



Dérivés Halogénés



Les différents halogènes

1	2											3	4	5	6	7	0
																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

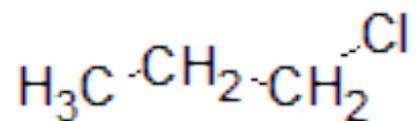
Group 7 Halogens

Dans l'ordre: Fluor-Chlore-Brome-Iode-Astate

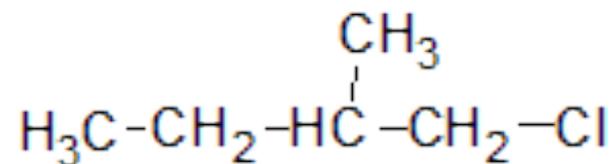
On utilisera en majorité **Cl Br et I**

Nomenclature et isomérisation

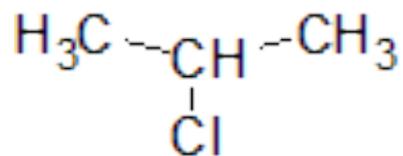
a. Halogénoalcane / Halogénure d'alkyle



1-Chloropropane

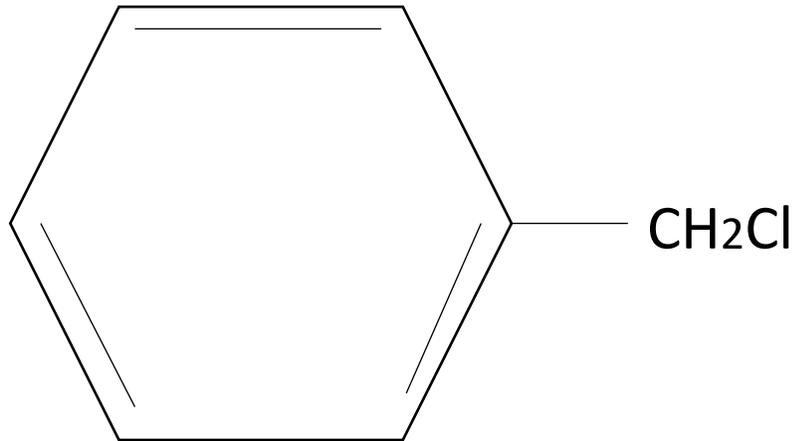


1-Chloro-2-méthylbutane

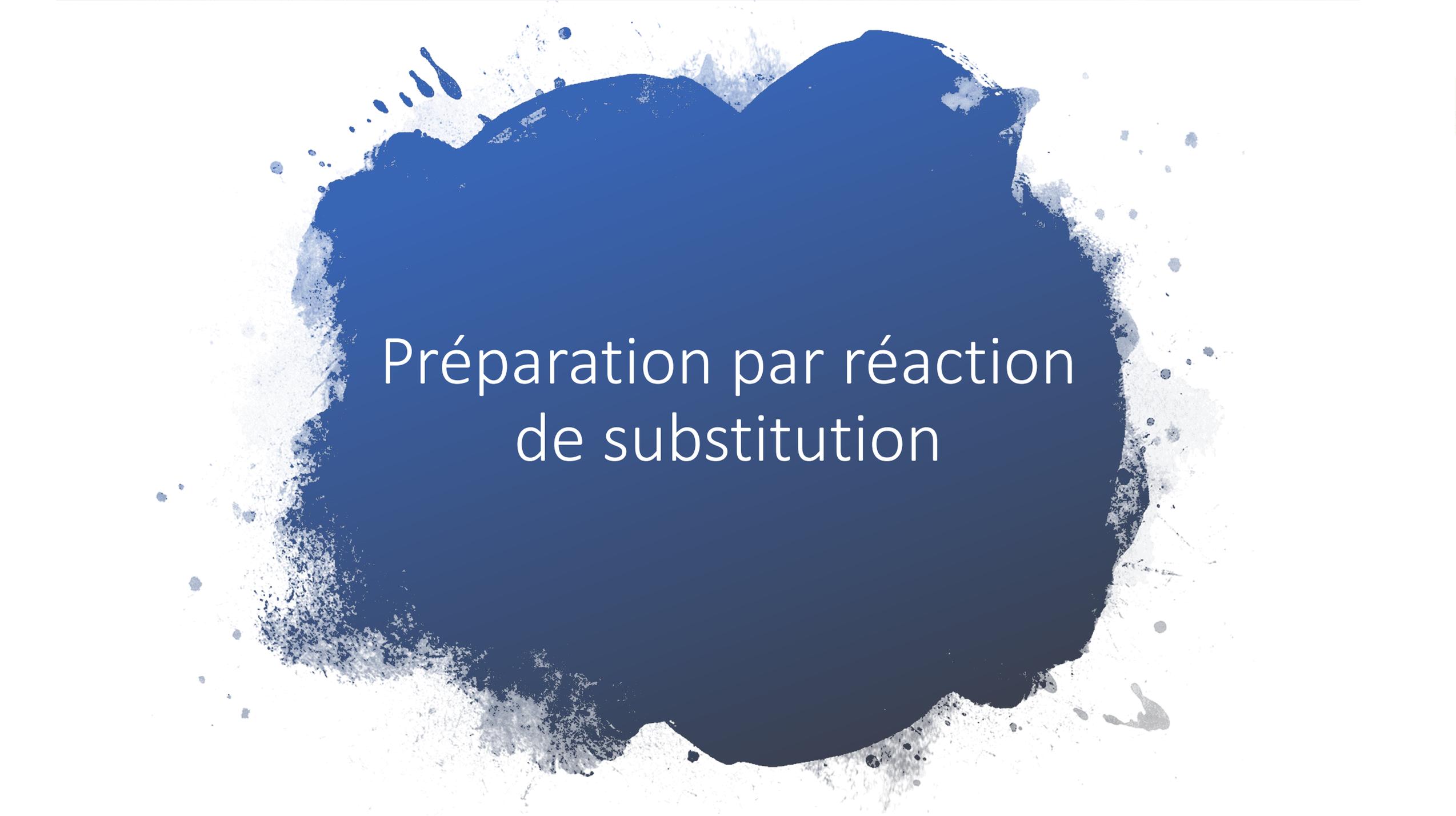


2-Chloropropane

b. Halogenoarene / Halogénure d'aryle



Chlorométhylbenzène

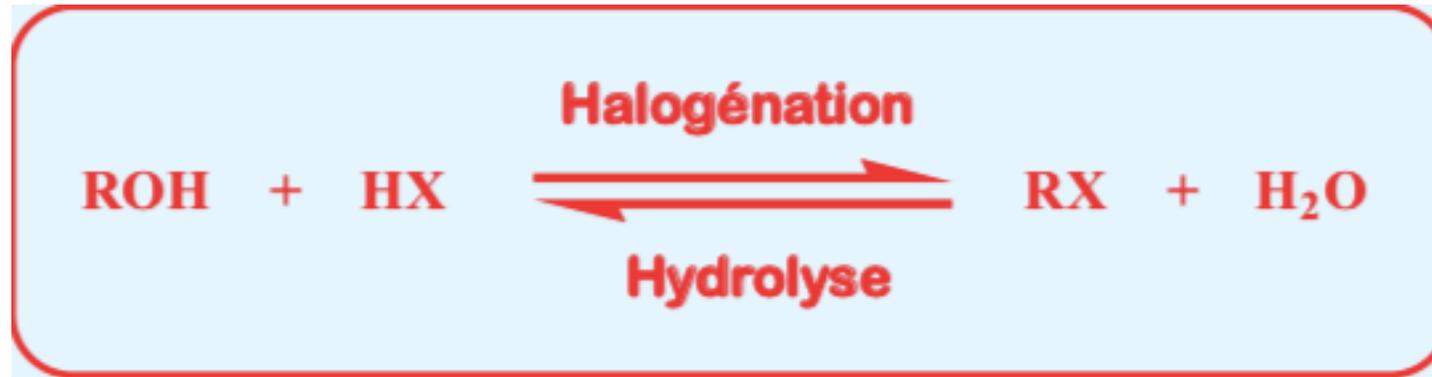


Préparation par réaction
de substitution

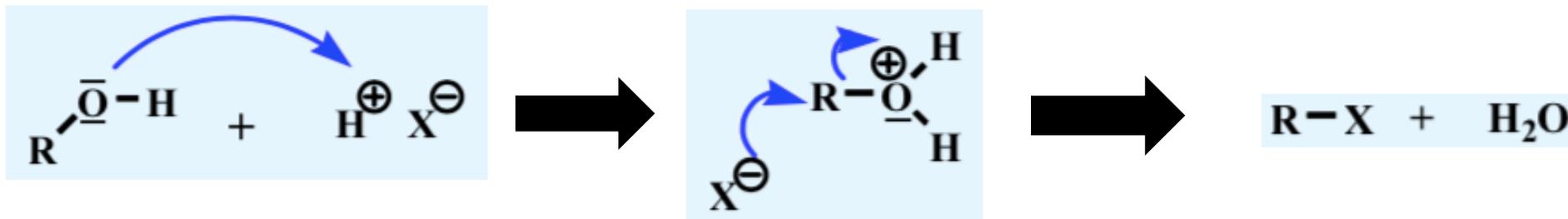
1/ Substitution des alcools



a. Action d'un hydracide



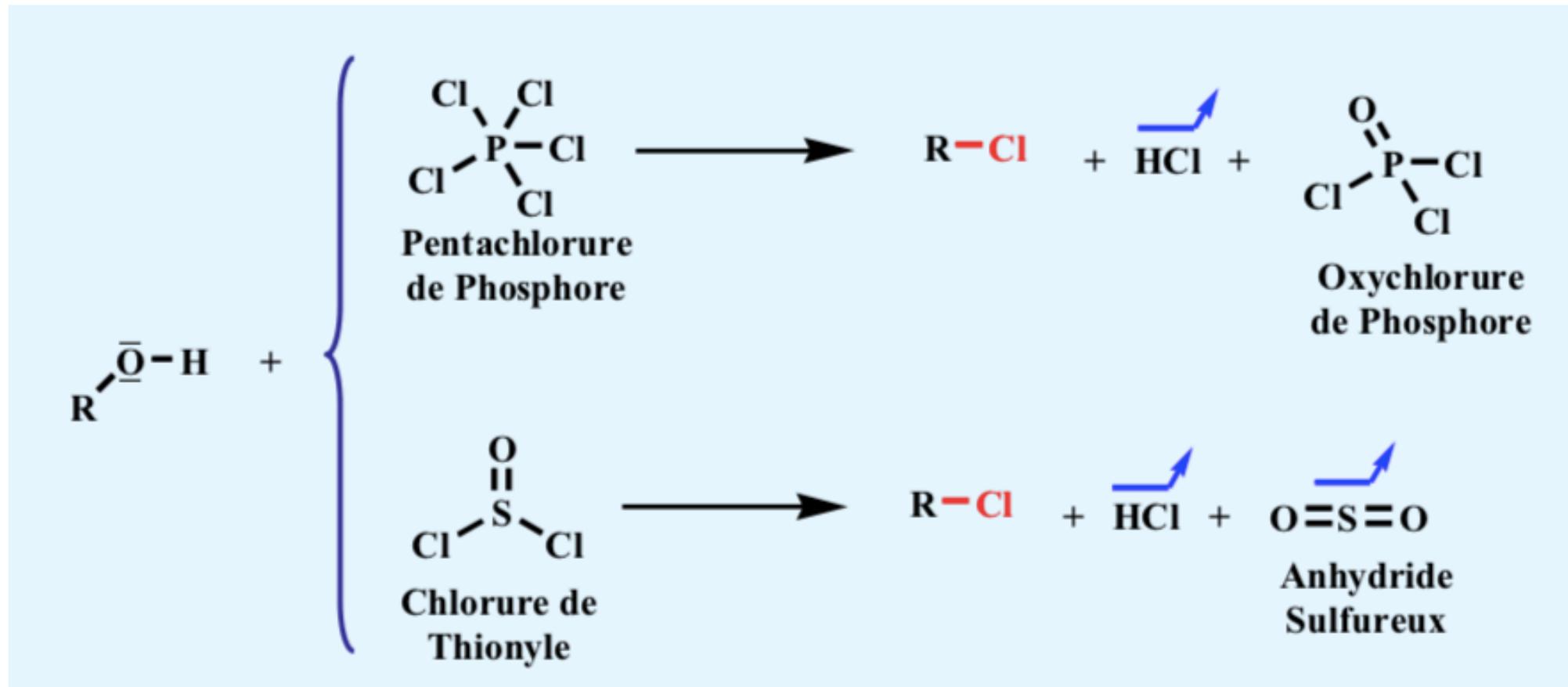
Mécanisme réactionnel:



Protonation de l'alcool

Substitution nucléophile

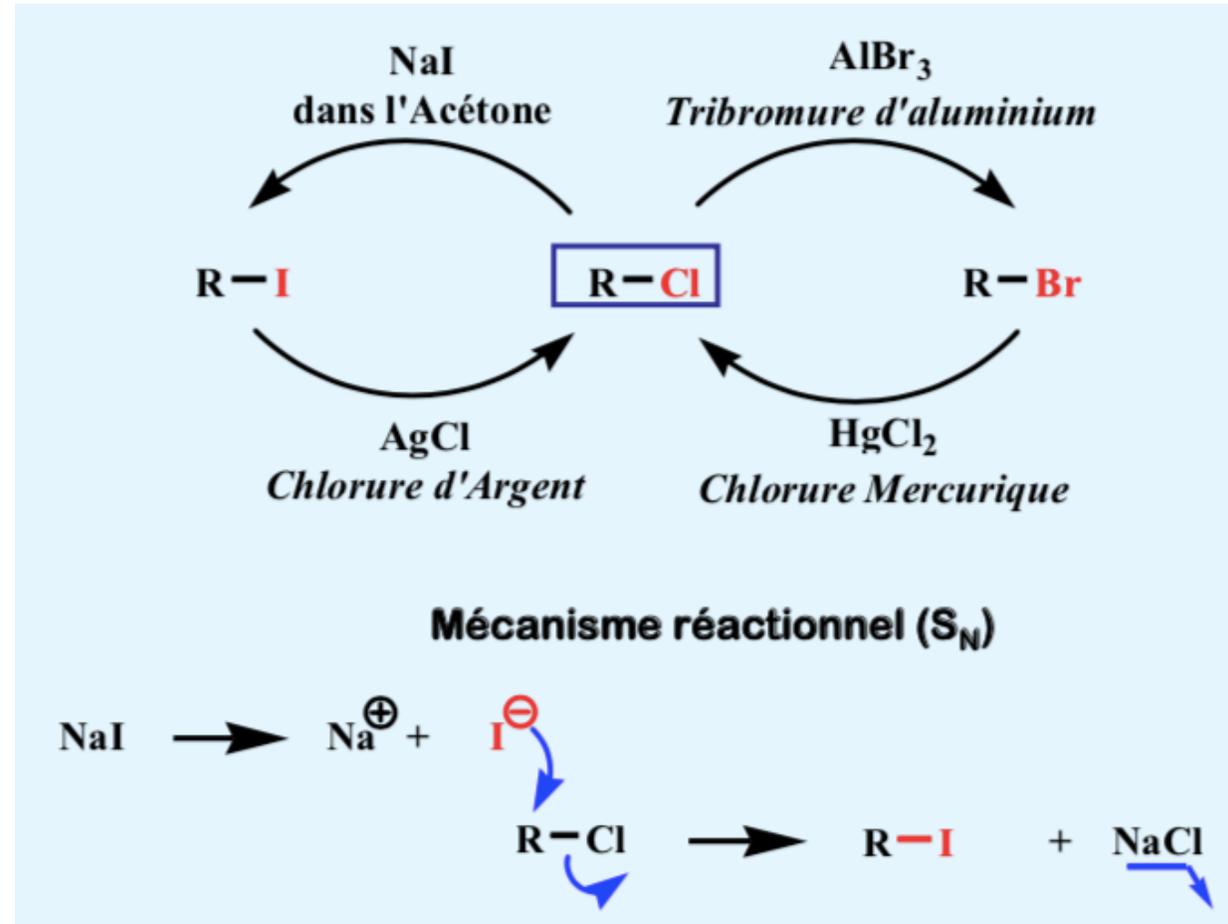
b. Action de PCl5 ou de SOCl2



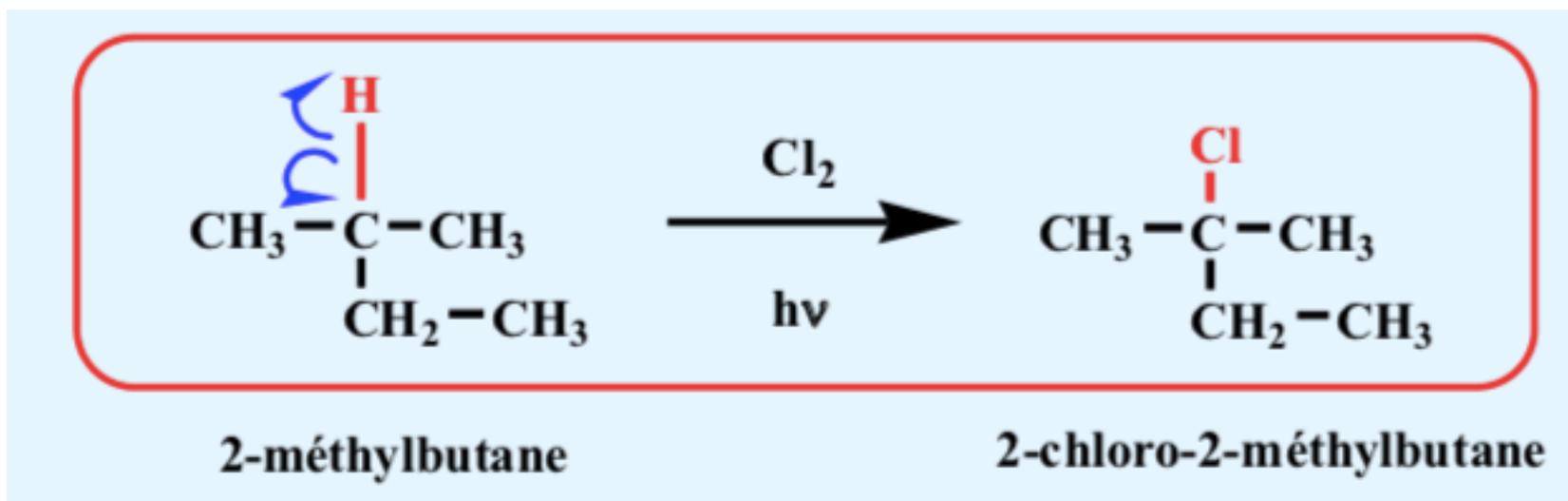
2/ Substitution des dérivés halogénés



Réaction de trans-halogénéation

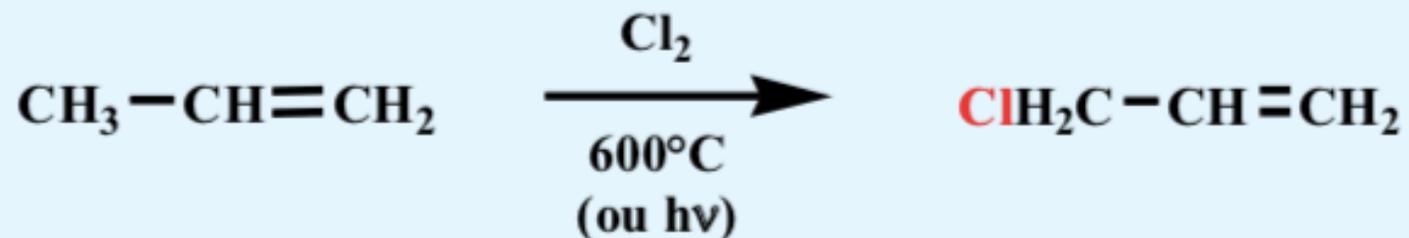


3 / Substitution des alcanes



Mécanisme :
substitution radicalaire

4 / Substitution des alcènes



Chlorure d'Allyle

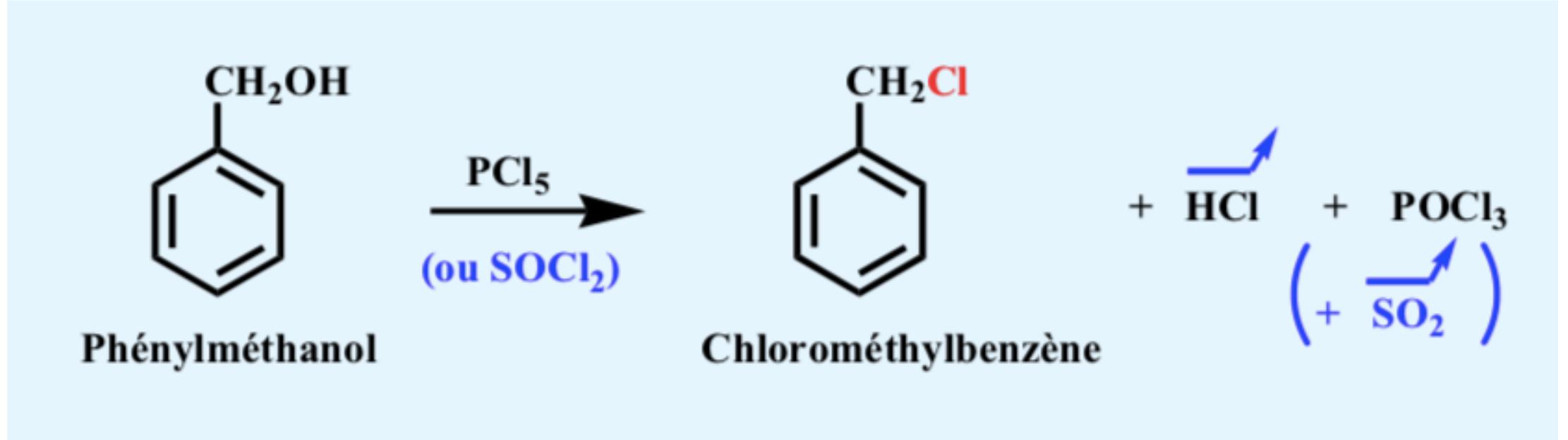


Radical Allyle

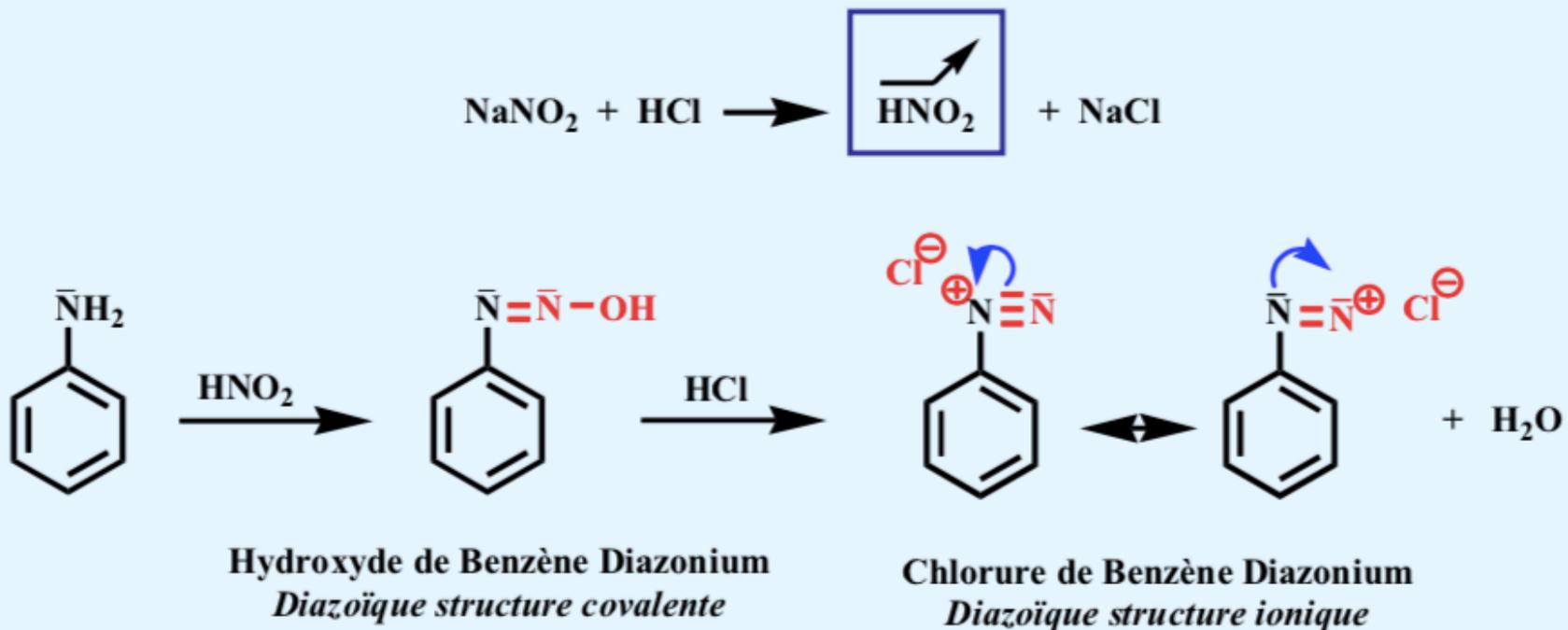
Mécanisme radicalaire

- Formation d'un radical allyle stabilisé par mésomérie
- Position **allylique** favorisée

5 / Substitution des arylméthanol

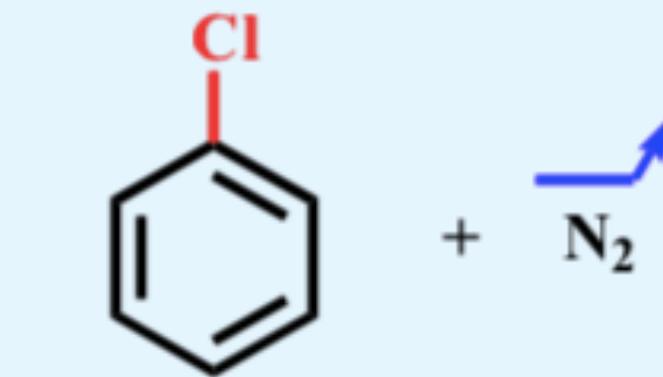
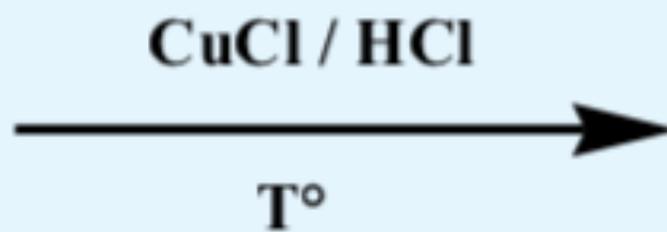
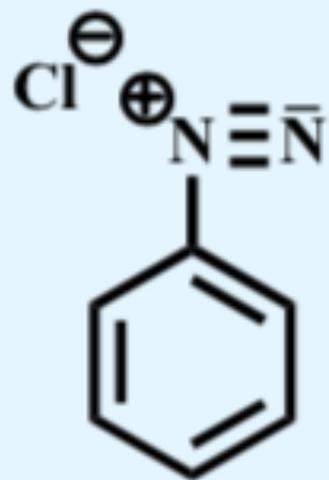


6/ Dégradation des diazoïques



Synthèse des diazoïques

Méthode de Sandmeyer



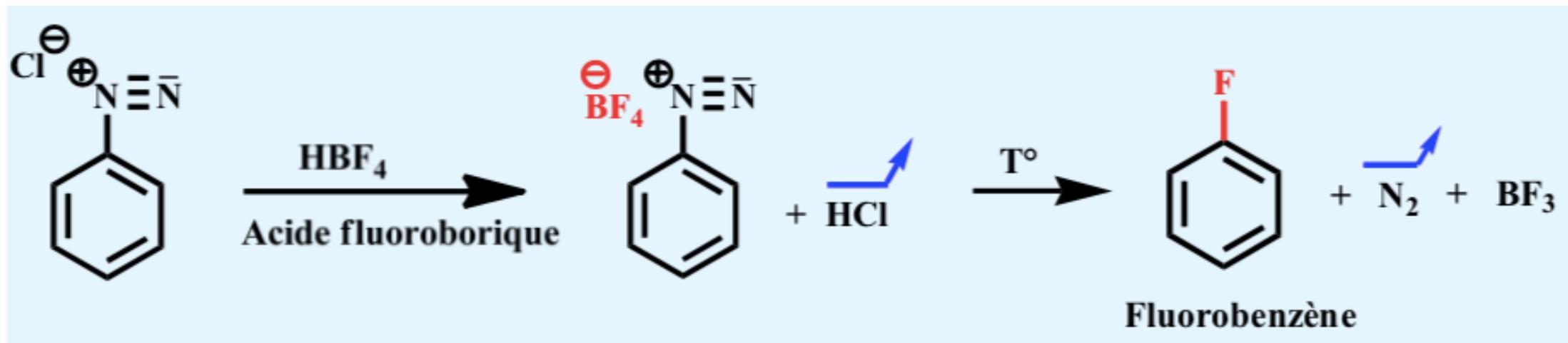
+ N₂

Chlorobenzène

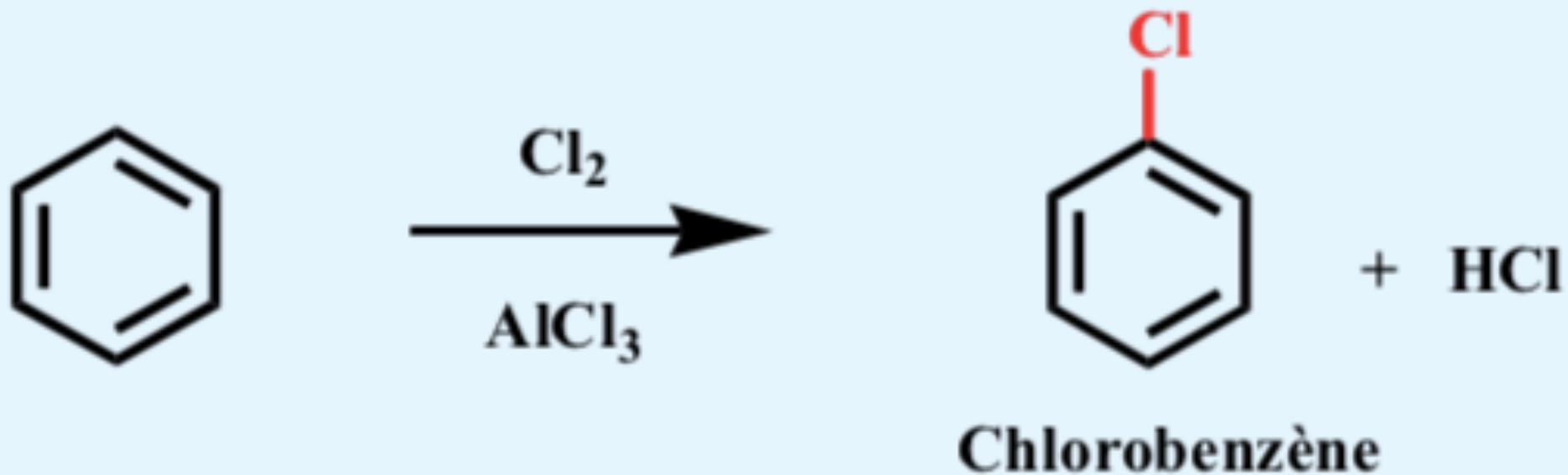
CuBr / HBr
CuI / HI

Ar - Br
Ar - I

Méthode de Schiemann

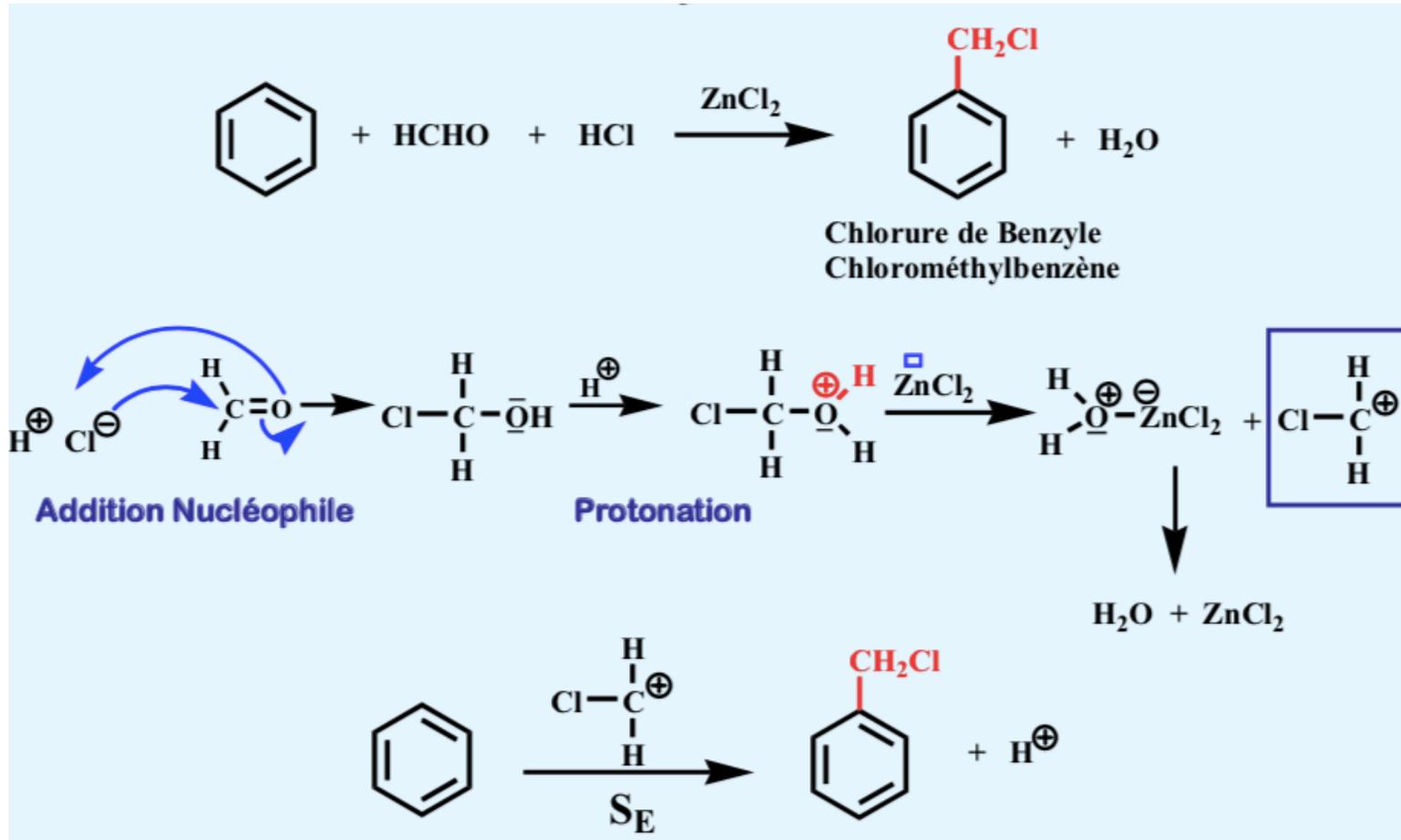


7 / Substitution des hydrocarbures aromatiques



VU AU COURS PRECEDENT

8/ Chlorométhylation de blanc



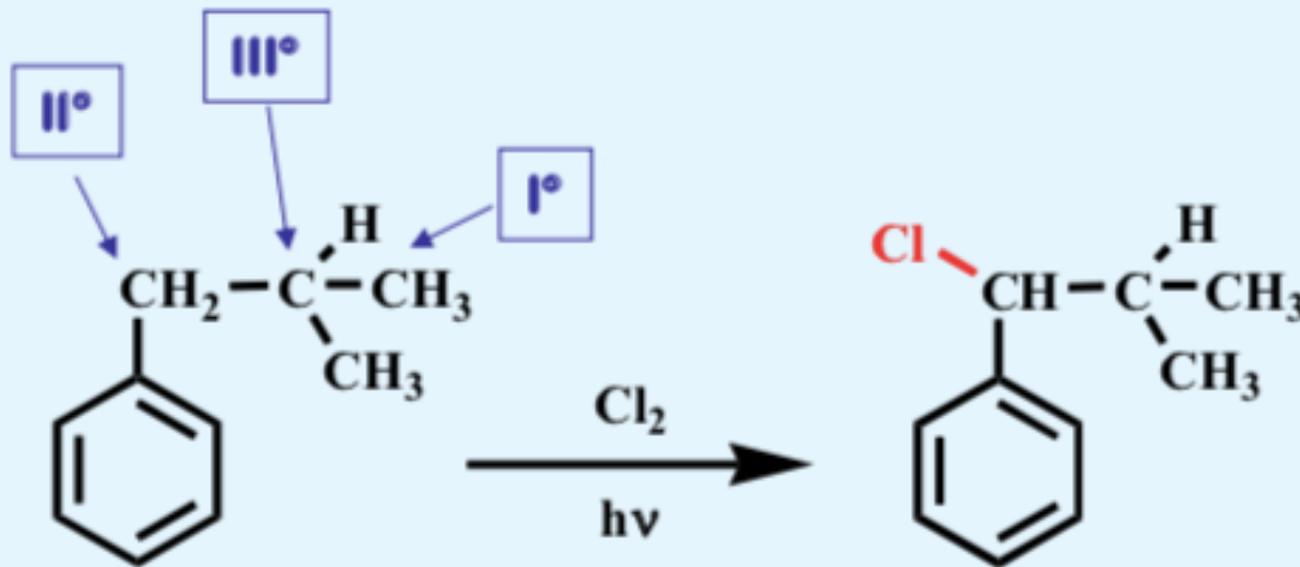
On utilise un acide de lewis : ZnCl₂

C'est une substitution électrophile

9 / Substitution des Arylalcane

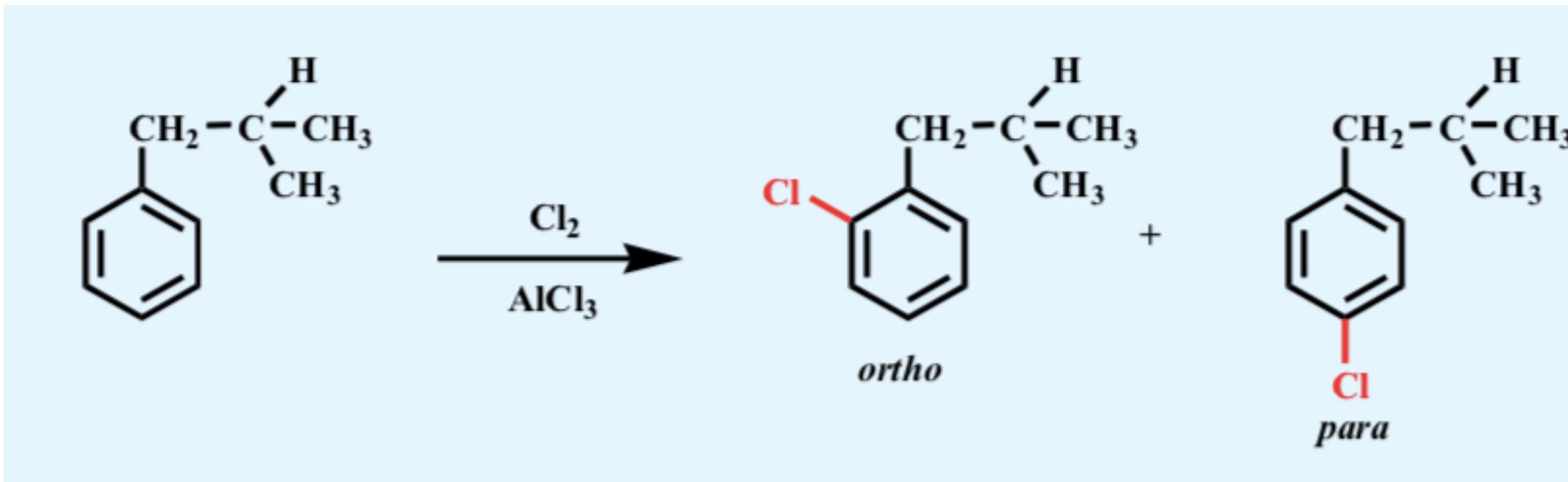


Mécanisme radicalaire

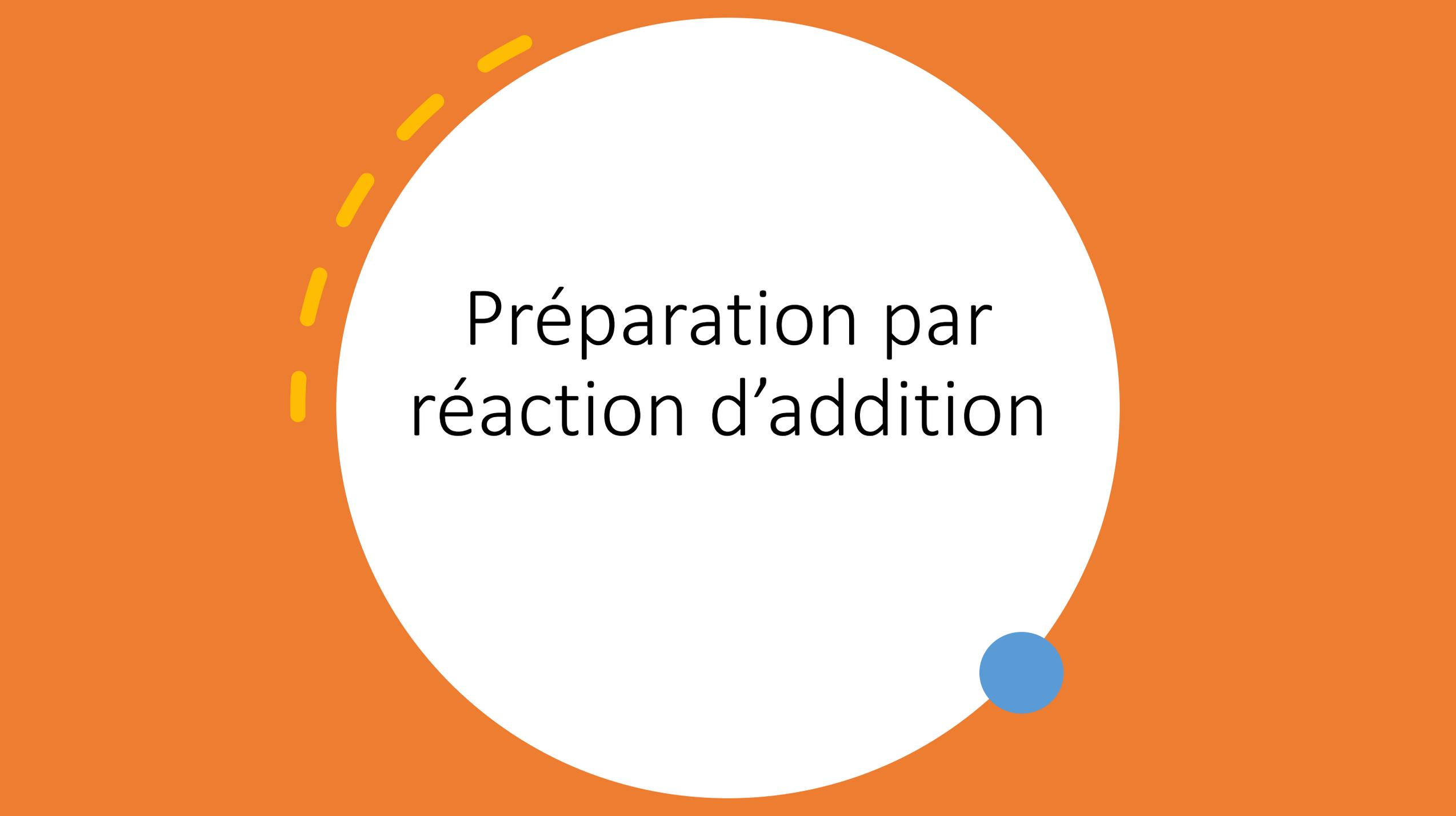


La position **benzylique** est favorisée

Mécanisme ionique

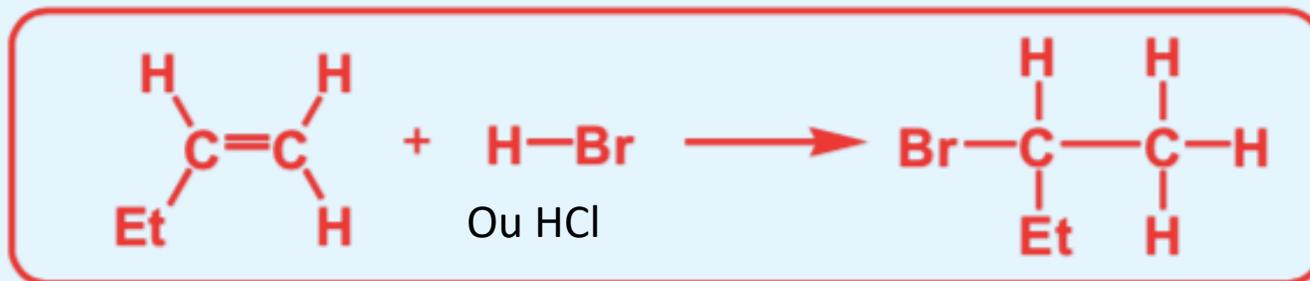


SE



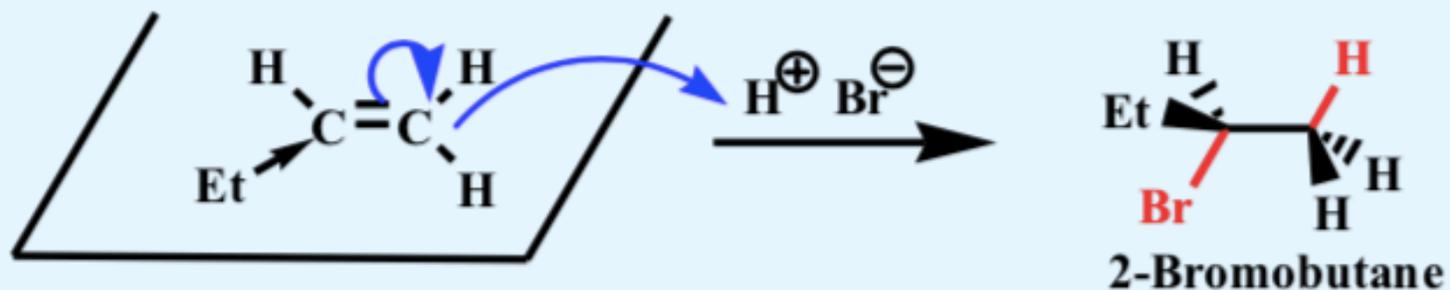
Préparation par
réaction d'addition

Hydro-Halogénéation

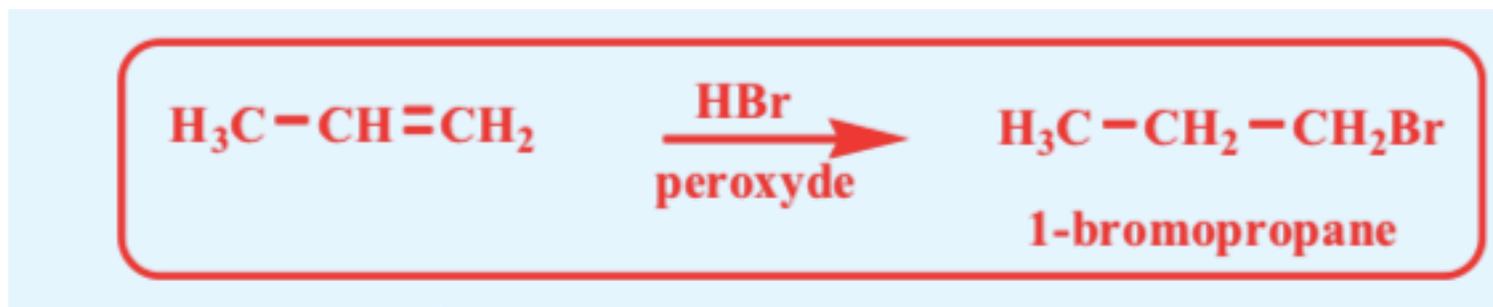


Markovnikov : si l'alcène est dissymétrique, l'halogène se fixe sur le carbone le plus substitué

Mécanisme Ionique (Règle de Markovnikov)

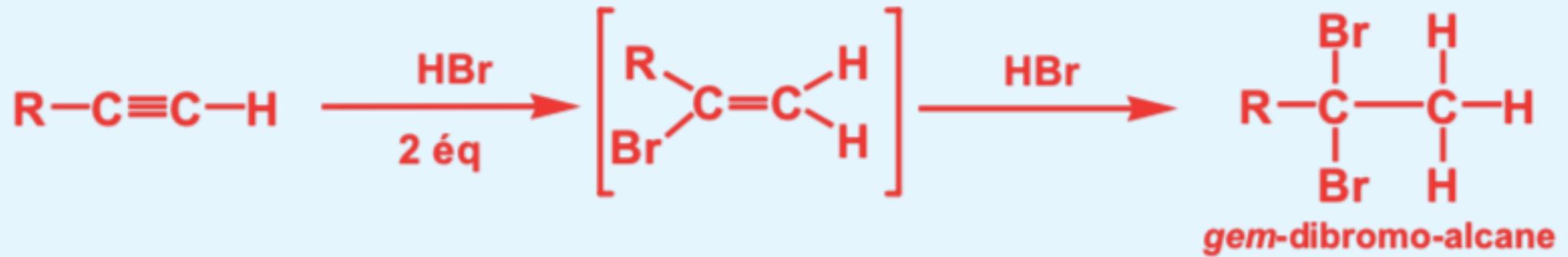


Mécanisme radicalaire

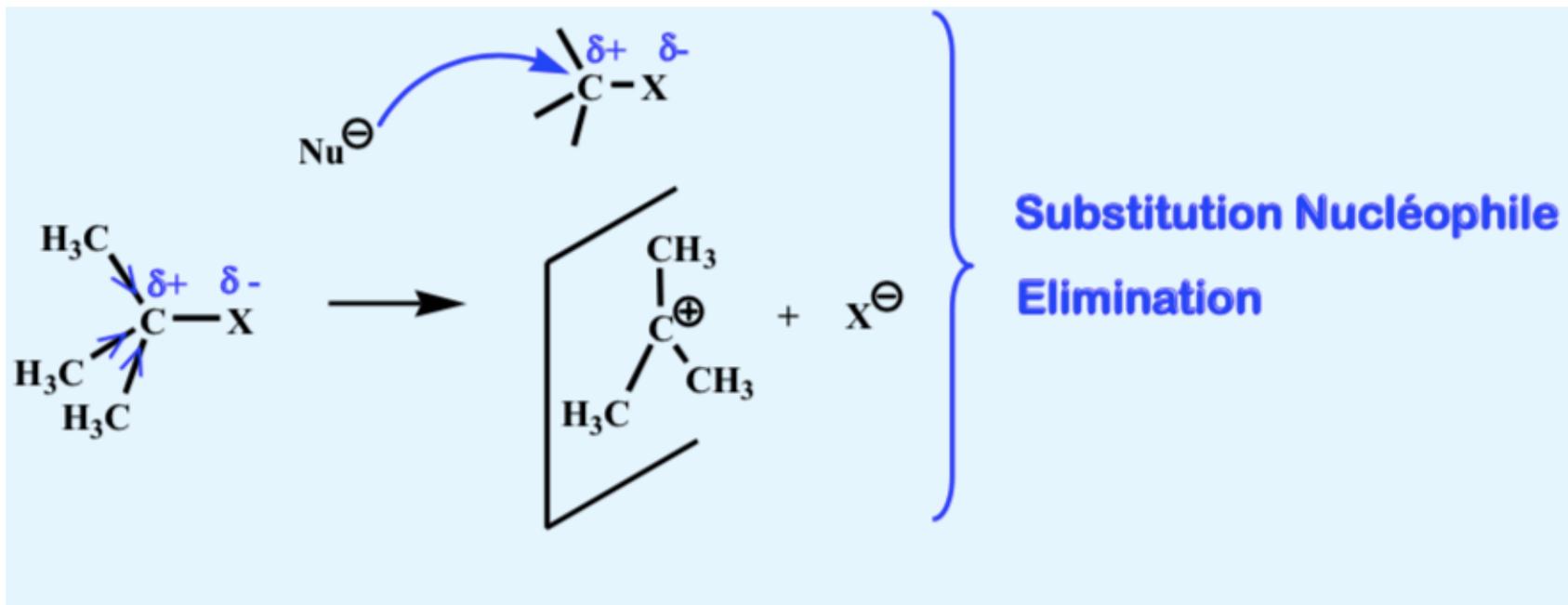


Effet **Karash** : c'est l'inverse de Markovnikov , l'halogène se fixe sur le carbone le moins substitué

Addition sur alcynes



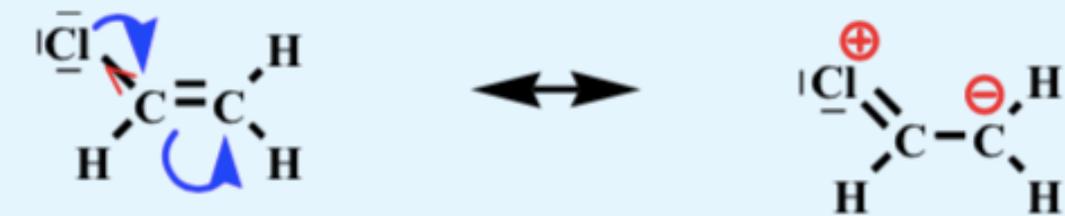
Réactivité



Ordre de réactivité: $\text{RF} \ll \text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$

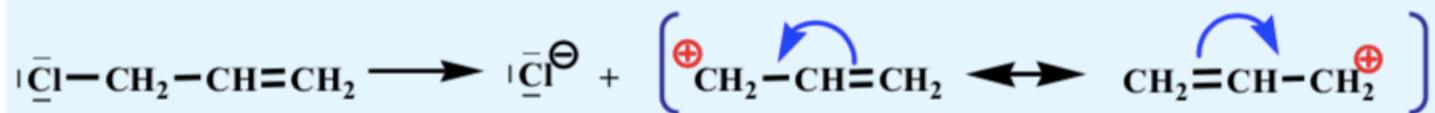
- Inversement proportionnel à l'électronégativité des halogènes
- Proportionnel à la taille de l'halogène

Dérivé halogénés insaturés



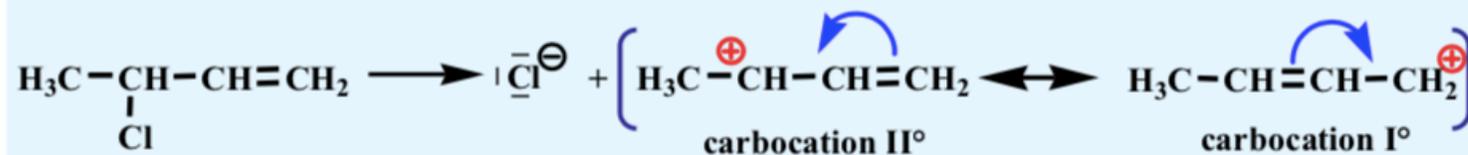
Chlorure de Vinyle

Halogénure vinylique



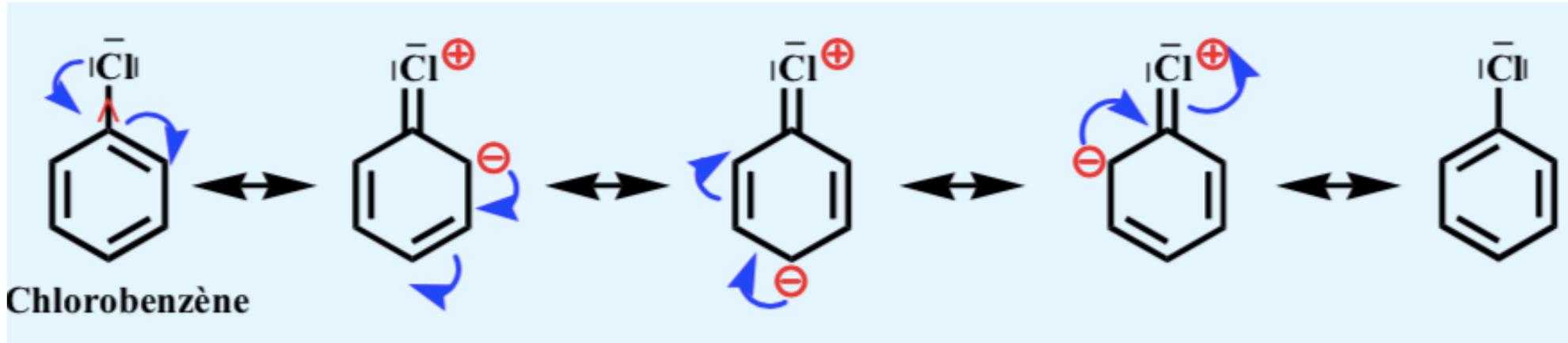
Chlorure d'allyle

Halogénure allylique



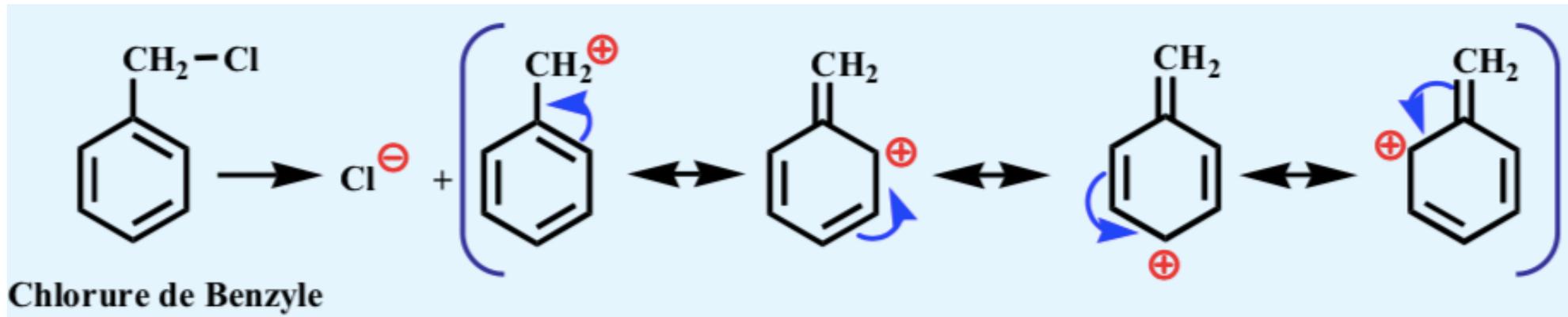
3-Chloro-but-1-ène

Halogène nucléaire



SE ortho/para

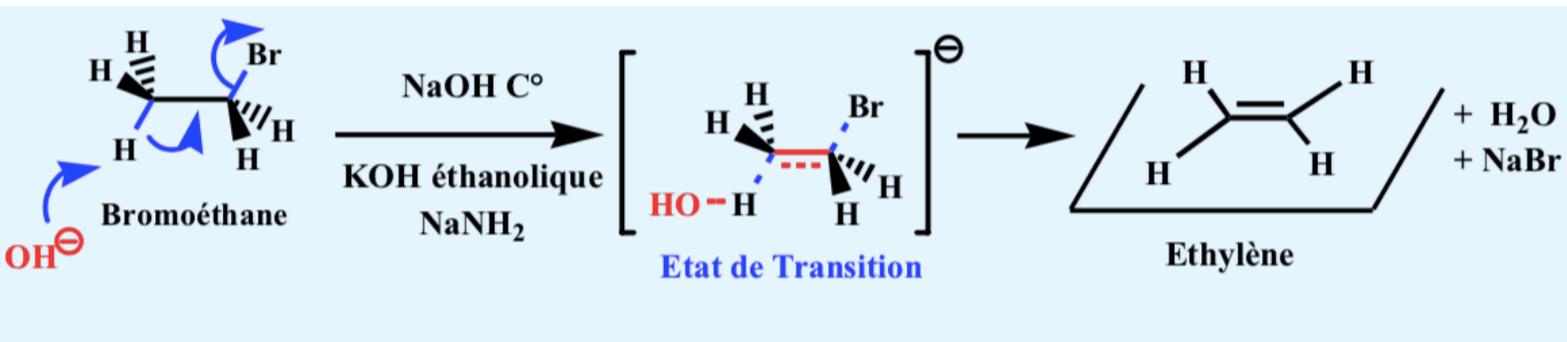
Halogène benzylique





Réaction d'élimination

Dérivé monohalogéné



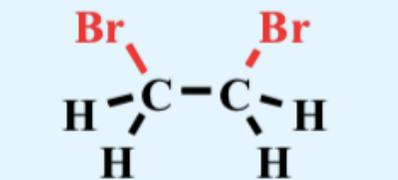
- **RX Primaire** :
Mécanisme E2
- Zaitsev

Une température élevée favorise les réactions d'élimination



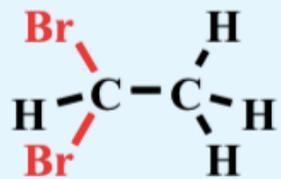
- **RX Tertiaire** :
mécanisme E1
- Zaitsev

Dérivé Dihalogéné



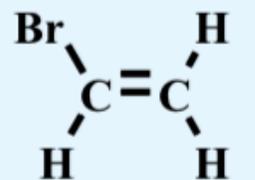
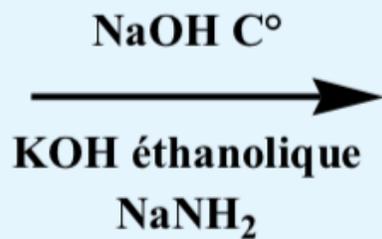
1,2-Dibromoéthane

Vicinal



1,1-Dibromoéthane

Géminé

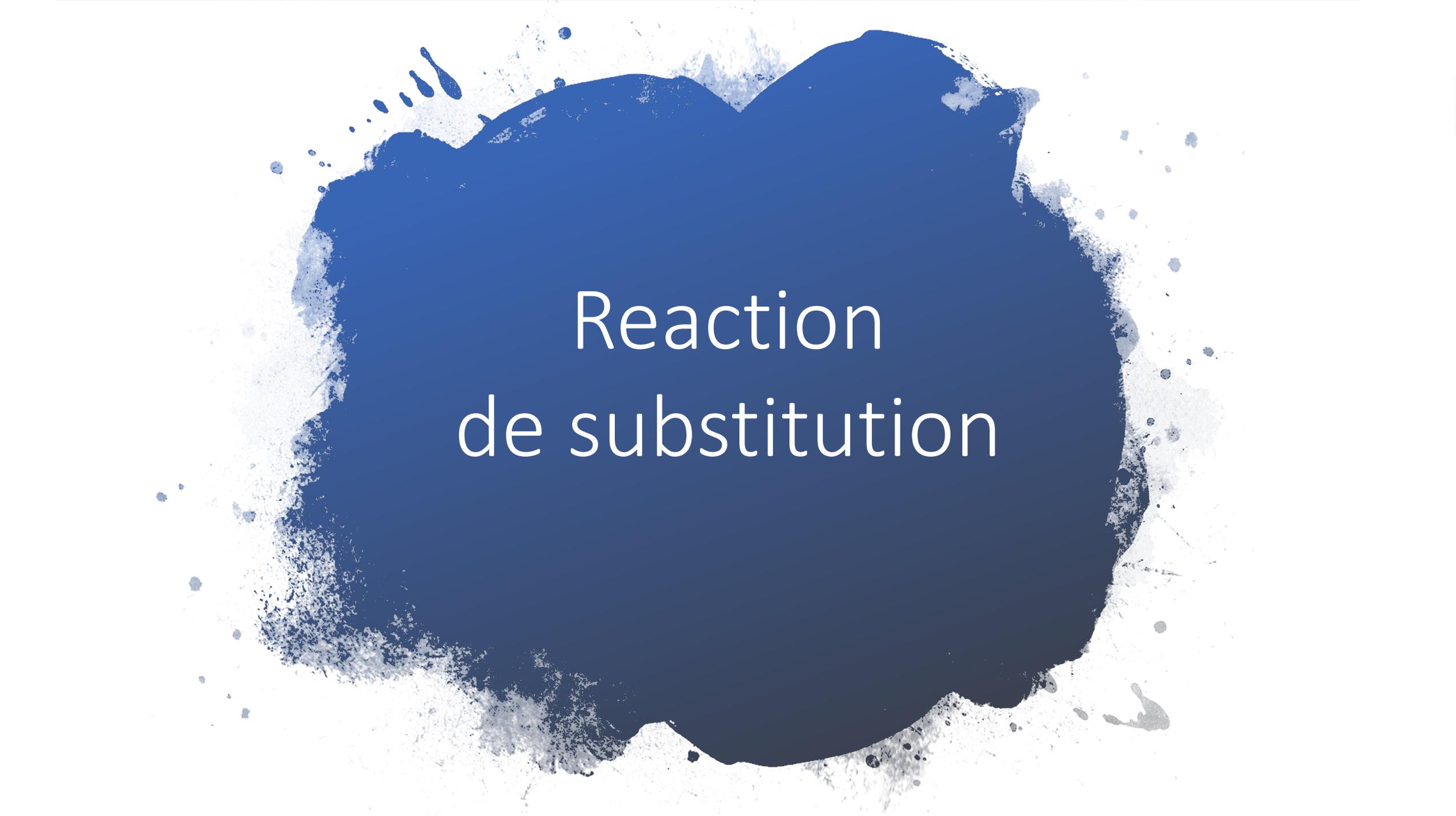


Bromure
d'Éthylène

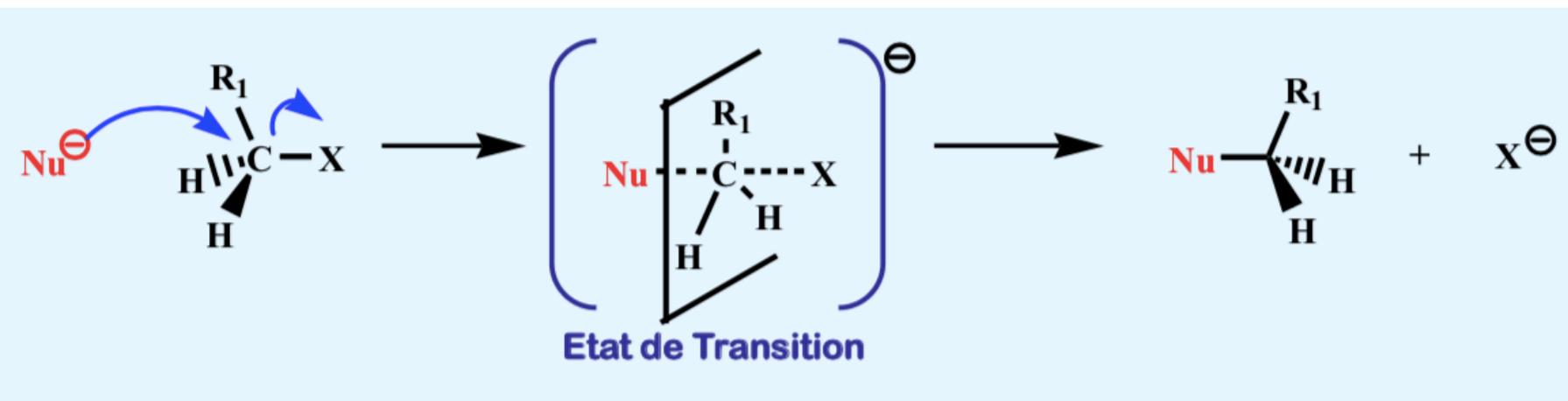


Acétylène

Double élimination

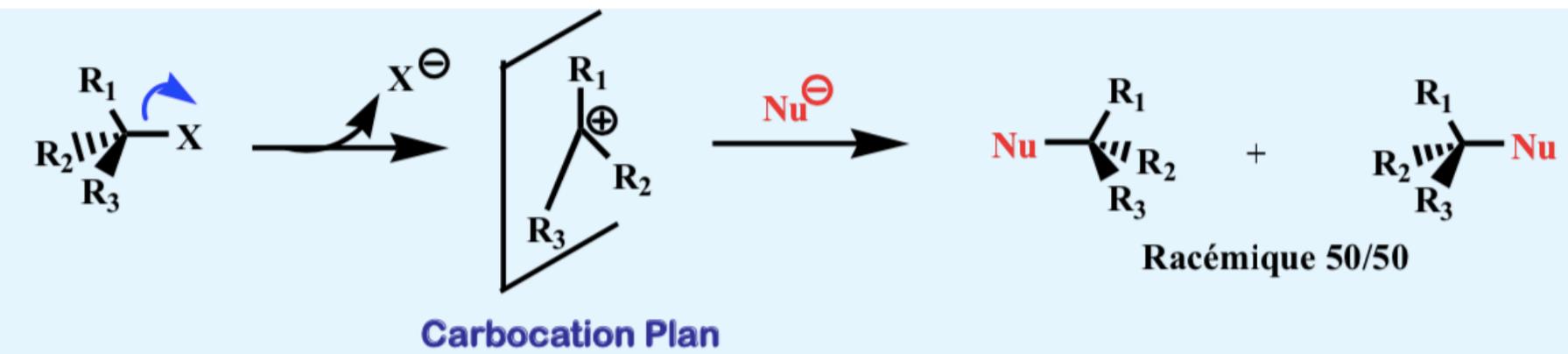


Reaction de substitution



RX Primaire

SN2

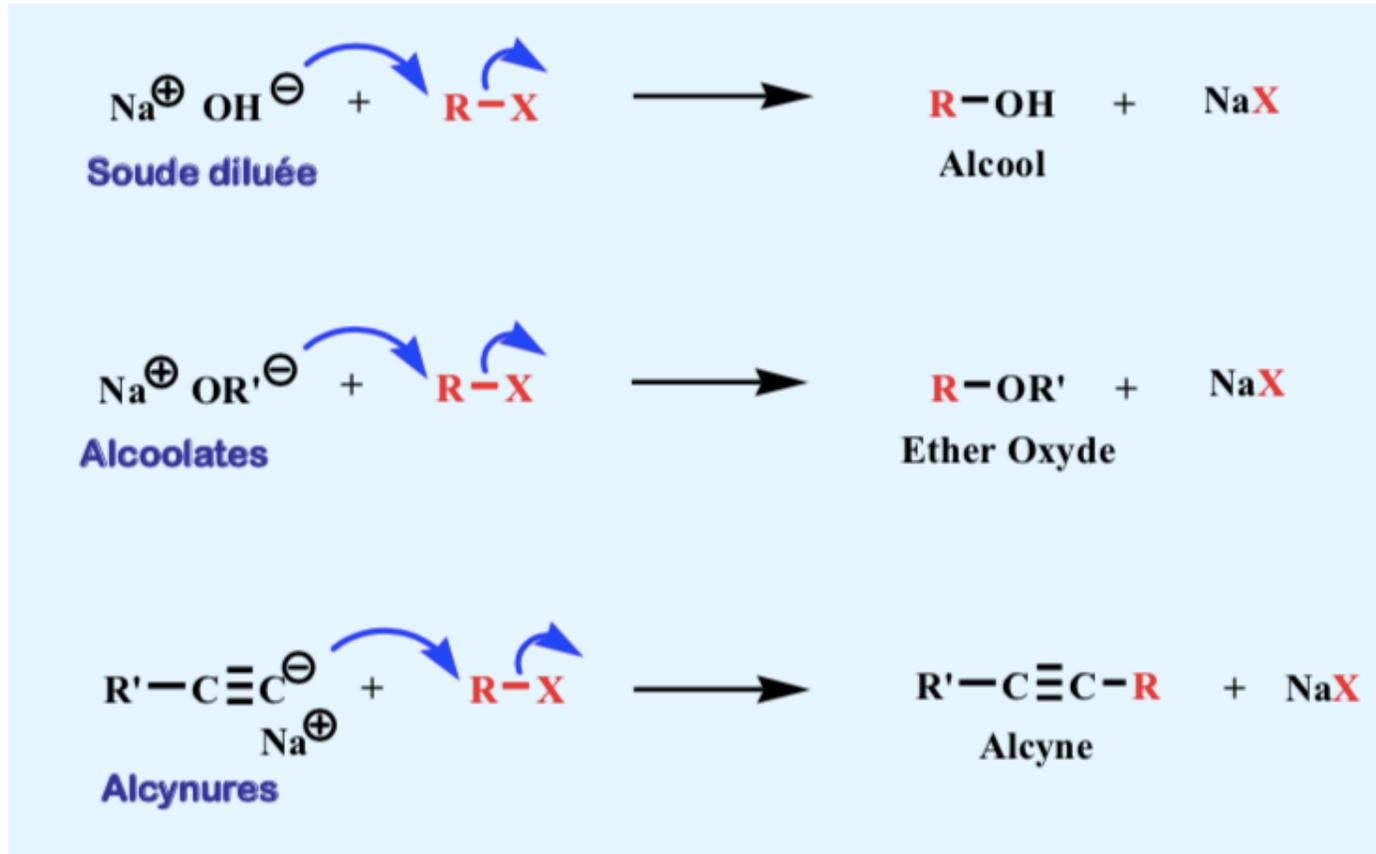


RX Tertiaire

SN1

Mélange racémique

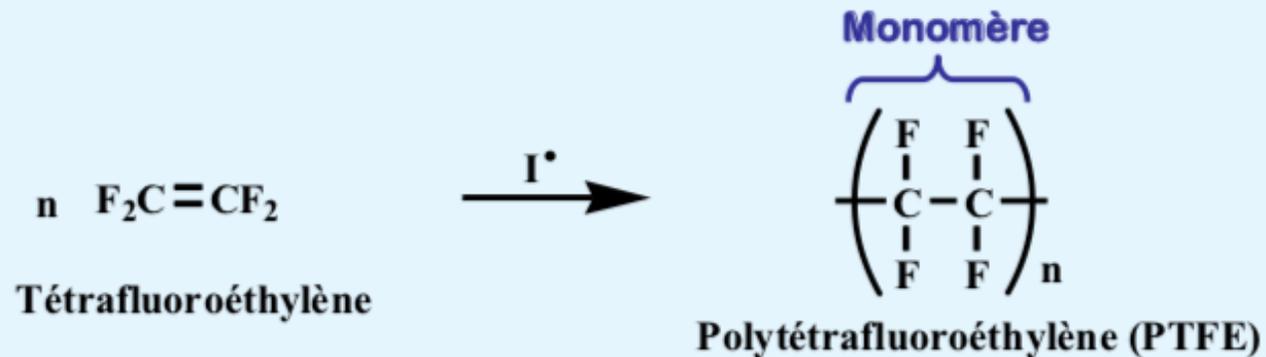
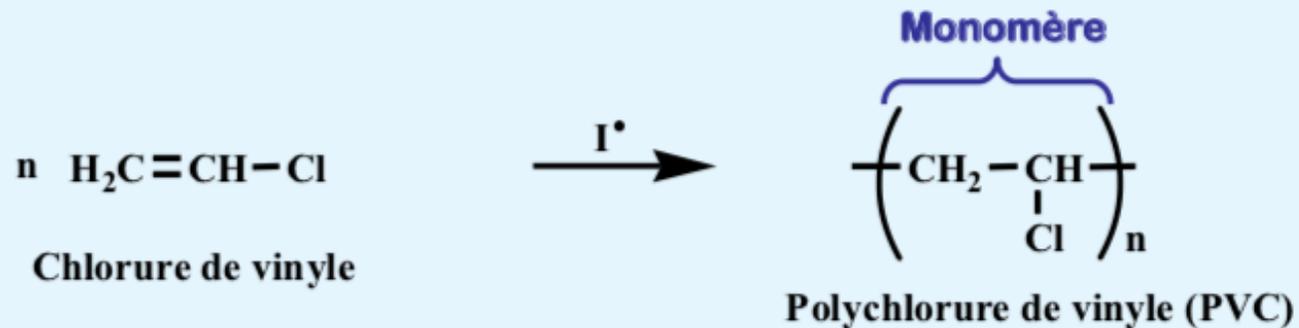
Réactivité avec divers nucléophile et bases



Méthode d'HOFMANN de préparation des Amines



3. Réactions de Polymérisation



Petite dédicace a ma fillotte (cc Nat) sans qui j'aurai pas pu faire ce diapo