

Les dérivés halogénés

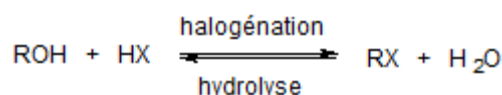
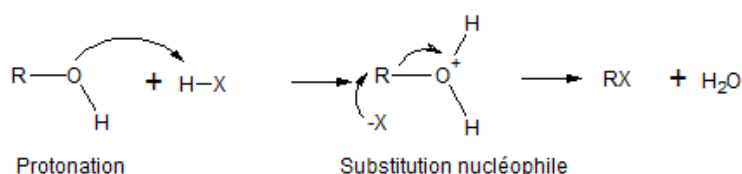
Introduction

Les dérivés halogénés participent à la formation de composés aliphatiques (**halogénoalcane**, ou **halogénure d'alkyle**). Les composés aromatiques sont appelés **halogénoarène** ou **halogénure d'aryle**.

I- Substitution des alcools

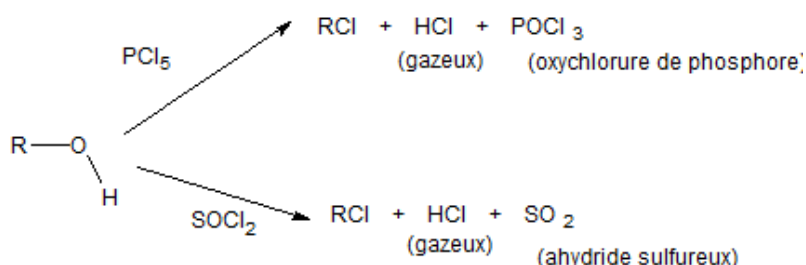
- Action des hydracides

Le mécanisme réactionnel passe d'abord par une protonation de l'alcool, libérant X⁻. La charge négative de X⁻ va lui permettre d'attaquer le groupement alkyle R électrophile et de libérer H₂O (nucléofuge).



- Action de PCl₅ ou SOCl₂

PCl₅ = pentachlorure de phosphore et SOCl₂ = chlorure de thionyle (PCl₃ trichlorure de phosphore).

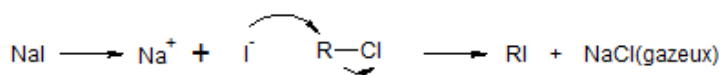
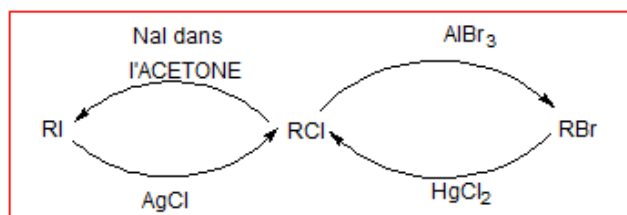


RCl = halogénoalcane

II- Substitution des dérivés halogénés

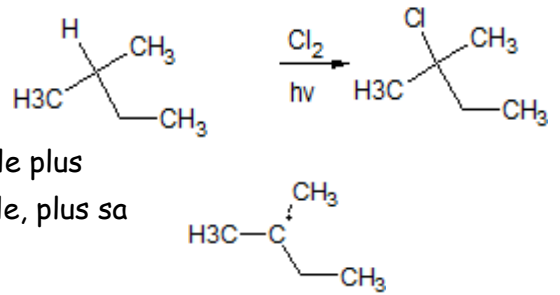
On passe par un mécanisme de **trans-halogénéation** (= échange d'un halogène par un autre).

NaI est ionisé en solution, I⁻ nucléophile attaque l'halogénoalcane. On libère l'iodoalcane et précipitation de NaCl.



III- Substitution des alcanes

On passe par un mécanisme radicalaire. Lorsque la lumière intervient on passe par un mécanisme radicalaire. **On forme le radical le plus stable.** RIII> RII> RI, le radical tertiaire est le plus stable car c'est le plus stabilisé par hyper-conjugaison. Plus le radical est stable, plus sa durée de vie augmente, plus il va réagir.



IV- Substitution des alcènes



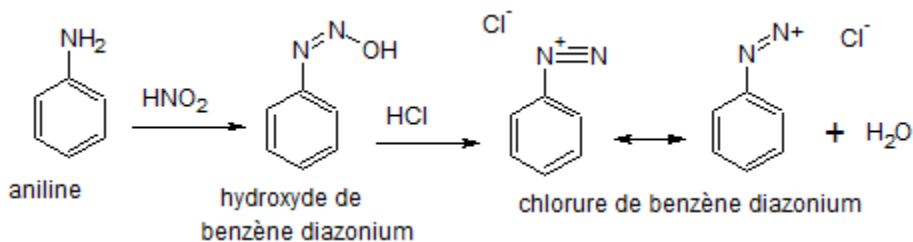
On forme le radical le plus stable (**radical Allyle**) qui est stabilisé par mésomérie. La chloration radicalaire se fait donc en position allylique (**en a de la double liaison**). Le radical primaire est CONJUGUE contrairement au secondaire.

V- Substitution des arylméthanol

La chloration sur les alcools benzyliques ≠ phénol se fait par PCl_3 / PCl_5 / $POCl_3$ / $SOCl_2$. On libère un chlorométhylbenzène + HCl (gazeux) + $POCl_n$ ou SO_2 (gazeux).

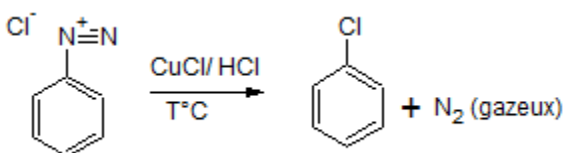
VI- Dégradation des diazoïques

Il faut synthétiser l'acide nitreux HNO_2 (instable) par la réaction :



L'hydroxyde de benzène diazonium est un diazoïque à structure covalente. Le chlorure de benzène diazonium est un diazoïque de structure ionique.

- Méthode de Sandmeyer



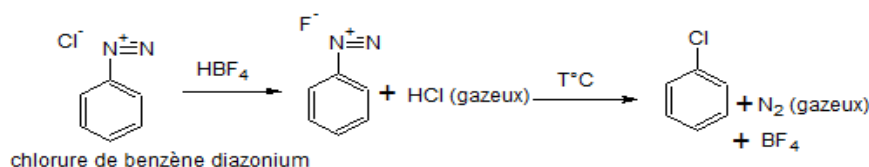
On utilise pour cela $Cu-X$ / $H-X$ avec $T^\circ C$.

Elle conduit à la formation de chlorobenzène, bromobenzène ou iodobenzène.

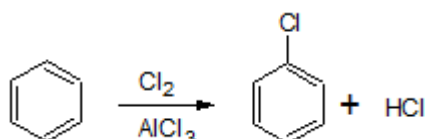
Il n'y a pas de réaction directe de CuBr/HBr sur l'aniline, il faut former un diazonium.

- Méthode de Schiemann

Elle permet de former le **fluorobenzène**. Elle se fait en présence d'acide fluoborique HBF₄.



VII- Substitution des hydrocarbures aromatiques

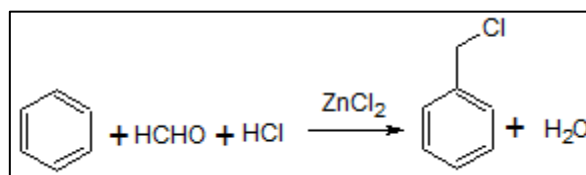


Le trichlorure d'aluminium AlCl₃ est un acide de Lewis possédant une lacune électronique. Un des doublets de Cl va combler la lacune pour former le chloronium Cl⁺ qui va attaquer le benzène nucléophile et former le chlorobenzène.

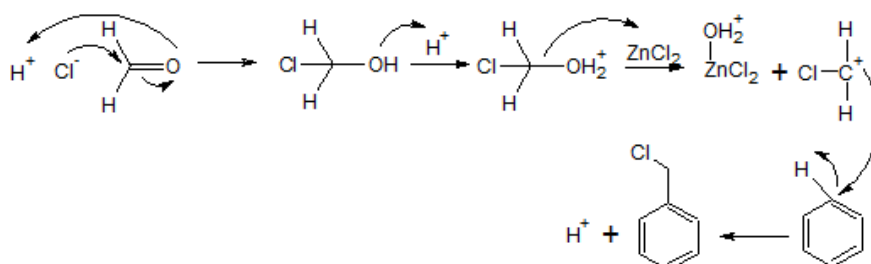
VIII- Chlorométhylation de BLANC

On passe par un mécanisme de réaction de substitution électrophile en formant un carbocation.

On forme un chlorure de benzyle = chlorométhylbenzène.



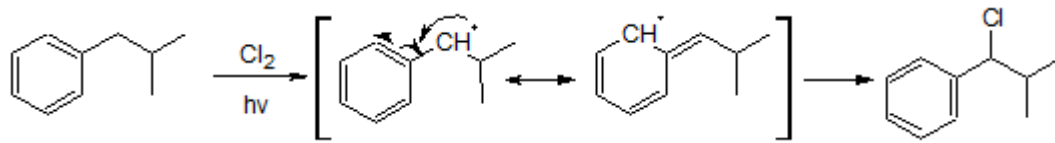
Cl attaque le carbonyle (formal) électrophile entraînant un basculement de la double liaison et le doublet du O fixe le proton formant le chlorométhanol, puis un doublet de l'alcool attaque H⁺ formant HO₂⁺, on libère H₂O lorsque le doublet liant de l'O fixe l'acide de Lewis libérant le carbocation CH₂Cl⁺. Le carbocation chloré se fixe sur le benzène par SE et restitue un proton (catalyseur).



IX- Substitution des arylalcanes

- Mécanisme radicalaire

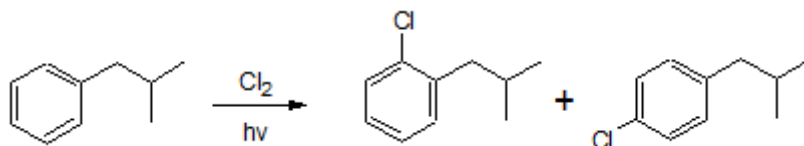
On forme le radical le plus stable par hyperconjugaison, la stabilisation par mésomérie prévaut sur la classe du carbone. Ce mécanisme se réalise en présence de lumière hv.



On fixe le chlore **uniquement en position benzylique**.

- Mécanisme ionique

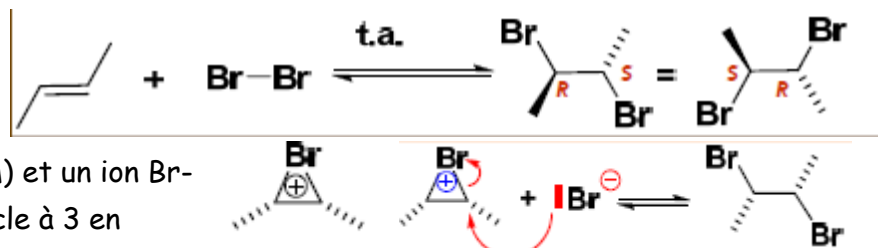
Le mécanisme ionique sur arylalcanes nécessite un acide de Lewis. On forme 2 produits ortho et para (en proportion différente para majoritaire) car l'alkyle est inductif donneur.



X- Addition sur alcènes

- Halogénéation

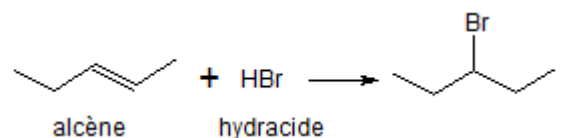
L'alcène est une molécule plane. La double liaison $\text{C}=\text{C}$ attaque un atome de brome de Br_2 , on forme un ion ponté avec un Br^+ (bromonium) et un ion Br^- .



Br^- attaque un des carbones du cycle à 3 en **ANTI**, ou en **TRANS** du plan formé par l'alcène initial. On parle donc de trans-addition et donc on produit un dérivé dihalogéné vicinal (= 2C voisin portant chacun un Br).

- Hydrohalogénéation

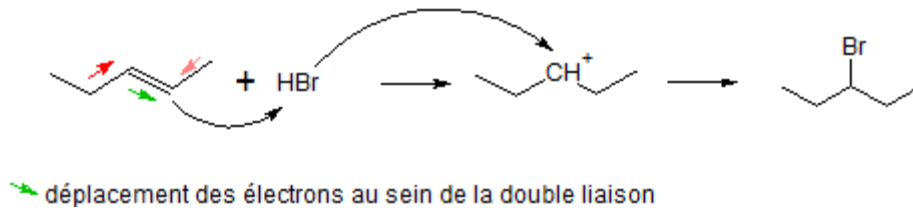
On peut passer par 2 mécanismes, ionique et radicalaire.



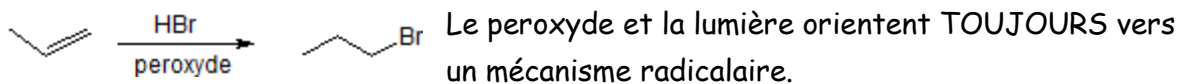
Le mécanisme ionique suit la règle de Markovnikov.

Le proton est fixé par le C de la double liaison C=C, le plus chargé négativement c'est-à-dire celui qui reçoit le moins d'effet inductif donneur. On forme le **carbocation le plus stable** et le Br se fixe sur le C+.

La règle de Markovnikov n'est valable que pour les mécanismes ioniques, elle stipule que le H+ se fixe sur le carbone le plus hydrogéné ou le moins substitué. On forme un carbocation secondaire par protonation.



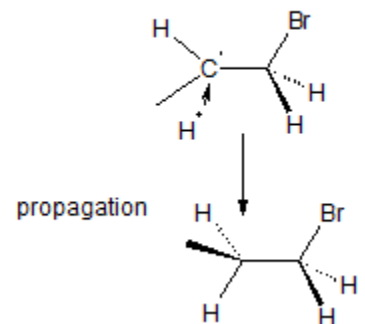
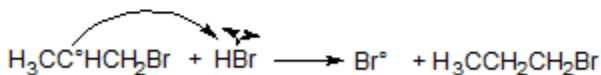
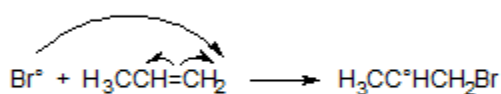
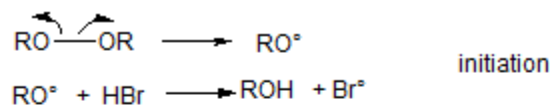
Le mécanisme radicalaire se fait par effet Karash.



On passe par la formation d'un radical secondaire. Le Br se fixe sur le C le moins substitué pour former le radical secondaire plus stable qui fixe H°.

L'effet Karash postule que le Br se fixe sur le C le moins substitué car on forme un radical IIr plus stable que le radical Ir.

On a une rupture HOMOLYTIQUE du peroxyde ROOR formant 2 radicaux RO° qui attaque HBr formant Br° et ROH.

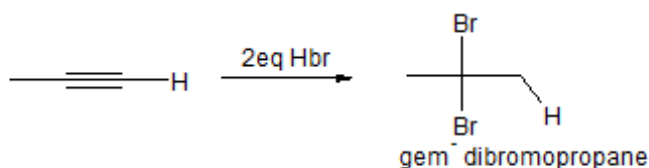


Br° attaque l'alcène en bout de chaîne de

manière à former par déplacement des électrons, un radical secondaire. (Si Br° attaquait le C du milieu on formerait un radical primaire moins stable). Le radical attaque le H de HBr et libère Br°.

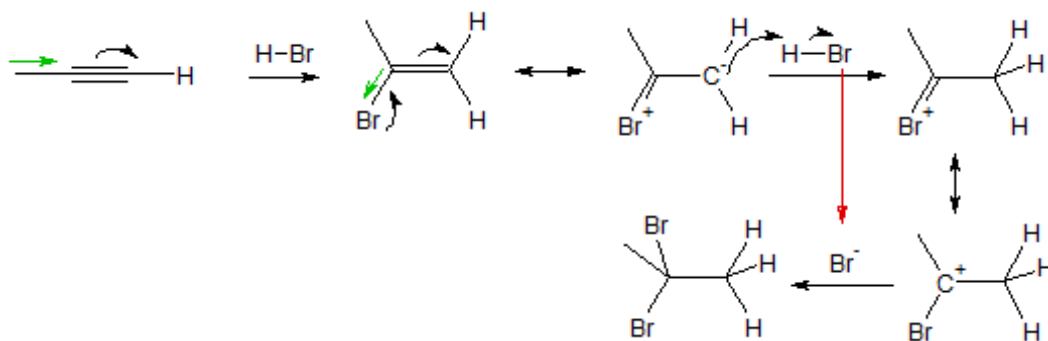
XI- Addition sur alcynes

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



C'est un mécanisme ionique suivant la règle de Markovnikov.

Le H se place sur le carbone le plus hydrogéné.



Le bromopropène conduit à la formation d'un

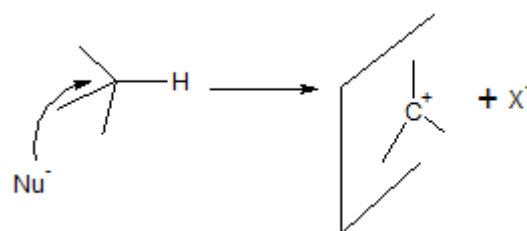
carbanion nucléophile par mésomérie. Le carbanion attaque le proton formant un carbocation secondaire sur lequel se fixe le Br, on forme un dérivé **gem-dibromé**.

XII- Propriétés physiques

CHCl ₃	CHBr ₃	CHI ₃
Trichlorométhane Chloroforme	Bromoforme	Iodoforme
d = 1,49	d = 2,89	d = 4,01
Liquide Eb = 61°C	Liquide Eb = 148°C	Solide Eb = 120°C

XIII- Dérivés halogénés saturés

On a 3 effets inductifs donneurs qui stabilisent la formation du carbocation tertiaire permettant les substitutions nucléophiles et élimination.



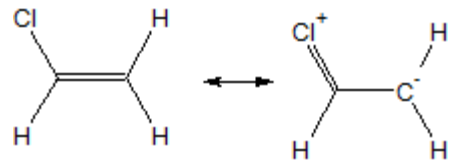
Ordre de réactivité : RI > RBr > RCl >> RF

La réactivité est inversement proportionnelle à l'électronégativité de l'halogène et proportionnelle à la taille de l'halogène. Le nuage électronique autour de C-I est plus volumineux que celui de C-Cl, la liaison est donc plus facile à rompre.

XIV- Dérivés halogénés insaturés

- Halogénures vinyliques

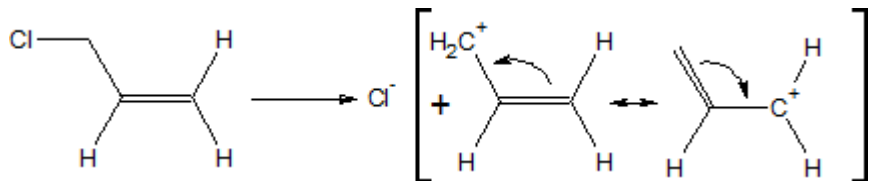
Vinylique = halogène lié à un des carbones de la double liaison C=C.



Il y a une délocalisation avec un carbone chargé négativement, ce qui diminue sa réactivité pour un nucléophile.

- Halogénures allyliques

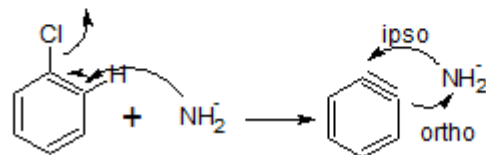
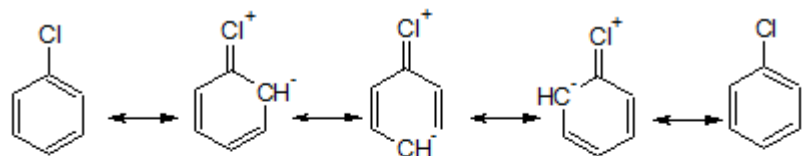
On forme un carbocation stabilisé par mésomérie. Le carbocation est très réactif vis-à-vis des nucléophiles.



- Dérivés halogénés aromatiques

Halogène nucléaire = halogène directement lié à l'aromatique.

Le chlorobenzène a une mauvaise réactivité pour les S_NAr. Il y a **nécessairement une activation**, on passe par un mécanisme d'élimination par base forte NH₂⁻ formant un benzyne. L'addition peut se faire en *ipso* ou en *ortho*.



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

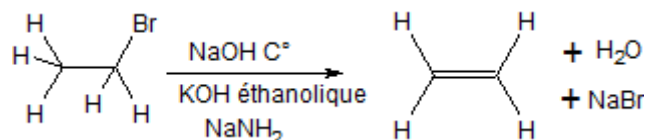
L'halogène benzylique est très réactif vis-à-vis de la S_NAr car le carbocation est stabilisé par mésomérie et chargé positivement.

XV- Elimination

- Dérivé monohalogéné

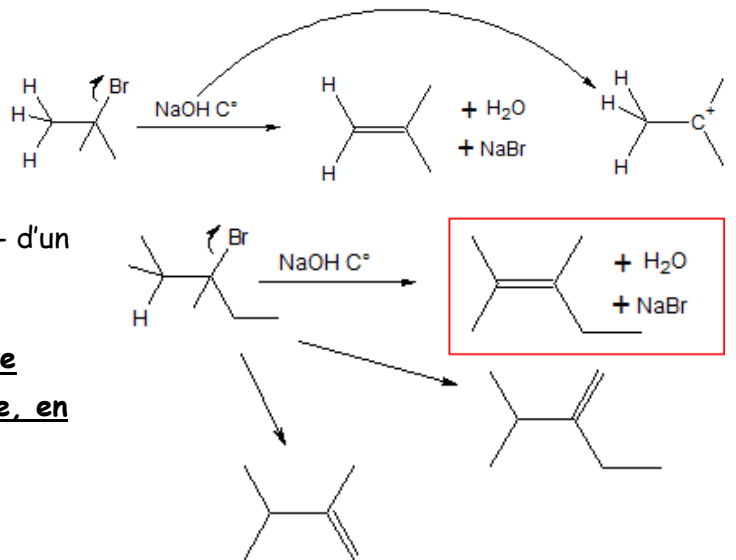
RX primaire = mécanisme E2

C'est une réaction bimoléculaire en une seule étape. Il y a attaque directe de la base forte et départ de l'halogène. On passe par un état de transition, l'élimination du H se fait en trans du Br par la base OH⁻.



RX tertiaire = mécanisme E1

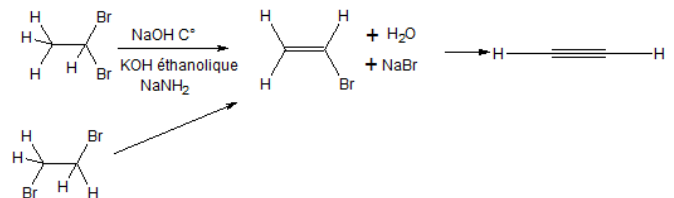
Br est très encombré, OH⁻ ne peut pas attaquer. C'est une réaction monomoléculaire en 2 étapes. Départ de Br, formation d'un carbocation plan tertiaire très stable. Puis attaque du OH⁻ d'un côté comme de l'autre.



Lors d'une élimination on suit la règle de Zaitsev, on forme l'alcène le plus stable, en général le plus substitué.

- Dérivés dihalogénés

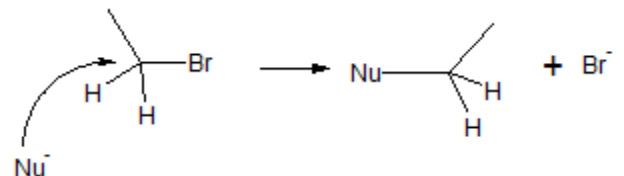
La réaction pour un dérivé dihalogéné, vicinal ou géminé, se fait avec une base forte, et on va jusqu'à la formation de l'alcyne.



XVI- Substitution

- RX primaires = SN2

Réaction bimoléculaire en une seule étape. Le nucléophile attaque le C en anti du nucléofuge.



Si le carbone est asymétrique, la SN2 donne un composé énantiomère pur. Il y a inversion de Walden. Si on part d'un composé S, on n'obtient pas forcément du R, cela dépend de l'ordre de priorité des composés liés au carbone. Inversion de Walden est différent de l'inversion de configuration.

- RX secondaires = SN1 ou SN2

Pour favoriser une SN2, on utilise un solvant polaire aprotique (acétone, THF, DMSO).

- RX tertiaires = mécanismes SN1

Mécanisme monomoléculaire, en 2 étapes. On passe par la formation d'un carbocation par départ de l'halogénure. Le carbocation est plan, stabilisé par les groupements alkyles. Le nucléophile se fixe d'un côté comme de l'autre. On obtient un mélange racémique, SN1 favorisé par un solvant polaire protique.