# *Chapitre 6 :* Les dérivés halogénés.

## *I)* Généralités.

### Constitution.

* Ce sont des hydrocarbures dont un ou plusieurs H sera remplacé par un ou plusieurs halogènes.
* Formule générale : R-X
  + Où X = Cl, Br, I ou F

### Propriétés physique.

* La température d’ébullition et la densité sont supérieures à celle de l’alcane correspondant.
* Ils sont insolubles dans l’eau
* mais de bons solvants pour de nombreux composés organiques (corps gras).

### État naturels et utilisation.

* Ils sont pratiquement absents à l’état naturel
* mais peuvent être préparés par un grand nombre de réaction.
* utilisations :
  + Industriels : fluide frigorifiques
  + Agricole : produit phytosanitaire
  + Médicale : sang artificiel
  + Domestique : Téfal, Gore-Tex
* Mais il existe des problèmes liés à leurs utilisation (notamment environnementaux) comme l’D.D.T. (pesticides qui a été très utilisé).
* Le DDT est très stable et a une durée de vie longue.
  + Il se retrouve tout au long de la chaine alimentaire créant des déséquilibres environnementaux forts (fragilisation de la coquille des œufs de certains oiseaux).

## Nomenclature

On utilise le nom de l’alcane de même squelette carboné précédé des préfixe fluoro-, chloro-, bromo-, iodo-, eux-mêmes éventuellement précédé des préfixes multiplicateur di-, tri-, tétra-… et de leur indice de position.

Remarque : les noms courrants sont toujours très employés : CHCl3 (chloroforme = trichlorométhane).

## Préparation

Les modes ont déjà été vus.

SR sur les alcanes (II).

AE sur les alcènes (III).

SE sur le benzène (V).

Un autre mode est largement utilisé : SN sur les alcools (VIII).

## Réactivité.

### 1) Généralités.

Elle est directement liée à la présence de l’halogène qui perturbe la structure électronique de la chaine carbonée par leur électronégativité.

La liaison C-X est fortement polarisée par effet inductif attracteur sur le carbone. Le carbone est donc déficitaire en électrons et qui peut être attaqué par des réactifs nucléophiles. Il y a alors SN.

Les liaisons C-H avoisinantes sont également soumises à l’effet inductif attracteur de l’halogène. Il y a alors possibilité de rupture, libération de l’hydrogène labile sous l’action d’une base. Il y a alors élimination (E).

### 2) La substitution nucléophile

#### Bilans réactionnels

Il est différent selon la nature du nucléophile.

* Anion: R-X + Y- → R-Y + X-.
* Molécule au sein de laquelle le doublet engagé est
  + un doublet libre : R-X + Y : → [R-Y]- + X+.
  + un doublet Π : R-X + C6H6 → C6H5-R + HX.

Remarque : Deux mécanismes sont possibles : SN1 etSN2.

#### Mécanisme SN1

La première étape est une solvolyse lente donnant un carbocation et un anion halogénure (dissociation de la liaison polarisée C/halogène). Elle impose sa vitesse à la réaction et dépend seulement de la concentration de la molécule initiale. C’est une cinétique d’ordre 1.

La deuxième étape se déroule en présence d’un nucléophile. C’est la neutralisation du carbocation pour donner une nouvelle molécule.

Remarque : Géométriquement, si le composé halogéné initial est chiral, le mécanisme SN1 provoque une racémisation.

#### Mécanisme SN2

Poly 10

L’équation bilan de la réaction de ce mécanisme est la même que la SN1 mais la cinétique est d’ordre 2. Cette différence est due à la structure de la molécule initiale, à la nature du nucléophile et du solvant.

Si dans le solvant, la solvolyse est impossible car la liaison polarisée est trop solide, la réaction a lieu selon le mécanisme SN2. Le nucléophile possédant suffisamment d’énergie va franchir la barrière énergétique de répulsion séparant les deux entités saturées en électrons. La fixation sur la molécule initiale se fera du côté opposé à l’halogène (zone de densité électronique la plus faible) Il y a alors déstabilisation de la molécule initiale et expulsion de l’halogène.

L’étape élémentaire qui suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale. Elle dépend de la concentration du nucléophile et de la molécule initiale.

Remarque : Géométriquement, si le composé halogéné initial possède un carbone asymétrique, le mécanisme provoque une inversion de la configuration (inversion de walden). Le nucléophile attaque la molécule initiale du côté opposé à l’halogène. Une molécule S devient R et inversement.

Cette réaction est stéréospécifique.

Remarque : Les deux mécanismes peuvent intervenir simultanément. Il y a compétition mais des facteurs favorisent l’un ou l’autre et souvent un des deux mécanismes est très largement prédominant (nature du solvant, structure de la molécule initiale et nucléophilie du nucléophile sont les plus importants).

#### Compétition des deux mécanismes.

##### a) Nature du solvant

Les solvants protiques polaires (eau, méthanol…) favorisent une SN1. Ils facilitent la formation d’un carbocation par l’établissement de liaison hydrogène avec l’hydrogène du solvant.

Les solvants aprotiques polaires (acétone, diméthylsulfoxyde…) favorisent la SN2. Ils solvatent le cation associé au nucléophile.

##### b) Structure de la molécule initiale (dérivé halogéné).

La SN2 attaque le nucléophile sur la molécule initiale du côté opposé à l’halogène (= coté des substituants de C). Si les substituants sont encombrants, l’attaque du nucléophile est difficile et la SN2 est défavorisée.

La SN1 dépend de la plus ou moins grande instabilité du cation intermédiaire. Plus il est instable, plus elle est favorisée. SN1 est favorisée si le carbone halogéné est substitué par plusieurs groupements donneurs.

Remarque : Cette réaction peut être étendue à la compétition E1/E2.

### 2) Élimination (E)

#### Bilan réactionnel

C’est une deshydrohalogénation.

#### Mécanisme E1 (III)

C’est le même que celui de la préparation des alcènes.

#### Mécanisme E2

Comme pour SN1/SN2, E2 n’a lieu que quand la solvolyse est impossible et suppose la rencontre entre un nucléophile et la molécule initiale. Poly 10

* Un nucléophile faible (base forte) vient attaquer l’hydrogène en position secondaire du carbone halogéné :
* Le doublet non-liant va former une double liaison tout en expulsant l’halogène.

Remarque :

* géométriquement, la conformation particulière adoptée par l’état de transition implique une élimination anti. (On enlève l’hydrogène de manière anti par rapport à l’halogène).

Il n’y a alors qu’un seul diastéréoisomère.

La réaction est donc stéréospécifique.

* La réaction est régiospécifique. L’alcène majoritaire parfois même exclusif est prévu par la règle de Zaïstev : la double liaison se forme préférentiellement avec le carbone le plus substitué (le – hydrogéné) car elle donne l’alcène le plus stable.

#### Compétition SN/E

* Des molécules analogues réagissent avec des réactifs analogues. Il y a donc compétition et obtention de plusieurs produits.
* La connaissance des mécanismes permet de déterminer les facteurs favorables et onc d’augmenter les rendements.
* Il y a de nombreux facteurs :
* Température : Plus la température augmente, plus les éliminations sont nombreuses.
* Pression
* Nature du nucléophile et de l’halogène : Les bases fortes (faiblement nucléophiles) favorisent l’élimination et les bases faibles (fortement nucléophile) les SN
* Structure de la molécule initiale : Plus le nombre de groupements alkyles liés au carbone halogéné, plus les éliminations sont nombreuses.
* Propriétés du solvant
* Concentration