LES DÉRIVÉS MONOHALOGÉNÉS

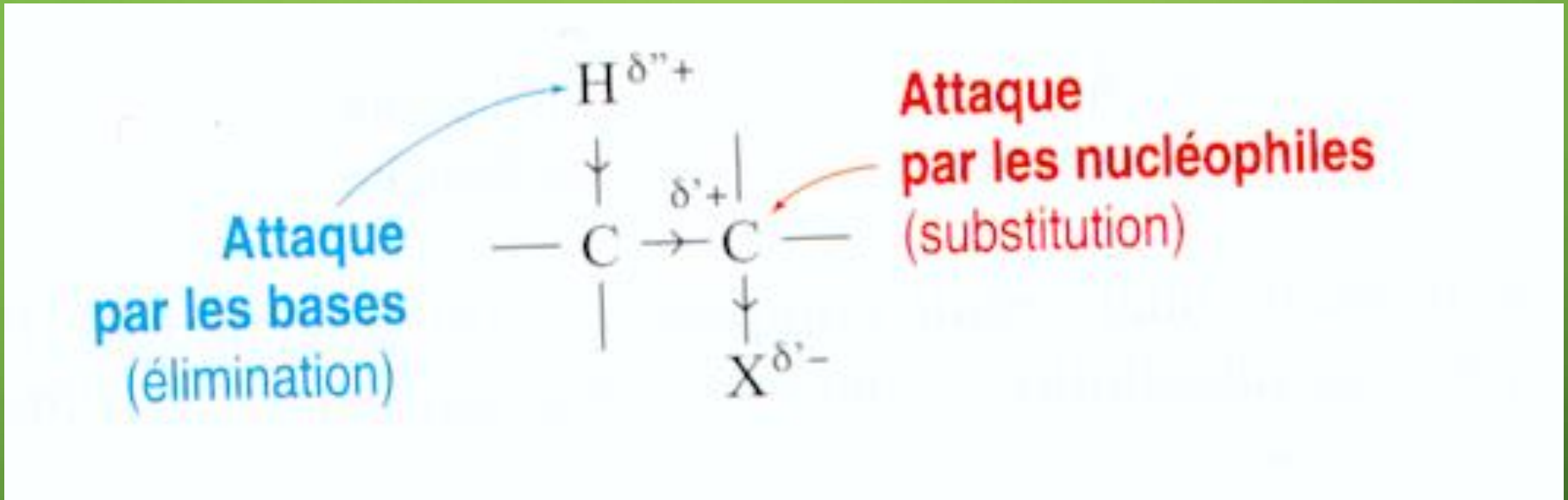
1 RÉACTIVITÉ

2 PRÉPARATION

Introduction :

- Les dérivés monohalogénés, ou halogénures, résultent du remplacement d'un atome d'halogène, X, sur un hydrocarbure. Tous possèdent la liaison C-X. Ils peuvent être saturés ou non, benzéniques ou non.
- Dans ce chapitre on considèrera surtout le cas des dérivés monohalogénés saturés de formule générale RX.
- X représente Cl, Br ou I. Le cas des dérivés fluorés n'est pas abordé.

1. RÉACTIVITÉ
1.1 POLARISATION DES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS



- La polarisation est due à l'effet inductif attractif (-I) des halogènes.

1.2 SUBSTITUTIONS NUCLÉOPHILES
1.2.1 GÉNÉRALITÉS

Il s'agit de la substitution de l'atome d'halogène par un atome ou un groupe d'atomes. Le réactif est un nucléophile qui doit nécessairement apporter ***un doublet d'électrons***.

Le nucléophile peut être ***un anion*** :

$$\overset{\delta+}{R} - \overset{\delta-}{X} + Y^{:-} \rightarrow R - Y + X^{:-}$$

Exemple :

$$CH_3Cl + OH^- \rightarrow CH_3OH + Cl^-$$

Le nucléophile peut également être ***une molécule comportant un doublet libre*** :

$$R-X + Y: \rightarrow [R-Y]^+ + X^-$$

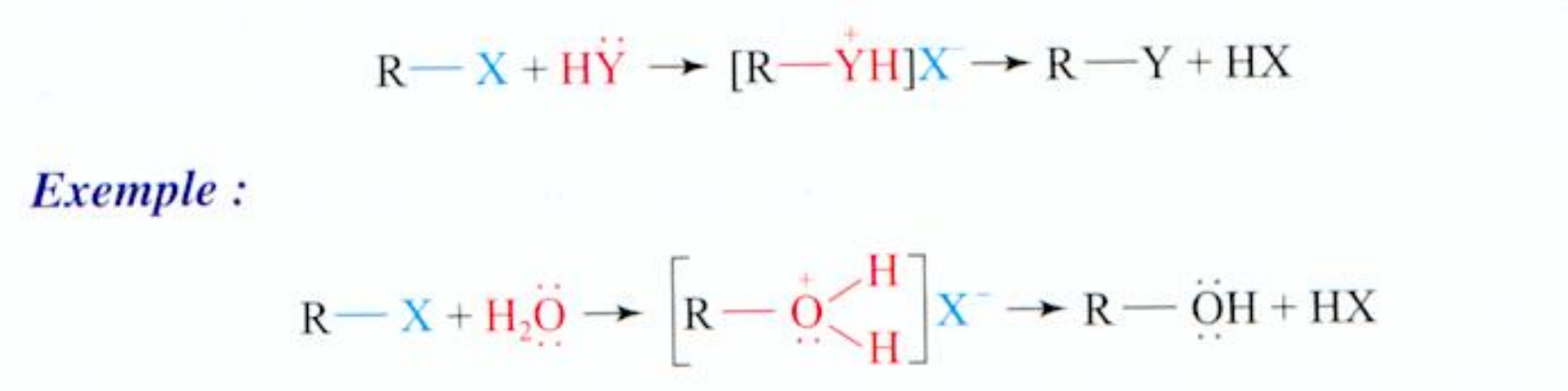
Exemple :

Amine tertiaire

Ammonium quaternaire

Remarque :

Lorsque l'atome porteur du doublet libre créant la nouvelle liaison porte également un atome d'hydrogène, celui-ci est éliminé :



Le réactif nucléophile peut également ***comporter un doublet π***, comme dans la réaction de ***Friedel et Crafts***.

Exemple :

$C_6H_6 + RX = C_6H_5\text{-}R + HX$ en présence de $AlCl_3$.

Tableau récapitulatif des différents réactifs agissant sur un dérivé monohalogéné ainsi que des produits formés.

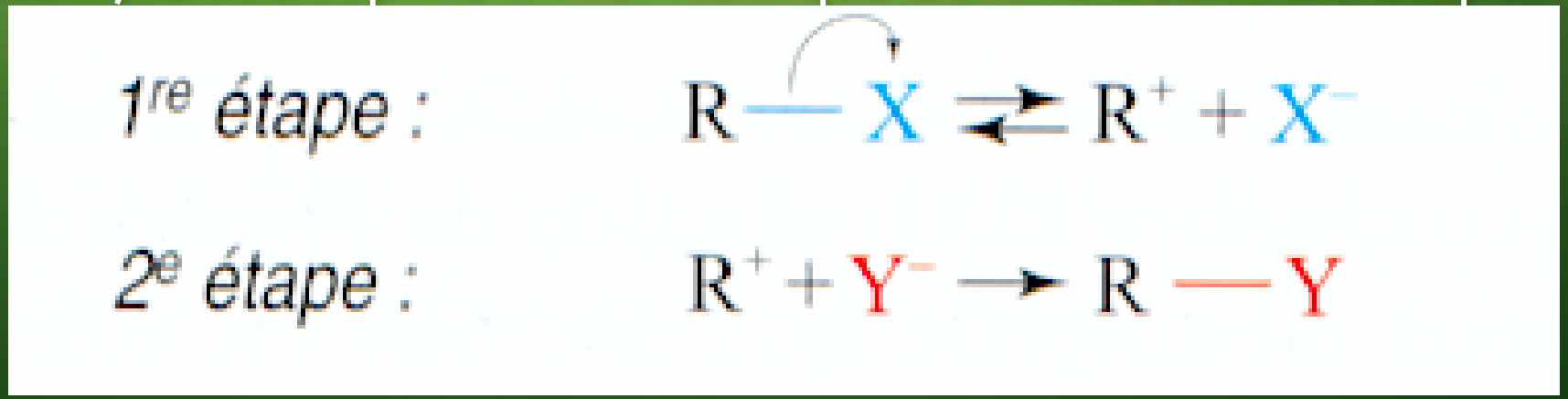
Réactif	Nucléophile	Produit formé	
Anions			
Soude (NaOH)	OH^-	Alcool	R—OH
Alcoolate (R'ONa)	$R'O^-$	Ether	R—O—R'
Sel organique (R'COONa)	$R'—COO^-$	Ester	R'—COOR
Cyanure (KC≡N)	$^-C≡N$	Nitrile	R—C≡N
Alcynure (R'C≡CNa)	$R'—C≡C^-$	Alcyne substitué	R—C≡C—R'
Organomagnésien (R'MgX)	R'^-	Hydrocarbure	R—R'
Nitrite ($AgNO_2$)	NO_2^-	Dérivé nitré	$R—NO_2$
Molécule			
Eau	H_2O	Alcool	R—OH
Ammoniac	NH_3	Amine primaire	$R—NH_2$
Amine primaire	$R'—NH_2$	Amine secondaire	R—NH—R'
Amine tertiaire	R'_3N	Ammonium quaternaire	$(R'_3RN)^+$
Benzène	C_6H_6	Arène substitué	$C_6H_5—R$

1.2.2 MÉCANISME SN1

C'est un des deux mécanismes possibles pour la substitution nucléophile. SN1 signifie ***substitution nucléophile monomoléculaire***. En effet, la première étape de cette réaction, qui est cinétiquement déterminante, ne met en jeu ***qu'une seule molécule***.

Cette première étape (rupture de la liaison C-X) nécessite, cependant, l'action du solvant ou d'un catalyseur.

Cette réaction a lieu en ***deux étapes***, il s'agit donc d'une réaction ***complexe***, le nucléophile n'intervient que dans la deuxième étape.



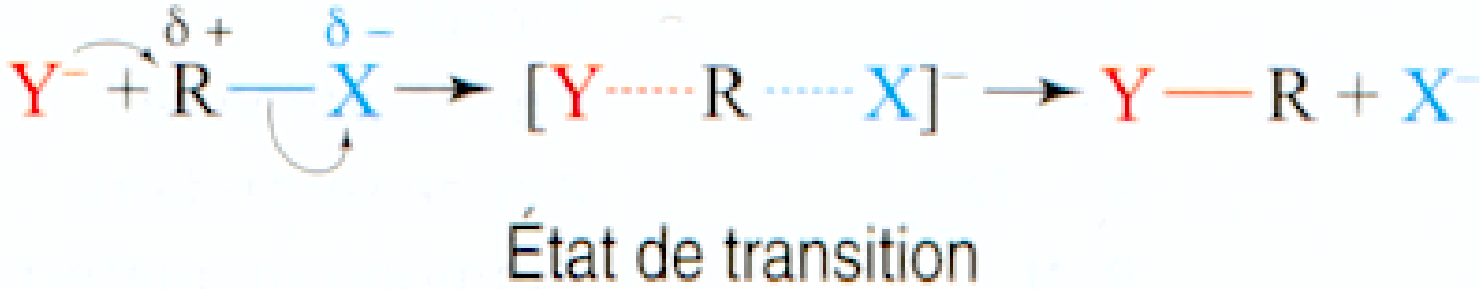
Les dérivés halogénés dont le carbone portant l'halogène est très substitué (lié à 2 ou 3 autres carbones) réagissent plutôt suivant ce mécanisme.

Les solvants ***protiques*** (eau, méthanol), capable de faire des ***liaisons hydrogènes***, facilitent le mécanisme SN1.

1.2.3 MÉCANISME SN2

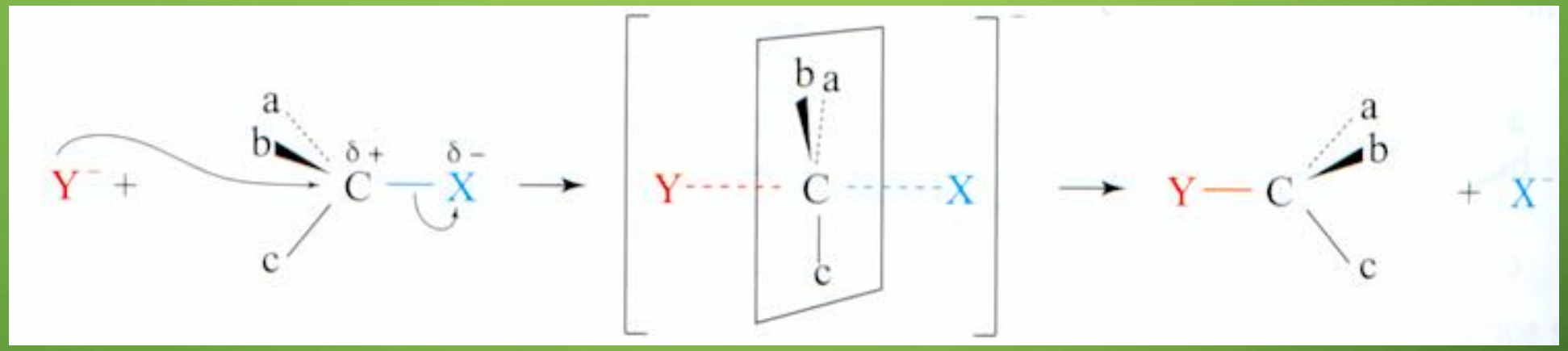
Il s'agit du deuxième mécanisme possible pour les substitutions nucléophiles. SN2 signifie, ***substitution nucléophile bimoléculaire***. Elle a lieu en une seule étape et met en jeu ***deux molécules***. C'est une réaction ***élémentaire.***

La rupture de liaison C-X et la création de liaison C-Y sont simultanées.



Au cours de cette réaction, il y a ***inversion de la configuration*** du carbone si celui-ci était asymétrique. C'est l'inversion de Walden.

Le détail du mécanisme montre cette inversion :

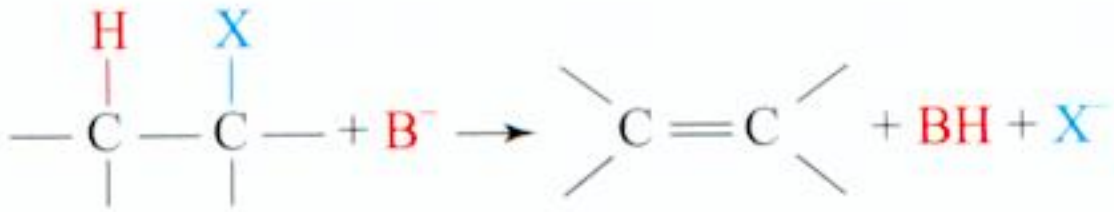


Les dérivés halogénés dont le carbone portant l'halogène est peu substitué (lié à 1 voire 2 autres carbones) réagissent plutôt suivant ce mécanisme.

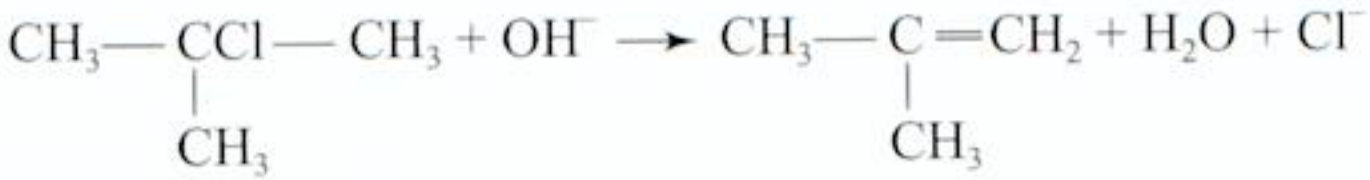
Les solvants polaires aprotiques (ex : acétone.) facilitent le mécanisme SN2.

1.3 ÉLIMINATIONS

Lorsqu'un dérivé halogéné possède au moins un atome d'hydrogène sur le carbone ***adjacent*** à celui porteur de l'halogène, l'action d'une base provoque sa déshydrohalogénation. Il se forme une double liaison.



Exemple :



La double liaison se forme suivant ***la règle de Zaitsev***, avec le carbone le plus ***substitué***. Il s'agit d'une réaction ***régiosélective***.

Cette réaction est employée pour la ***synthèse des alcènes***.

Elle peut avoir lieu suivant deux mécanismes, E1 (élimination monomoléculaire) ou E2 (élimination bimoléculaire) qui ne sont pas étudiés ici.

1.4 COMPÉTITION ÉLIMINATION - SUBSTITUTION

Les bases étant toujours des nucléophiles, il y a toujours pour elles compétition entre l'élimination et la substitution. En pratique, on obtient des mélanges avec éventuellement un produit prédominant.

Les facteurs favorisant l'une ou l'autre des réactions sont nombreux seuls 3 seront cités ici :

L'élimination est favorisée lorsque le carbone portant l'halogène est très substitué par des groupes alkyles. La part d'élimination par rapport à la substitution augmente dans l'ordre suivant :

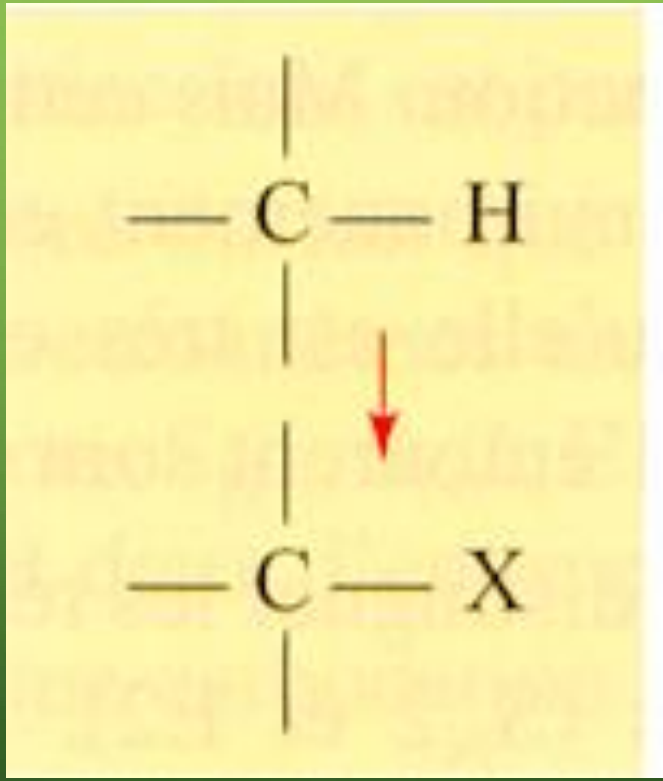
$RCH_2X < R_2CHX < R_3CX$.

Les bases fortes et faiblement nucléophiles comme HO^- et RO^- provoquent plutôt l'élimination. Au contraire un nucléophile faiblement basique comme I^- provoque plutôt la substitution.

Une élévation de température favorise l'élimination au détriment de la substitution.

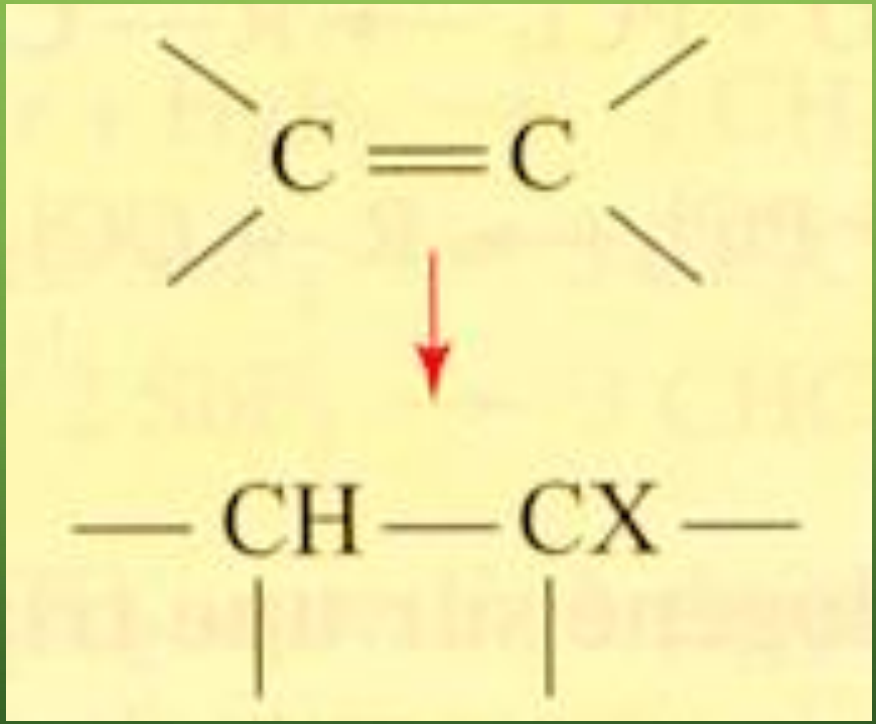
2. PRÉPARATION
2.1 À PARTIR D'UN ALCANE

L'halogénation des alcanes, qui conduit à la formation de ***mélanges***, suivant un mécanisme ***radicalaire*** a été vue au chapitre « alcanes ».



2.2 À PARTIR D'UN ALCÈNE

Cette réaction, vue au chapitre « Alcènes », suit la règle de ***Markonikov ou l'effet karash*** suivant les conditions opératoires.



2.3 À PARTIR D'UN ALCOOL

C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation de dérivés halogénés RX. On peut employer divers réactifs :

– *hydracide halogéné* :

$$ROH + HBr \rightleftarrows RBr + H_2O$$

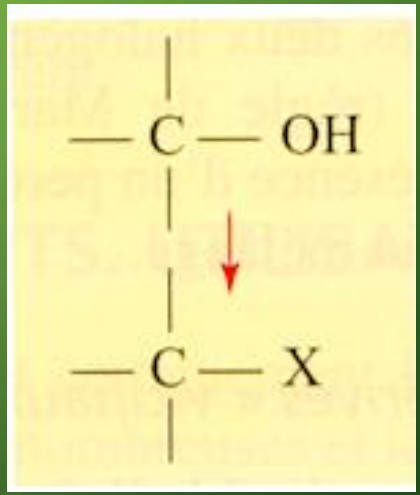
– *dérivé halogéné du phosphore* (PCl_3, PCl_5, PBr_3, …)

$$3\ ROH + PBr_3 \rightarrow 3RBr + P(OH)_3$$

$$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + HCl + POCl_3$$

– *chlorure de thionyle* ($SOCl_2$)

$$ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2 + HCl$$



FIN