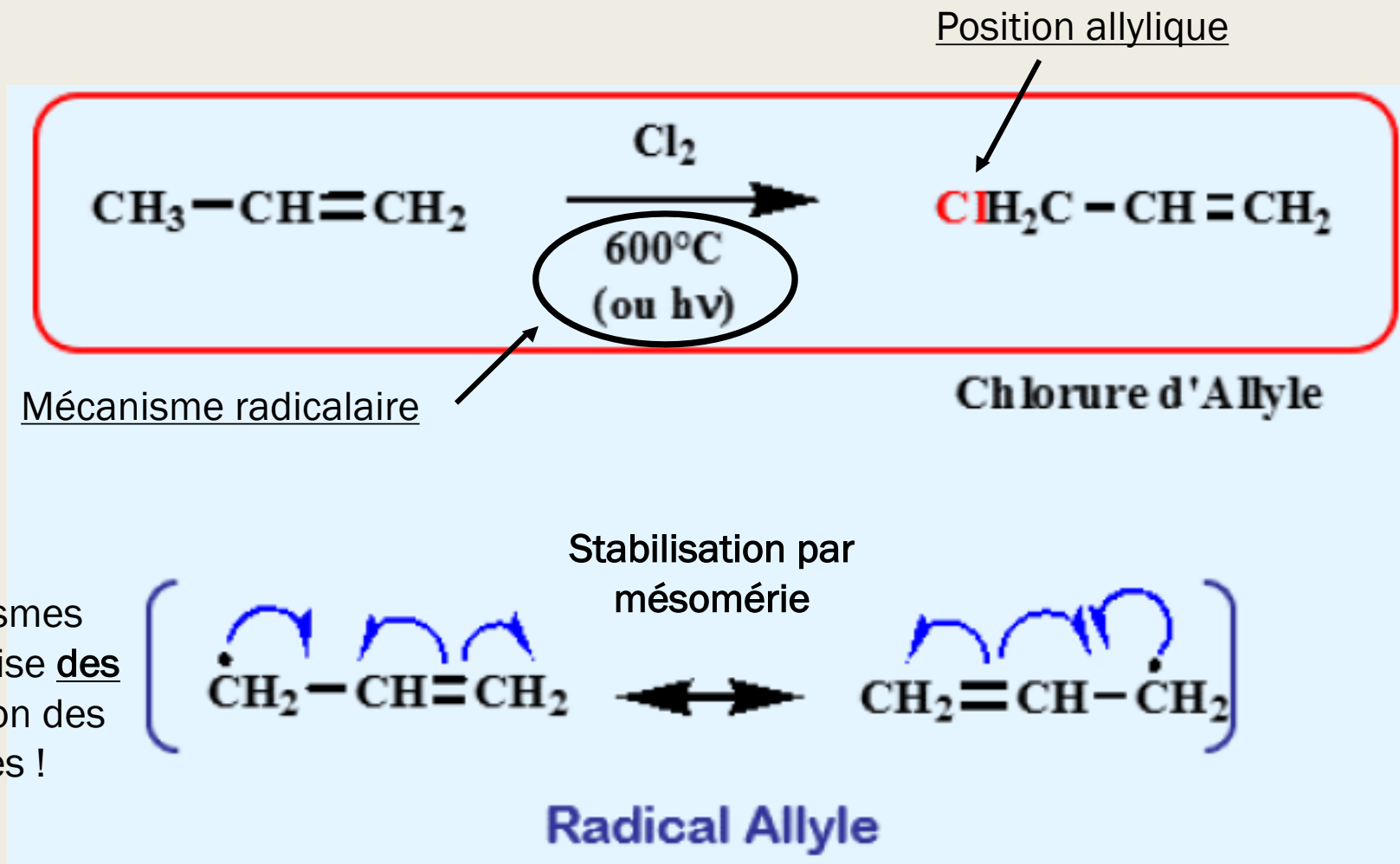
2-chloro-2-méthylbutane

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 !

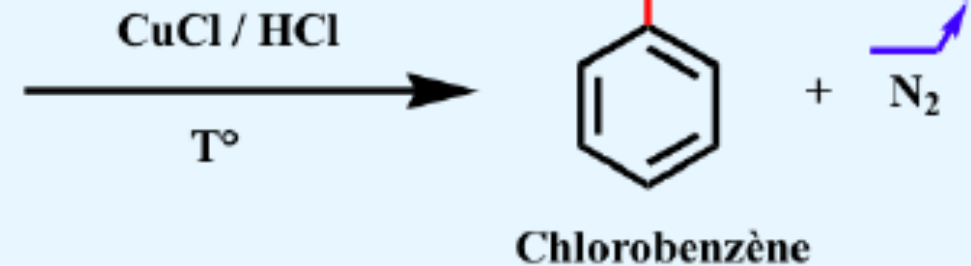
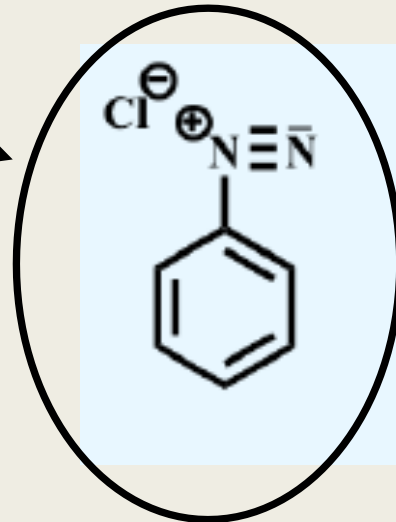
# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Dégradation des diazoïques

### Réaction de Sandmeyer

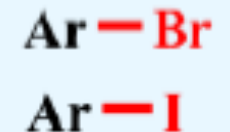
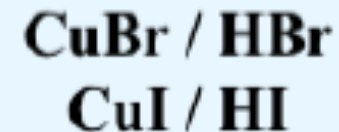
#### Diazoïque

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 ! +++**

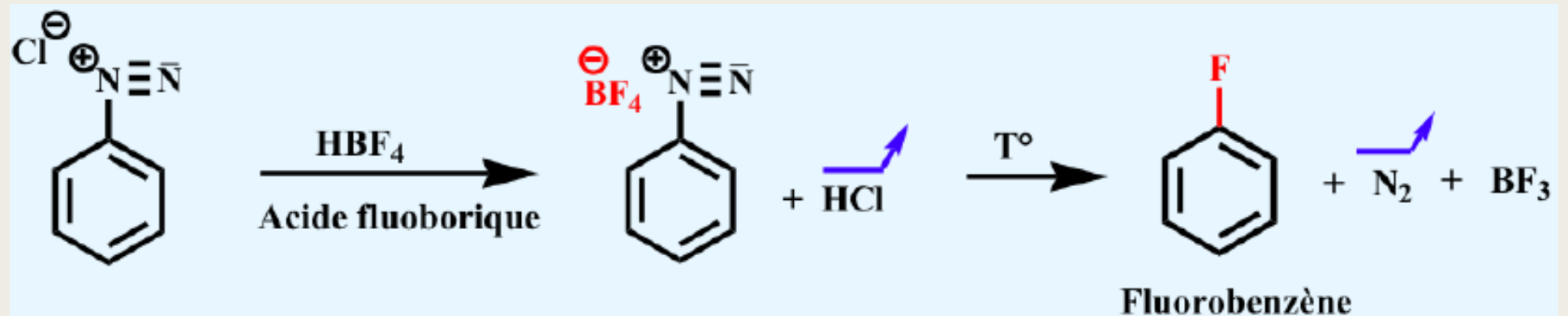


# I. Préparation



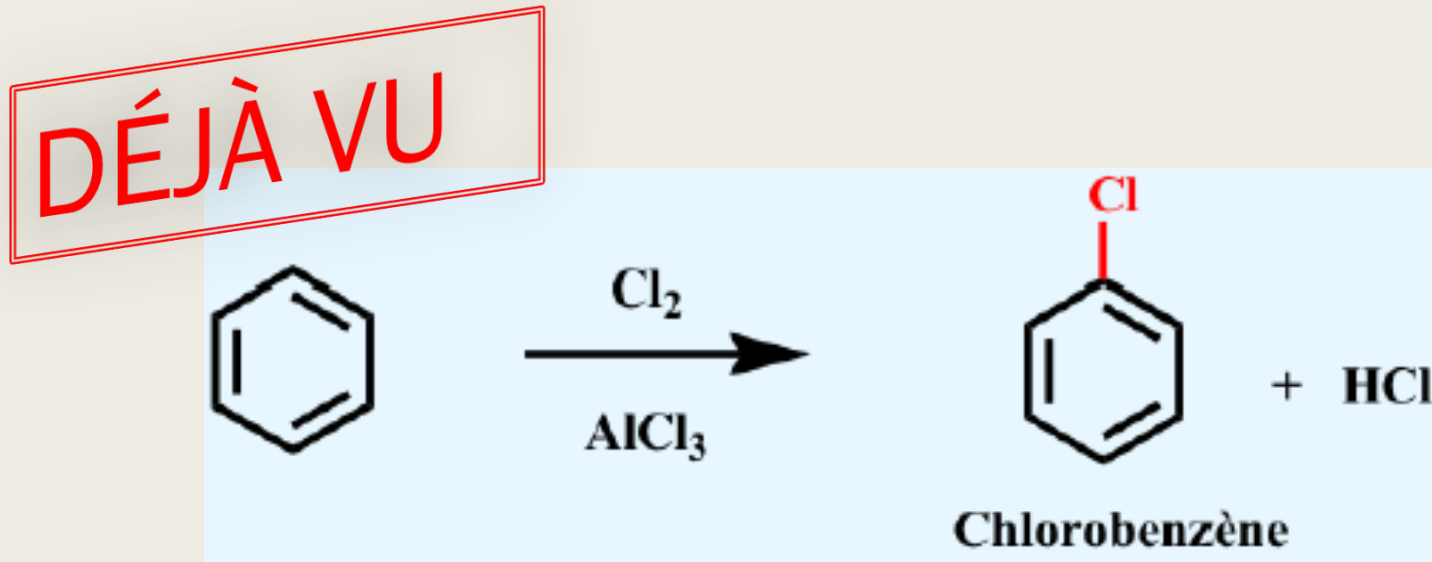
## 1) Les Substitutions → Dégradation des diazoïques

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



# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Benzène

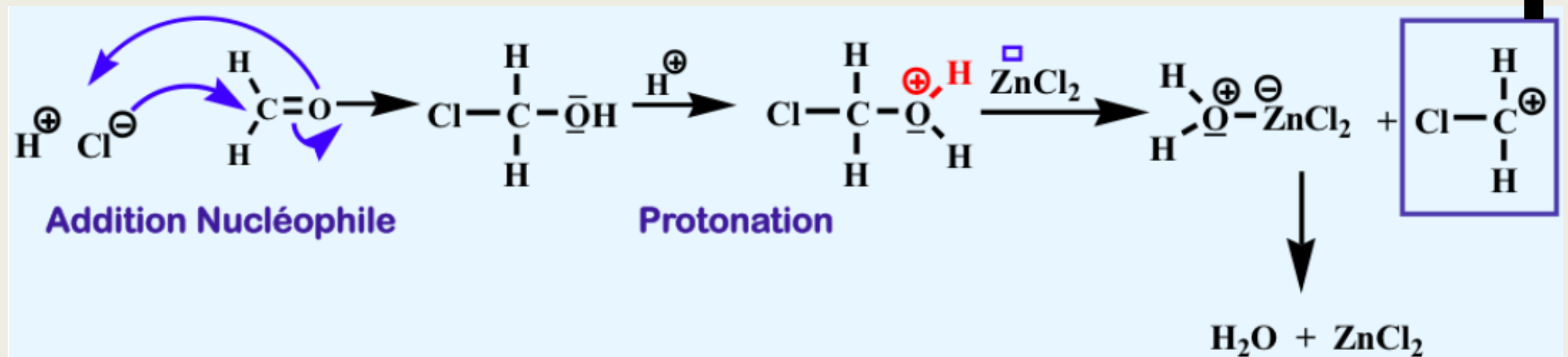
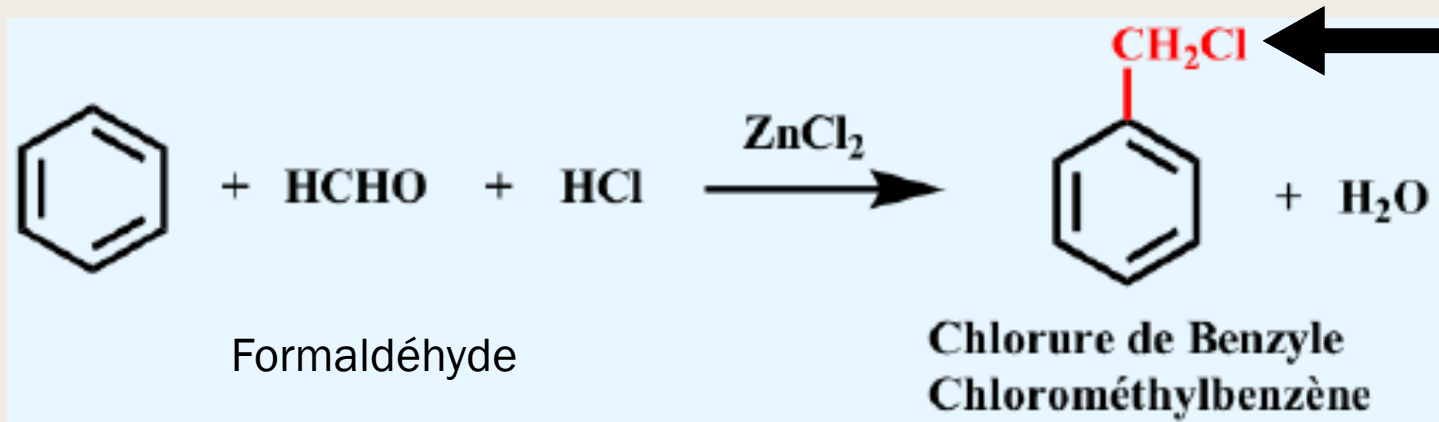


# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Benzène



### Chlorométhylation de Blanc

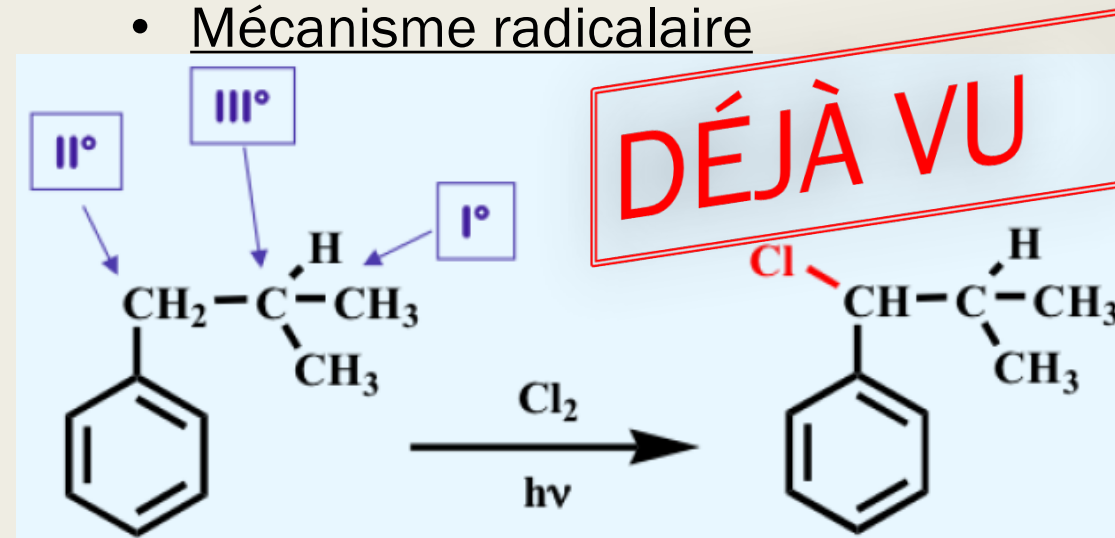




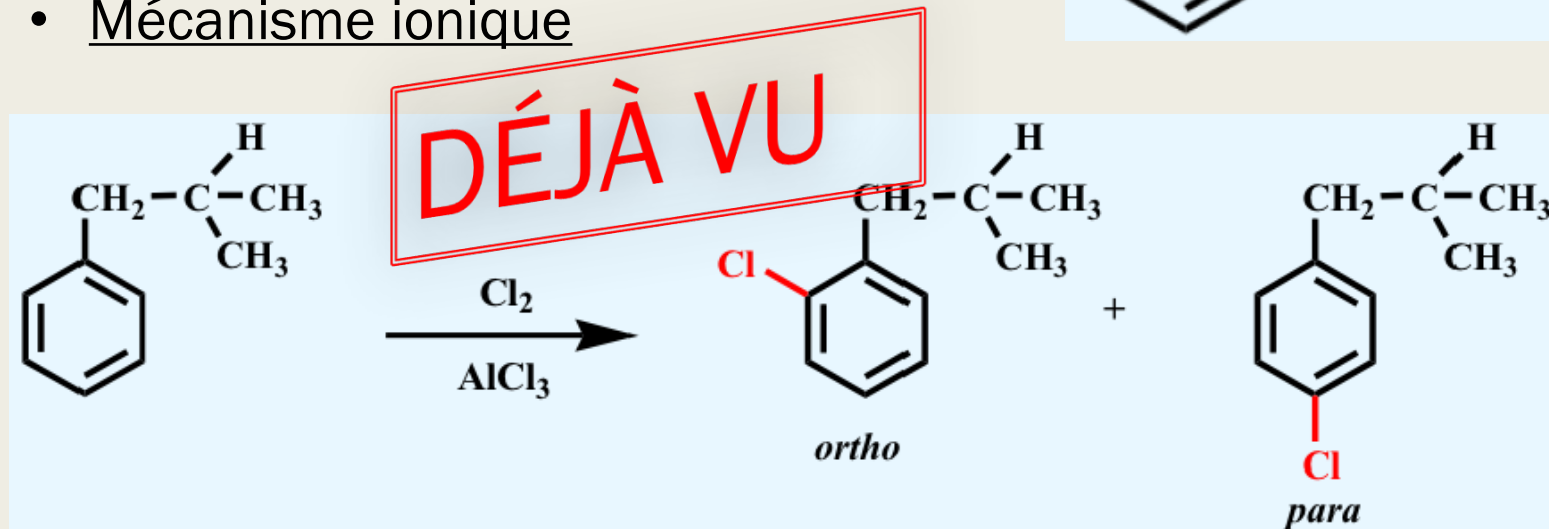
# I. Préparation

## 1) Les Substitutions → Alkylbenzène

- Mécanisme radicalaire



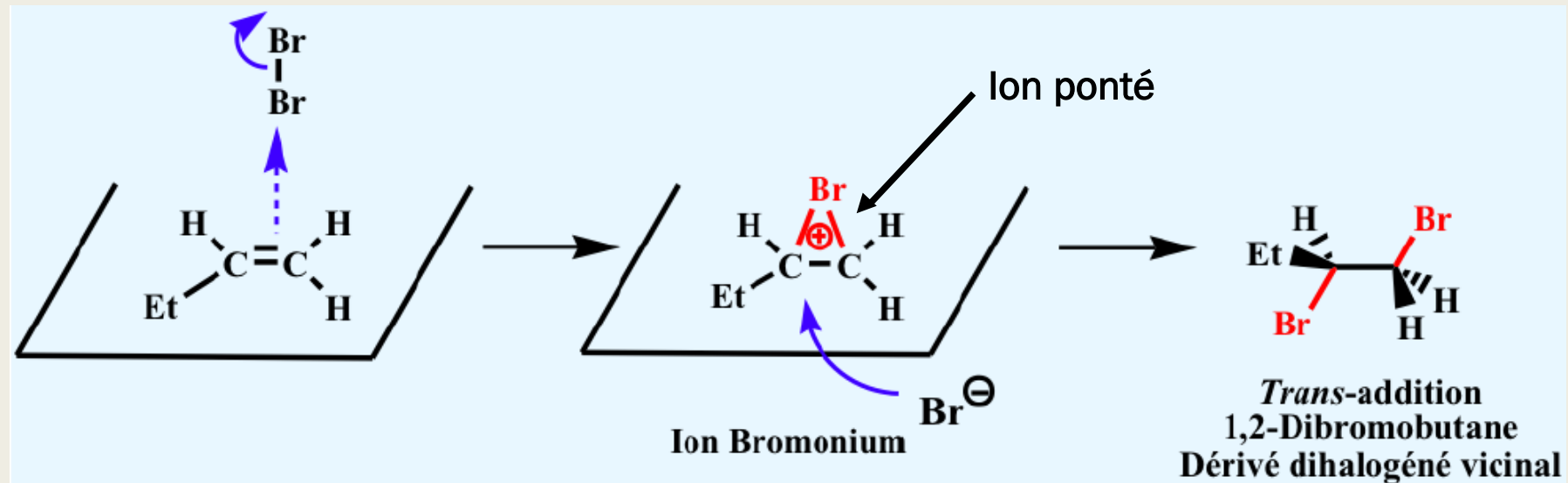
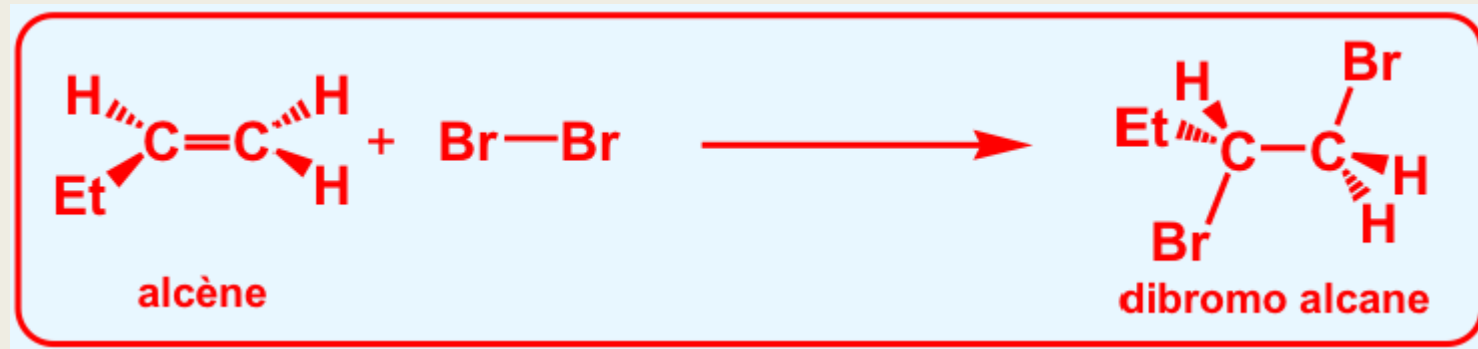
- Mécanisme ionique



# I. Préparation

## 2) Les Additions → Alcènes

- L'halogénéation

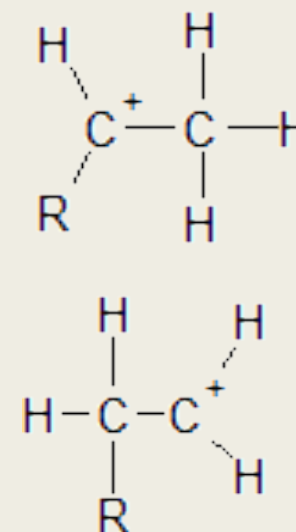
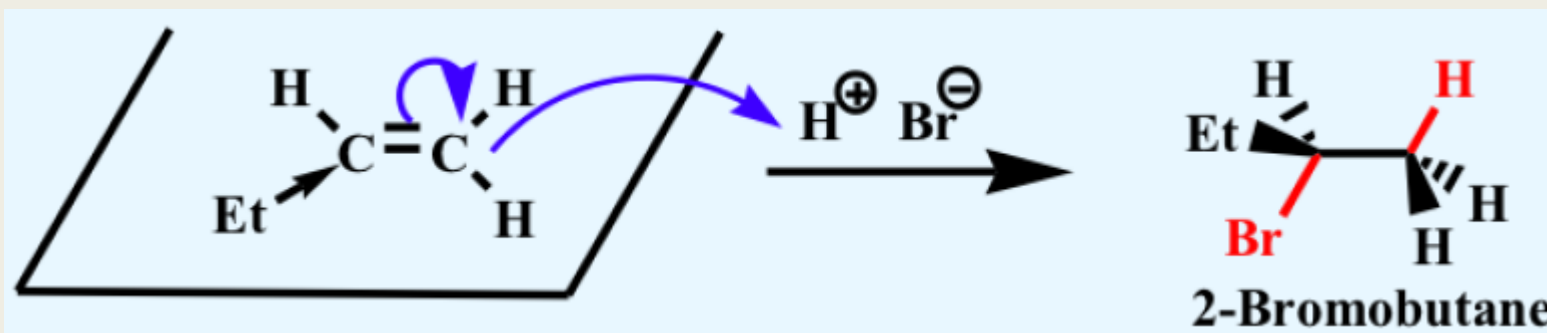
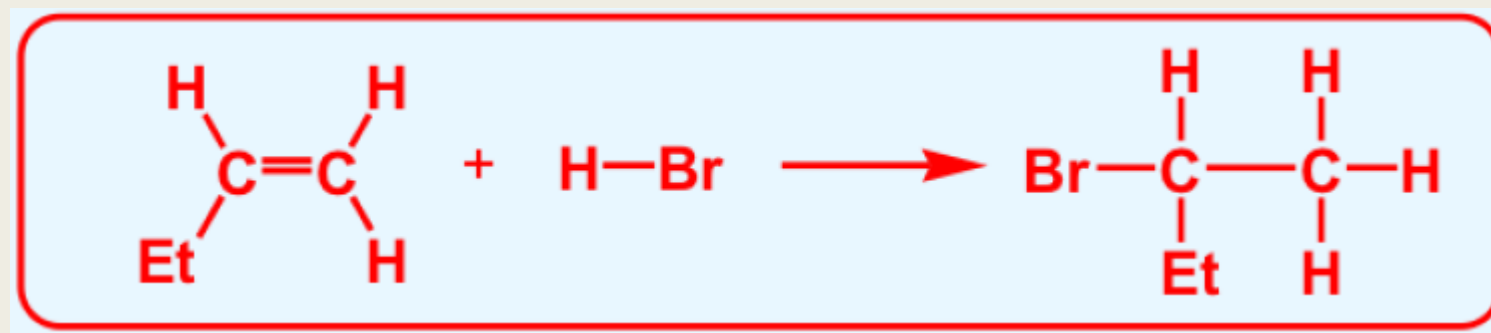


# I. Préparation

## 2) Les Additions → Alcènes

- L'hydro-halogénéation

➤ Mécanisme ionique → règle de Markovnikov +++



Le plus stable  
→ Effet +I

# I. Préparation

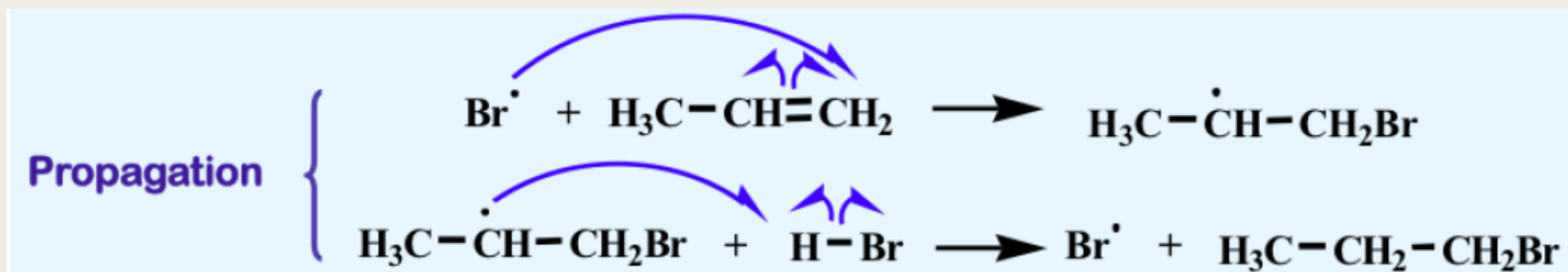
## 2) Les Additions → Alcènes

- L'hydro-halogénéation

- Mécanisme radicalaire → effet Karash +++  
C'est environ « l'inverse de Markovnikov »



- 1 étape d'initiation
- 1 étape de propagation

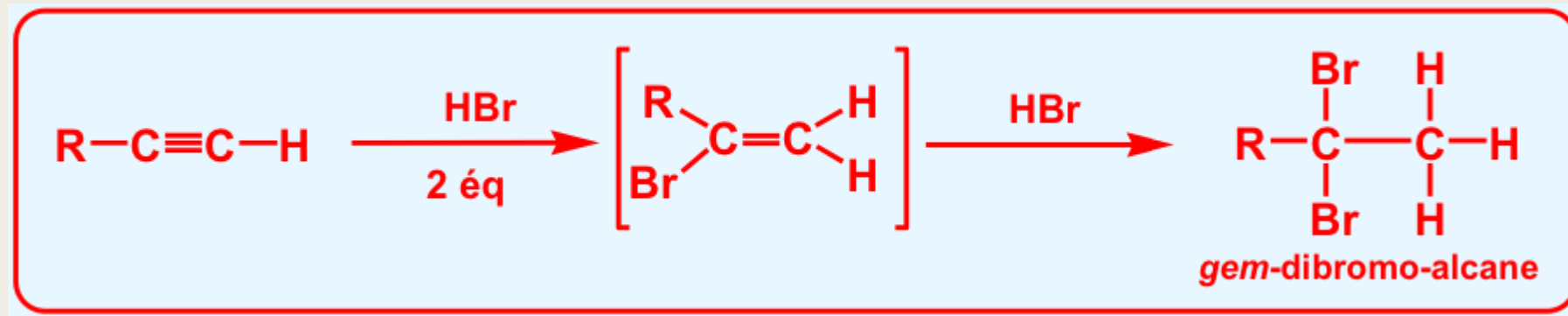


# I. Préparation

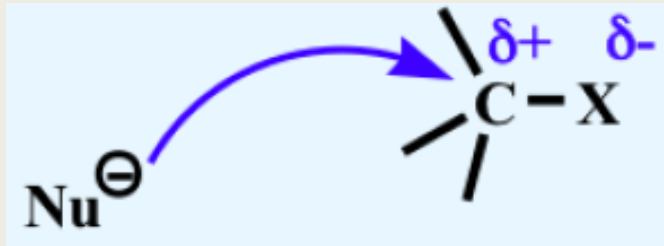
## 2) Les Additions → Alcynes



C'est la même chose que pour les alcènes !  
→ Règle de Markovnikov +++



# II. Réactivité

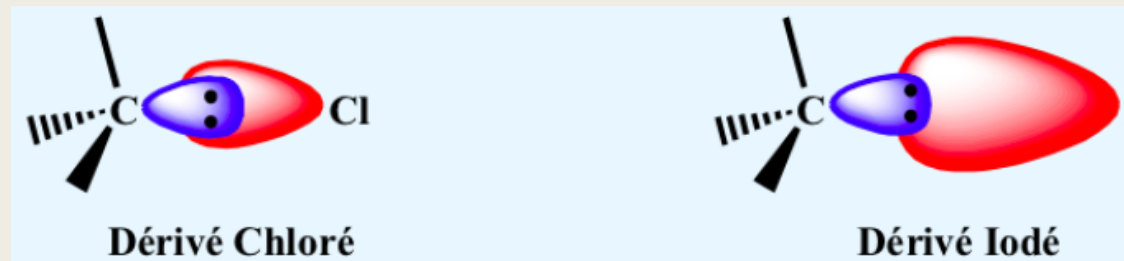


La réactivité est liée à la polarisation de la liaison C-X due à l'électronégativité de l'halogène.

→ 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

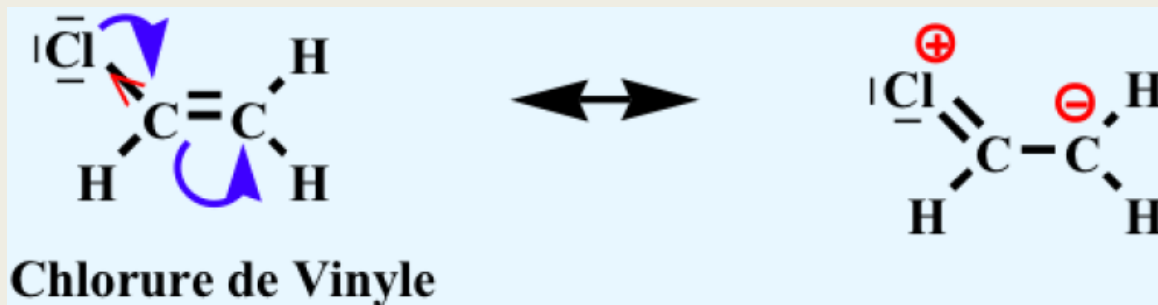
Taille

Proudly sponsored by the J. LITTLEWORTH FOUNDATION	
He Helium 2 4.00	
O Oxygen 8 16.00	F Fluorine 9 19.00
S Sulphur 16 32.06	Cl Chlorine 17 35.45
Se Selenium 34 78.96	Br Bromine 35 79.90
Te Tellurium 52 127.60	I Iodine 53 126.90
Po Polonium 84 (209)	At Astatine 85 (210)
	Rn Radon 86 (222)

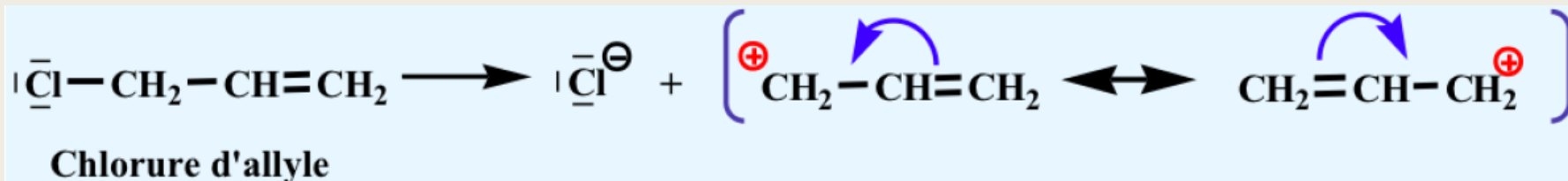


# II. Réactivité

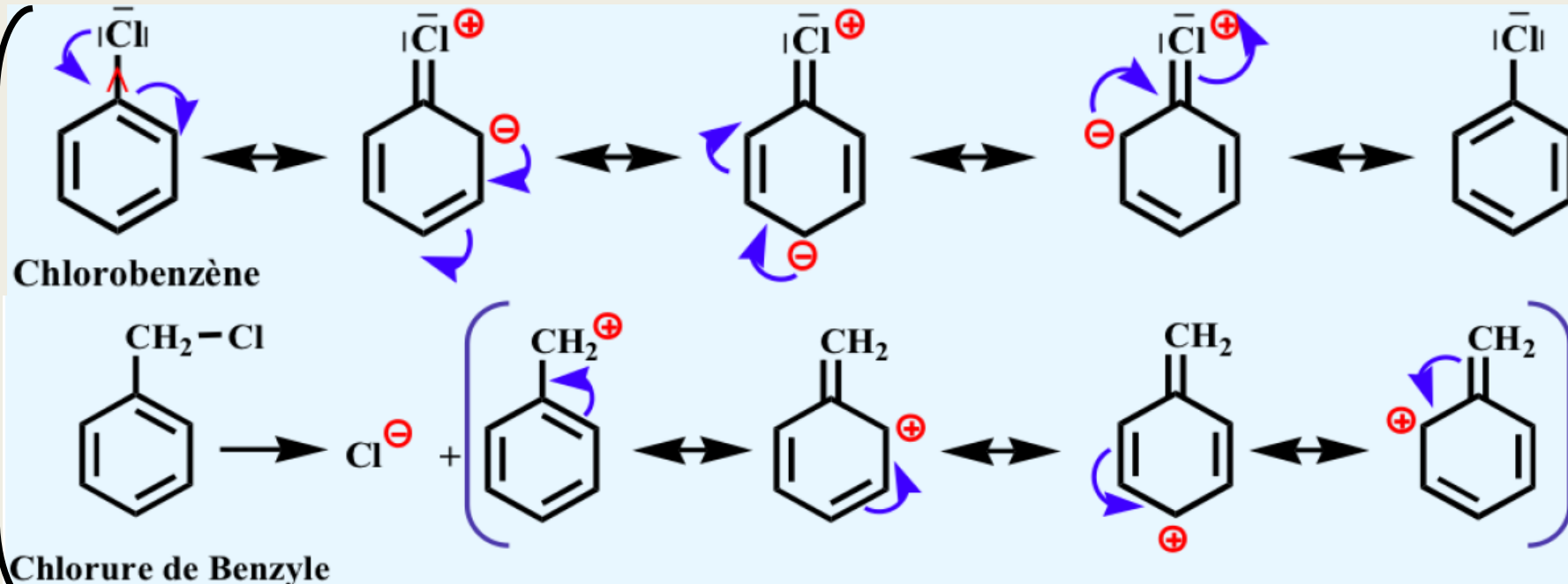
- Halogénures vinyliques



- Halogénures allyliques



- Halogénures allyliques

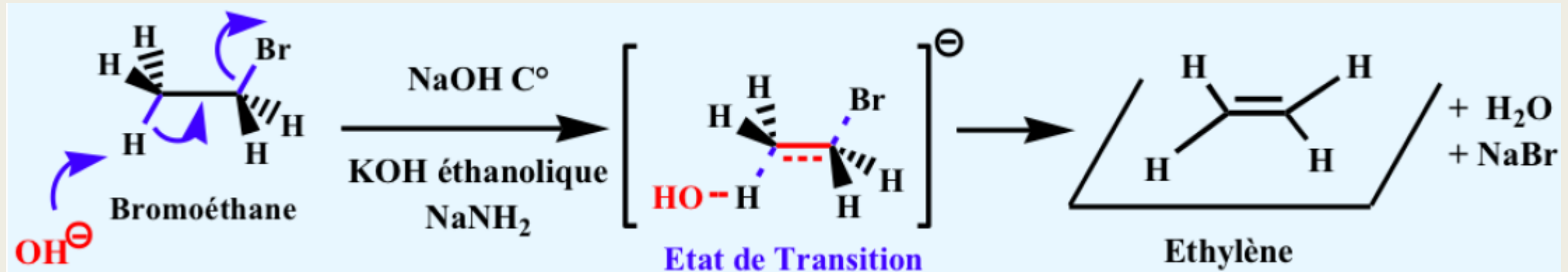


# III. Propriétés chimiques



## 1) Les Eliminations → E2

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

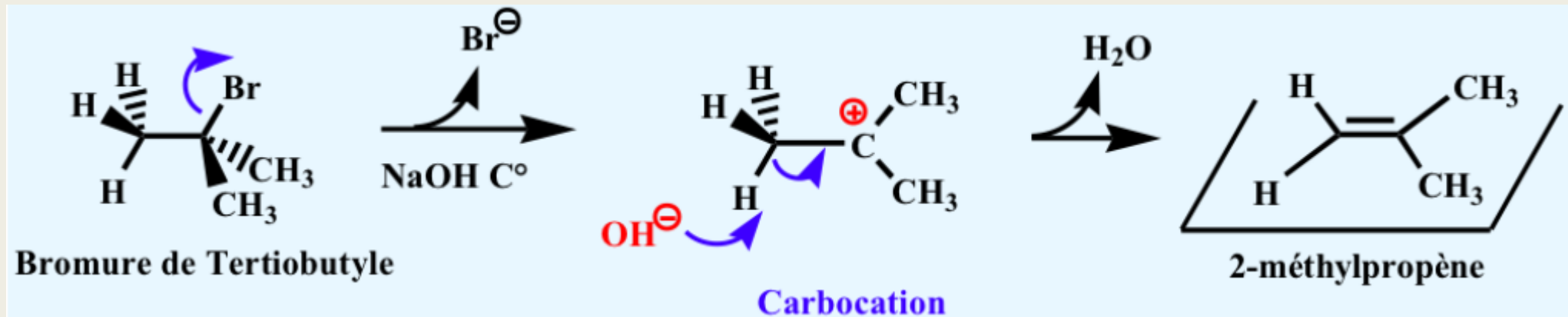


# III. Propriétés chimiques



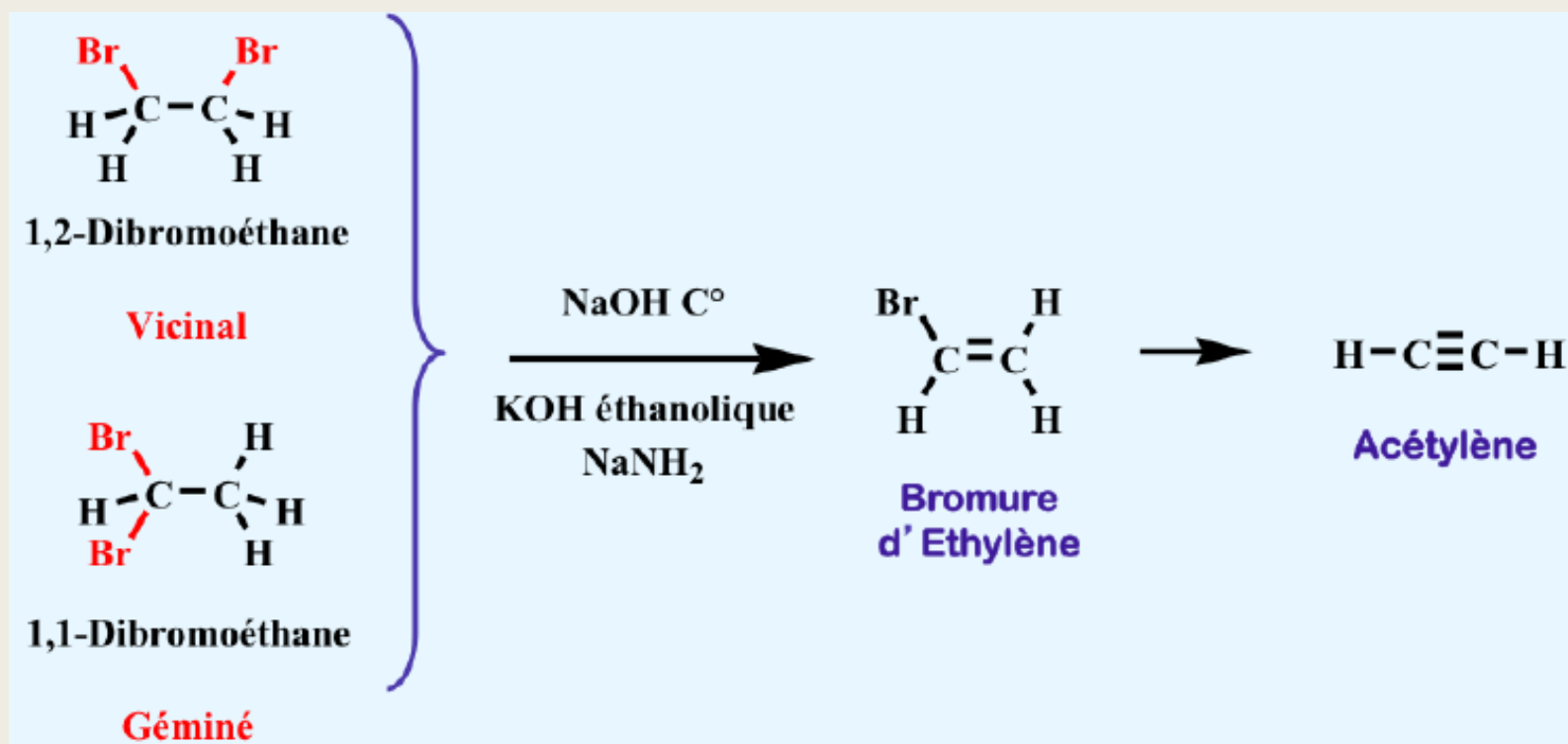
## 1) Les Eliminations $\rightarrow$ E1

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



# III. Propriétés chimiques

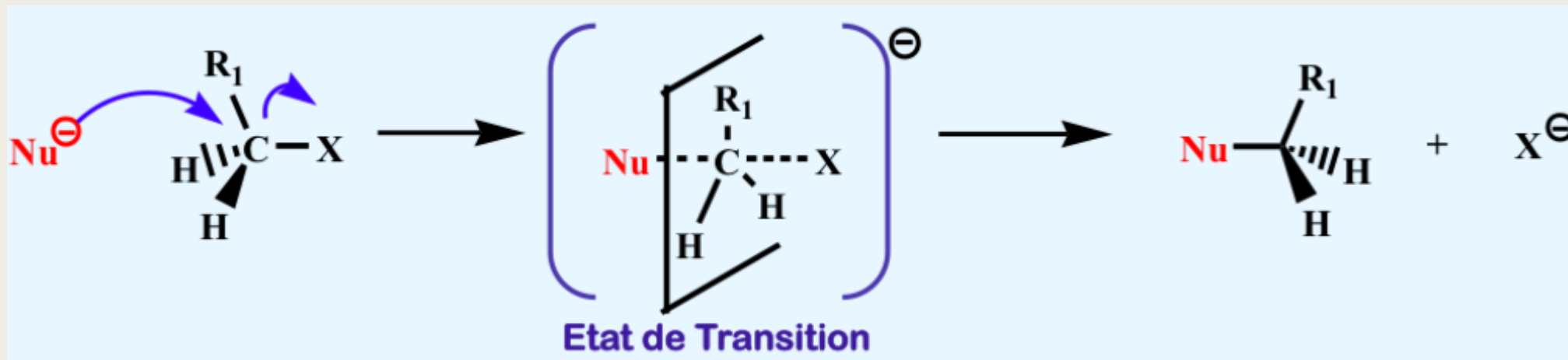
## 1) Les Eliminations → Dérivés dihalogénés



# III. Propriétés chimiques

## 2) Les Substitutions Nucléophiles → SN2

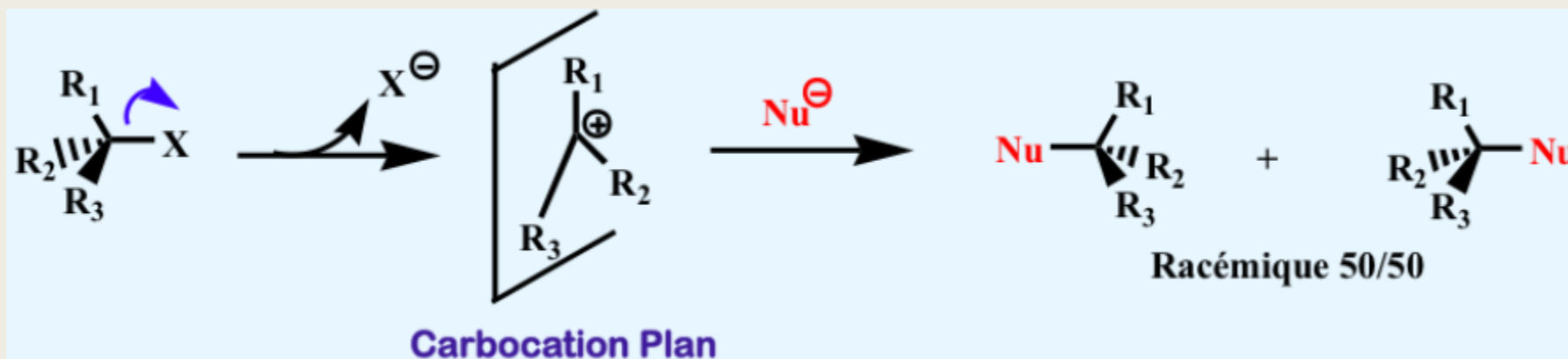
- Halogène Primaire
- Etat de transition ≠ intermédiaire réactionnel
- 1 seule étape
- Inversion de Walden si le composé de départ possède un carbone asymétrique (et seulement si !)



# III. Propriétés chimiques

## 2) Les Substitutions Nucléophiles $\rightarrow$ SN1

- Halogène Tertiaire
- 2 étapes  $\rightarrow$  carbocation  $\rightarrow$  Intermédiaire réactionnel
- Mélange racémique 50/50 si carbone asymétrique





# III. Propriétés chimiques

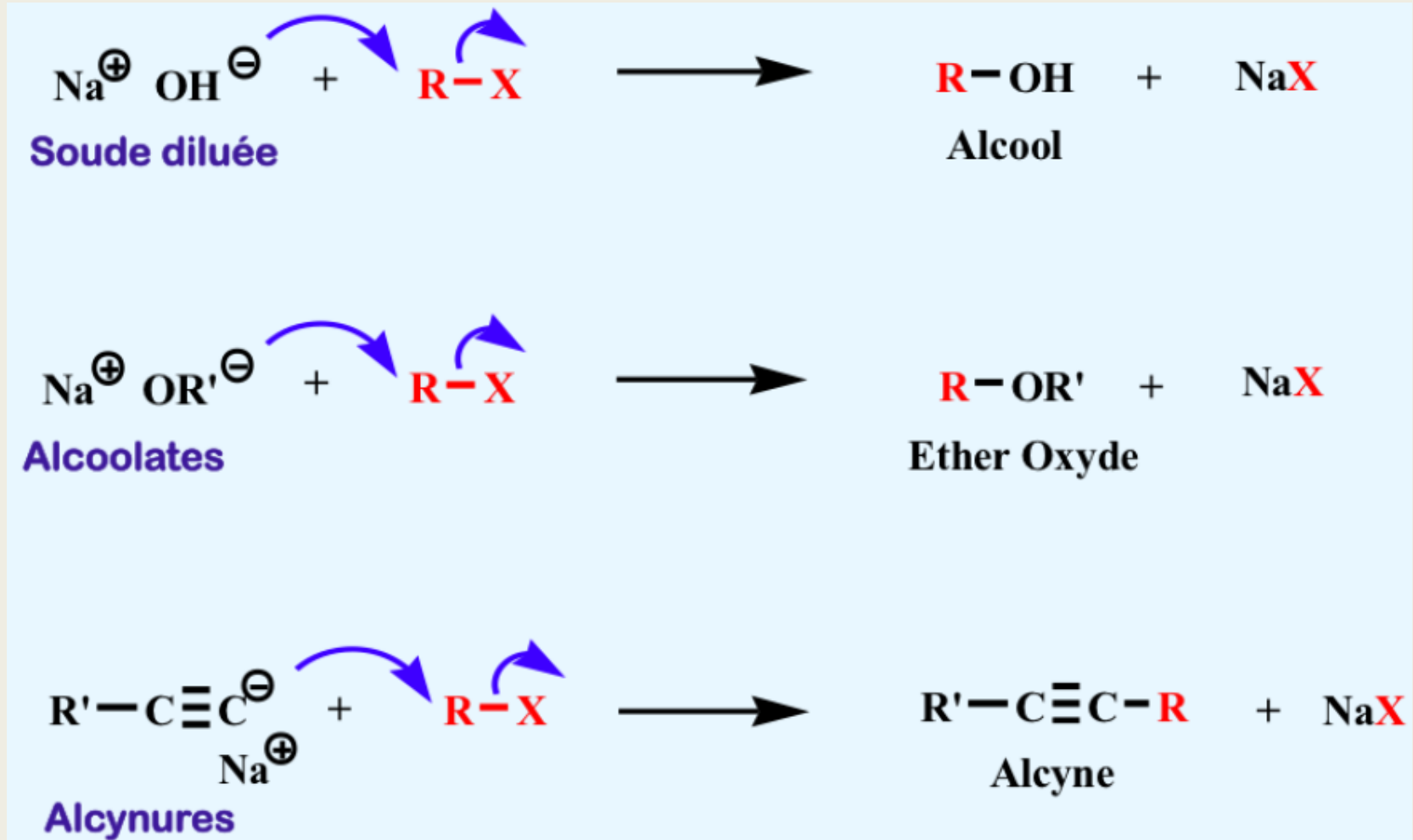
## Récap



	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"><li>- Etat de transition</li><li>- Règle de Zaitsev</li></ul>	E1 ou E2 <div>Ça ne tombera pas !</div>	<u>E1</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Intermédiaire réactionnel ++++</li><li>- Règle de Zaitsev</li></ul>
Soude diluée → SN	<u>SN2</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Etat de transition</li><li>- Inversion de Walden</li></ul>	SN1 ou SN2	<u>SN1</u> <ul style="list-style-type: none"><li>- Intermédiaire réactionnel +++</li><li>- Mélange racémique</li></ul>

# III. Propriétés chimiques

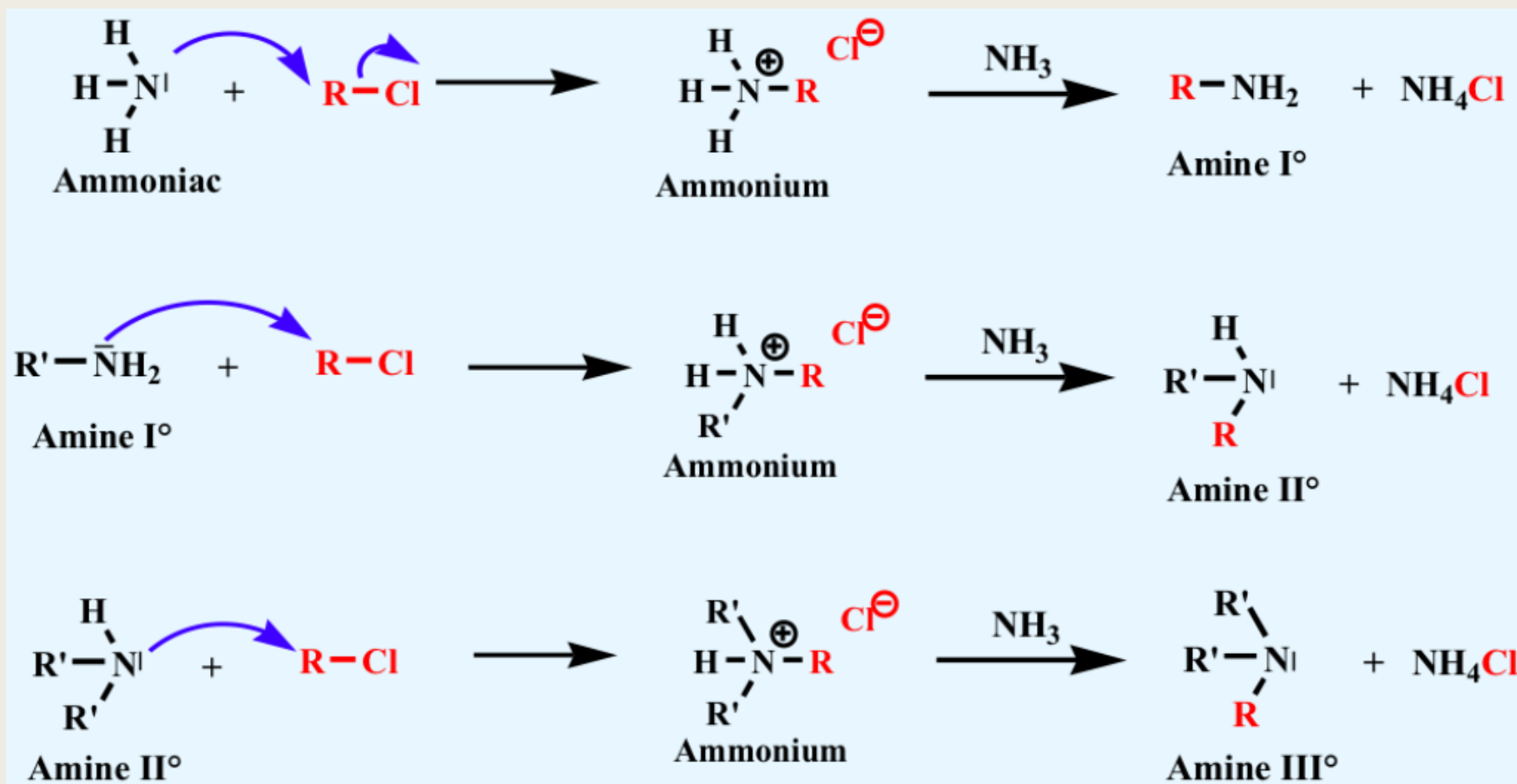
## 2) Les Substitutions Nucléophiles



# III. Propriétés chimiques

## 2) Les Substitutions Nucléophiles

Méthode d'Hofmann de préparation des amines



Ne marche pas avec les  
Amines III<sup>aire</sup> !!