

Université Badji Mokhtar Annaba
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie



Cours de Chimie organique pharmaceutique

Les dérivés halogénés

Présenté par. Dr. SOUDANI.W

Maitre de conférences en Chimie thérapeutique

E-mail: wafa24soud@gmail.com

Mars 2020

Plan

- Définition.
- Structure et nomenclature.
- Caractères physiques.
- Réactivité.
- Préparation.
- Usage.

I. Définition

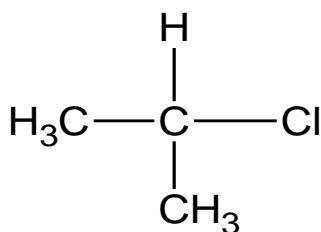
Les **dérivés halogénés** = Halogénures d'alkyles ou d'aryles sont:

- ❖ Origine synthétique.
- ❖ Dérivent des hydrocarbures par remplacement d'un hydrogène par un halogène.
- ❖ Leur formule générale est RX .
- ❖ X : un halogène F, Cl, Br et I.

II. Structure et nomenclature

✓ Position + Préfixe Halogéno + nom de l'hydrocarbure correspondant.

✓ Exemple:

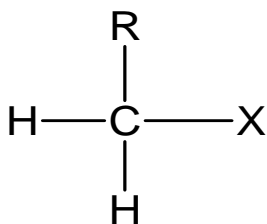


2-Chloropropane

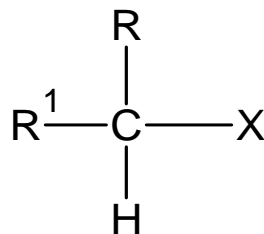
	Préfixe IUPAC	Nom de Famille
F	Fluoro	Fluoroalcane
Cl	Chloro	Chloroalcane
Br	Bromo	Bromoalcane
I	Iodo	Iodoalcane

II. Structure et nomenclature

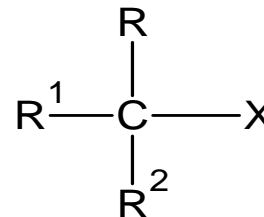
- ✓ Les dérivés halogénés sont classés selon **Nombre de C** liés à l'atome de C portant l'halogène.



DH Primaire



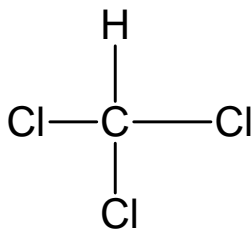
DH Secondaire



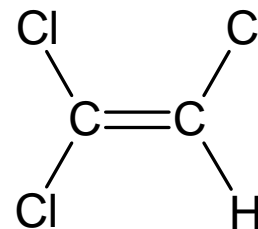
DH Tertiaire

II. Structure et nomenclature

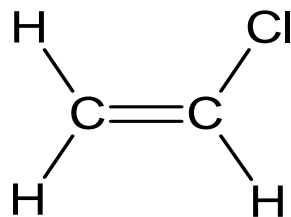
Noms d'usage



Chloroforme
Trichlorométhane



Trichloréthylène
1,1,2-trichloroéthène



Chlorure de vinyle CH₂=CHCl

III. Propriétés physiques

❑ Les premiers termes (1- 2 C) sont gazeux à température et pression ambiantes.

Ils deviennent par la suite (3C et +) liquides ou solides.

❑ Température d'ébullition et de fusion:

➤ $T_{eb} >$ les alcanes correspondants.

➤ T_{eb} augmente avec la taille de X.

Composé	Pt de Fusion(°C)	Pt d'ébullition(°C)
CH ₃ CH ₃	-183,3	- 88,6
CH ₃ CH ₂ Cl	-136,4	12,3

III. Propriétés physiques

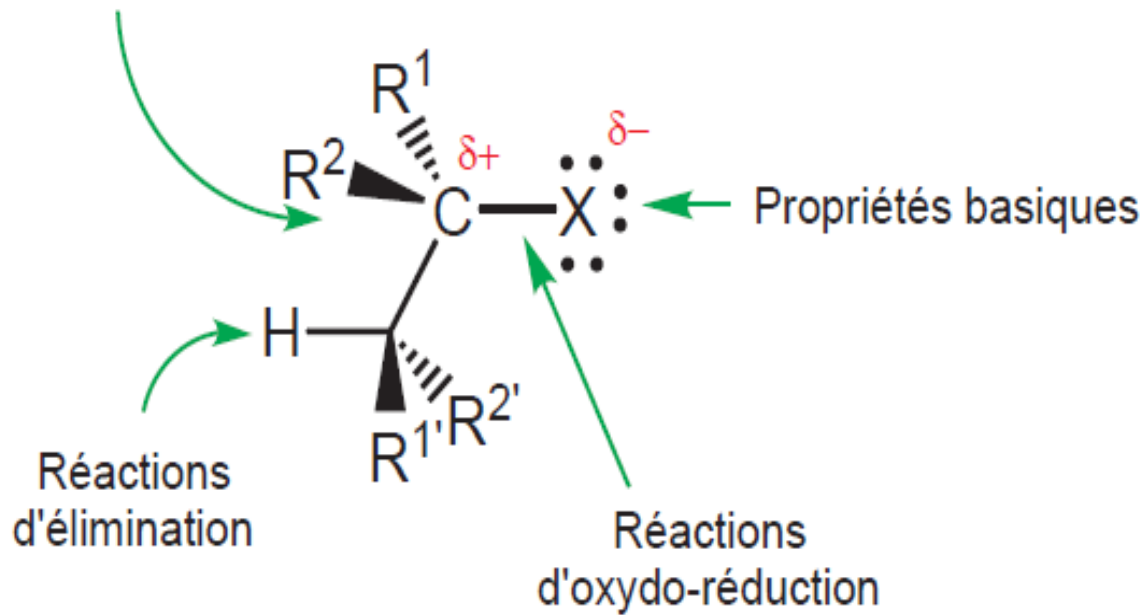
□ Solubilité et densité:

- Les dérivés halogénés sont insolubles dans l'eau
- Excellents solvants organiques. :Solvants polaires aprotiques.
- Souvent fortement odorants (chloroforme, trichloréthylène..)

Dérivé	Densité
Monofluoré et monochloré	< 1
monobromés	$\approx 1,5$
monoiodés	≈ 2
polyhalogénés	$d > 1$

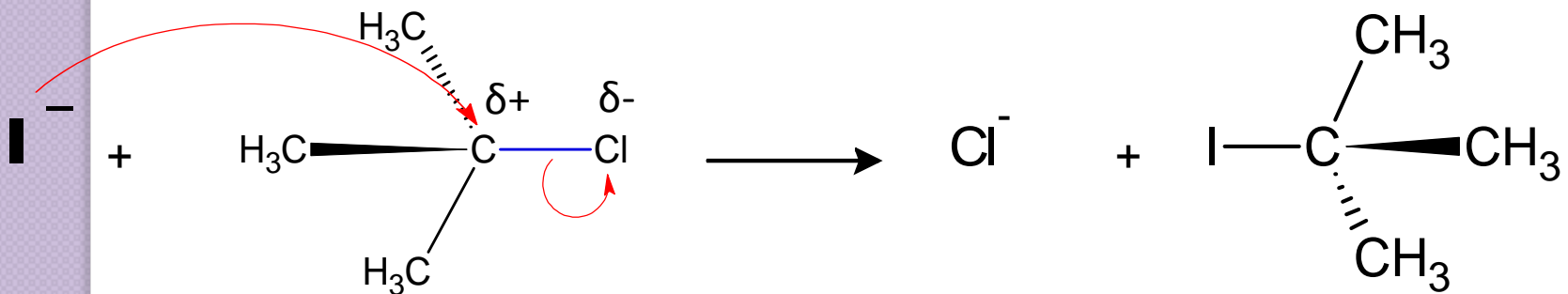
IV. Propriétés chimiques

Substitutions
nucléophiles

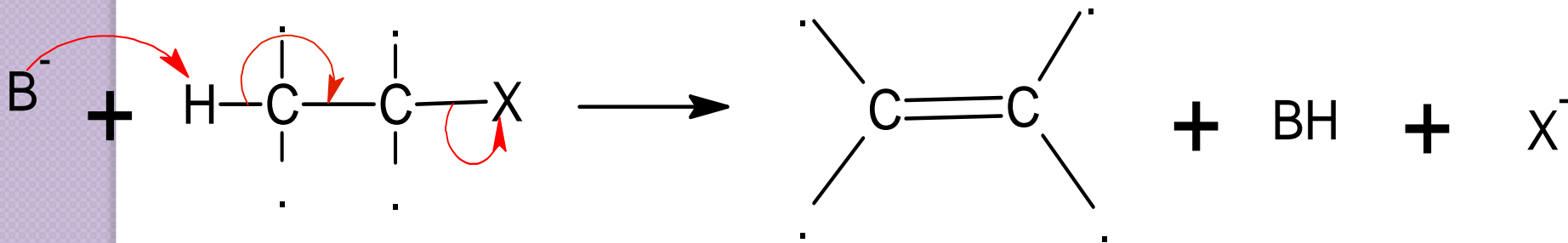


IV. Propriétés chimiques

A/Réactions de substitution : attaque du Nu et départ du nucleofuge. S_N1 ou S_N2 .



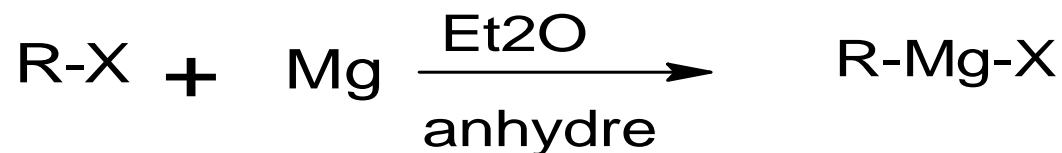
B/Réactions d'élimination: si le réactif est une base ,il arrache un proton: E1 ou E2



IV. Propriétés chimiques

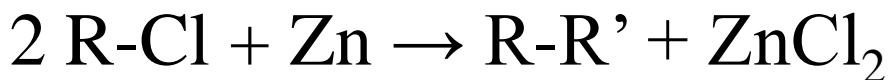
C/Action sur les métaux:

Sert à la préparation des organomagnésiens (Réactif de Grignard):



D/Réaction de condensation:

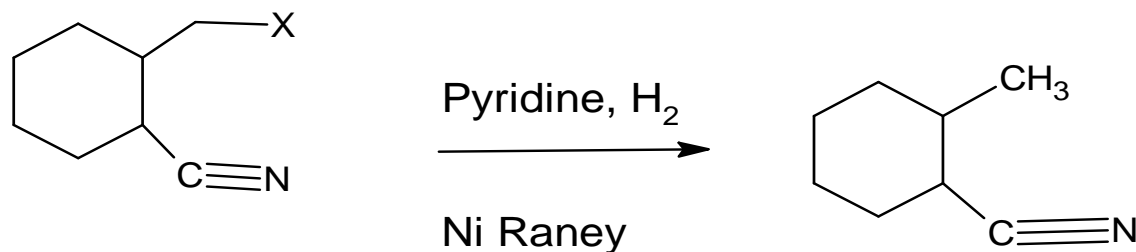
Préparation des alcanes



IV. Propriétés chimiques

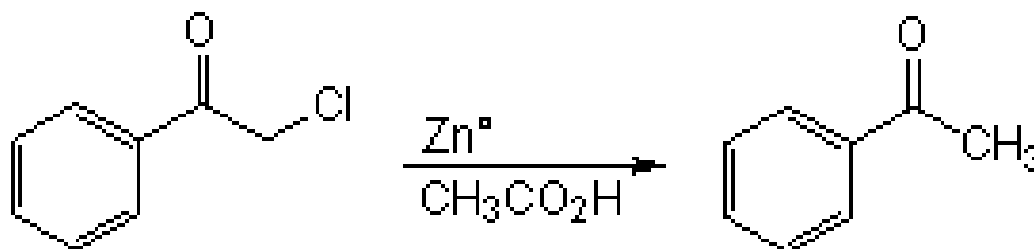
E/Réduction des dérivés halogénés :

La réduction par le nickel de Raney permet de faire une réduction chimiosélective entre un dérivé chloré et une fonction nitrile.



cette réaction de réduction est plus facile avec $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$.

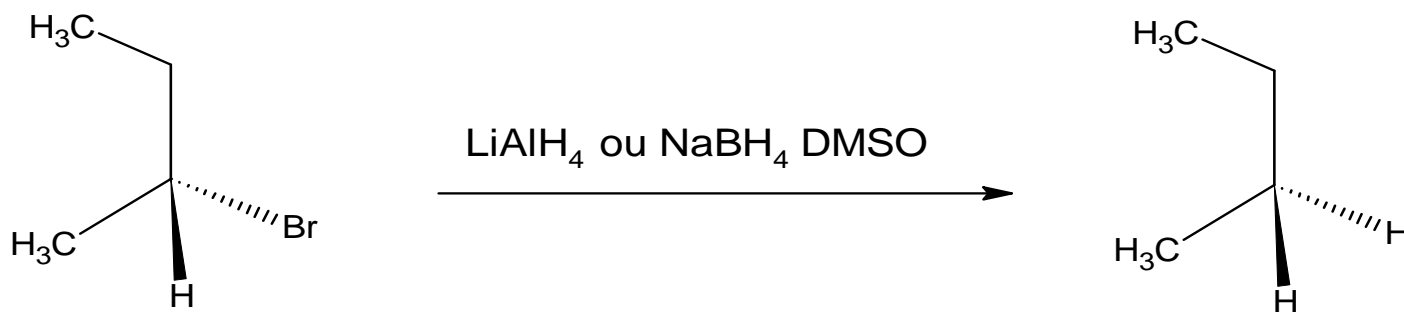
Réduction par le Zinc :



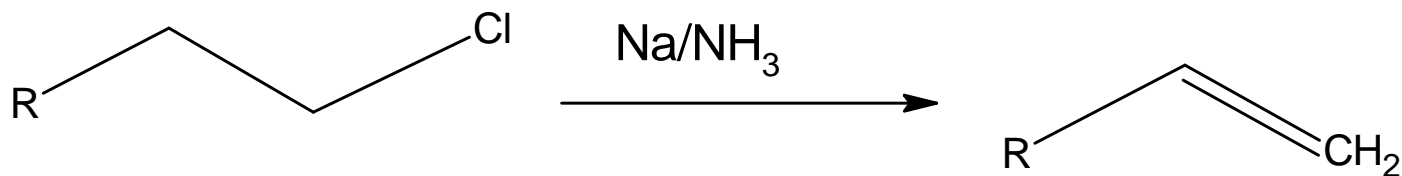
IV. Propriétés chimiques

E/Réduction des dérivés halogénés :

Réduction par action d'un hydruure (S_N2) :



Réduction par action des métaux dissout:



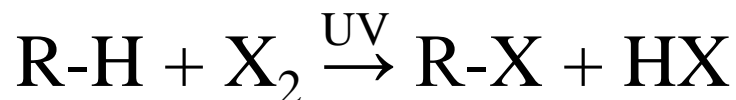
V. Préparation:

- 1 Substitution radicalaire des alcanes
- 2 Addition sur les alcènes et alcynes
- 3 Halogénéation du benzène
- 4 Préparation à partir des alcools.

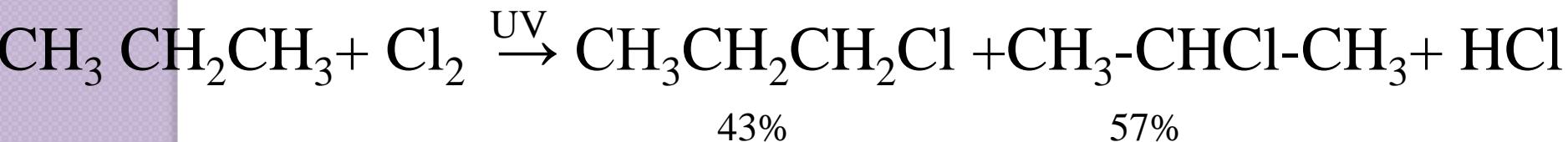
V. Préparation:

• 1

Substitution radicalaire des alcanes



Exemple : la chloration du propane



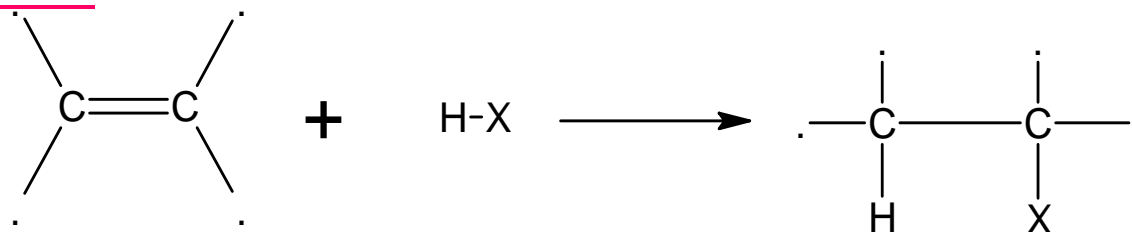
Mélange des isomères halogénés: n'est pas régiosélective

V. Préparation:

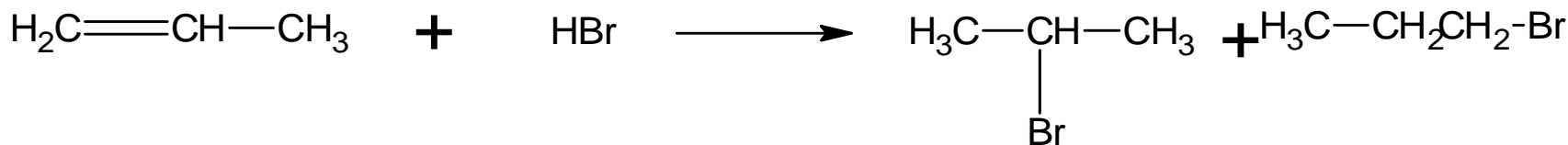
• 2

Addition sur les alcènes

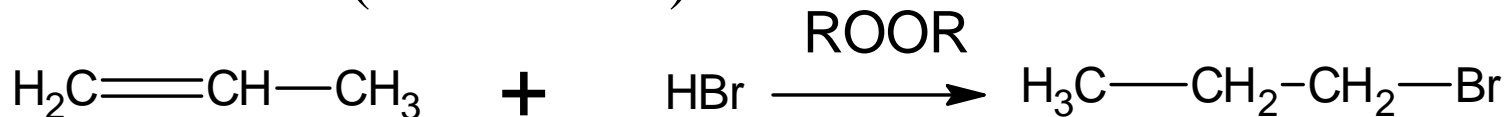
Addition de HX:



Exemple: 1/Règle de Markovnikov



2/En présence des peroxydes (ROOR) l'addition est anti-Markovnikov (effet karash)



V. Préparation:

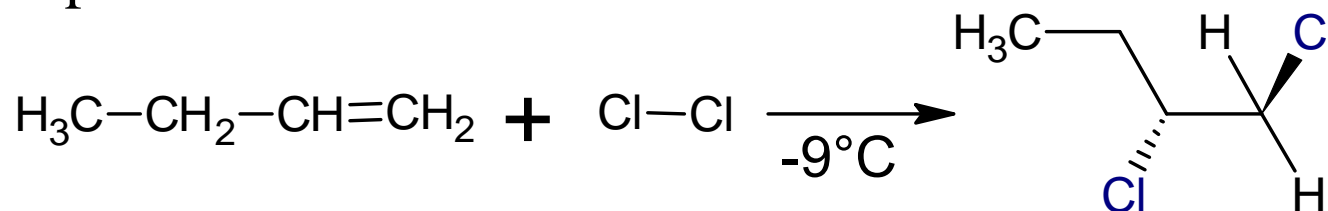
• 2

Addition sur les alcènes

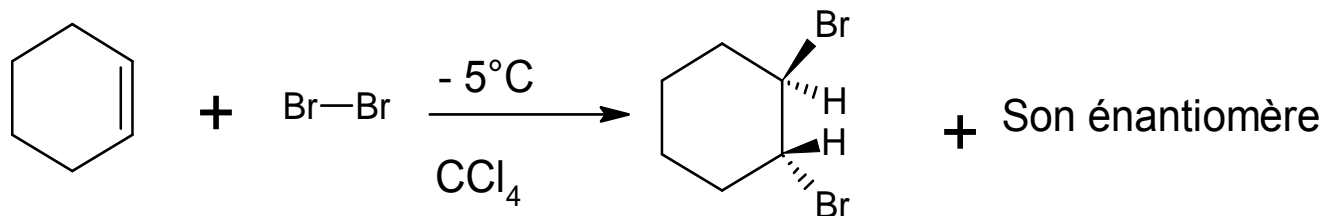
Addition de X_2 :

Addition anti

Exemple de réaction de chloration:



Exemple de réaction de bromation:

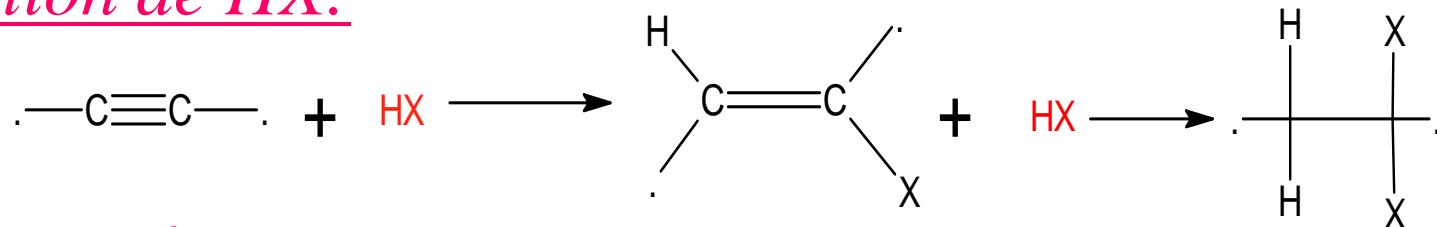


V. Préparation:

• 2

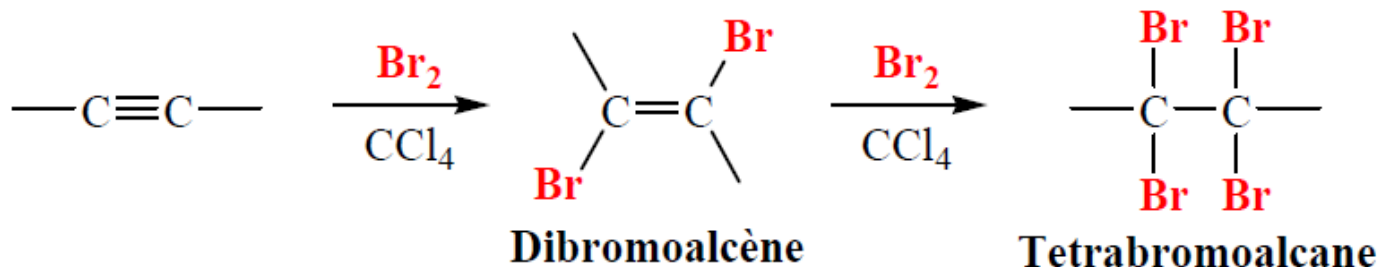
Addition sur les alcynes

Addition de HX:



Addition de X₂:

Gem-dihalogéné

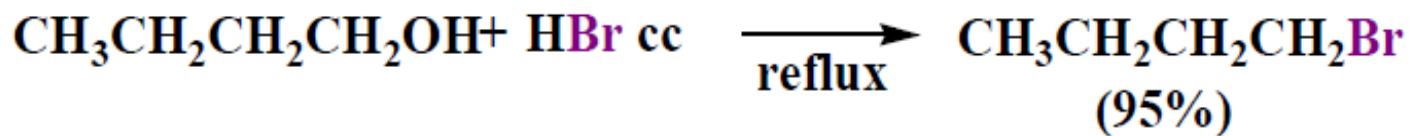
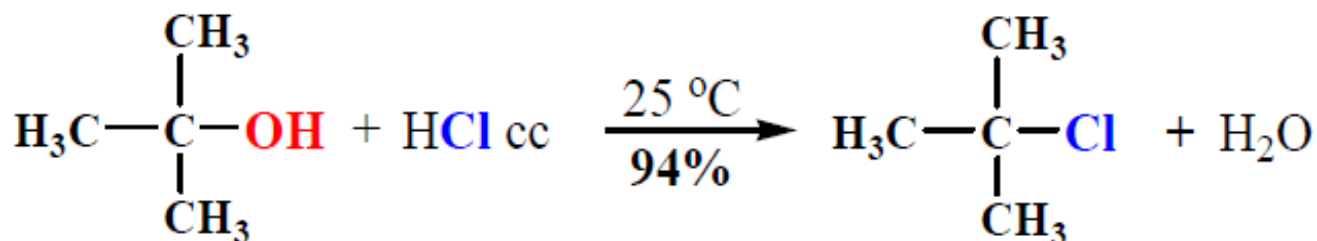


V. Préparation:

• 3

A partir des alcools.

- La méthode la + utilisée ,elle s'effectue à l'aide de divers réactifs:
 - ✓ Action des hydracides halogénés (HCl, HBr, ou HI):

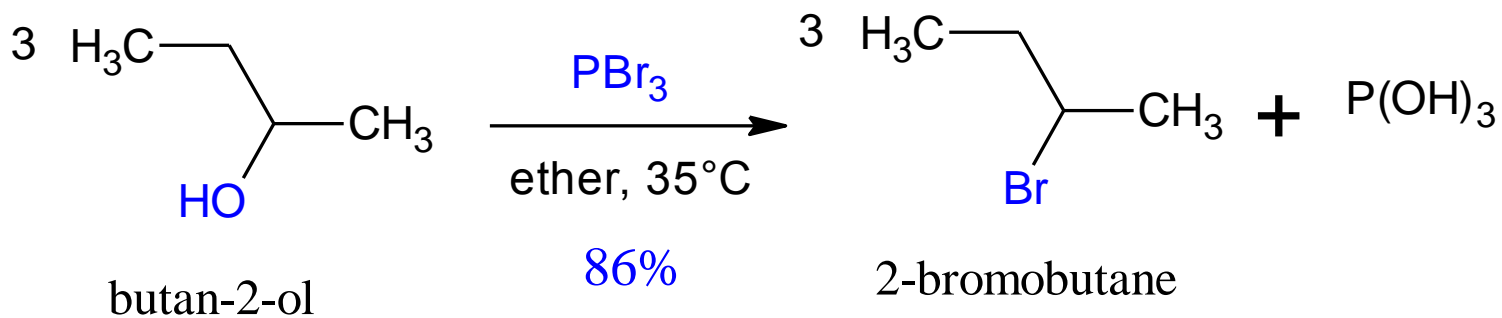


V. Préparation:

A partir des alcools.

• 3

✓ Action des dérivés halogénés du phosphore (PBr₃, PCl₃, PCl₅):

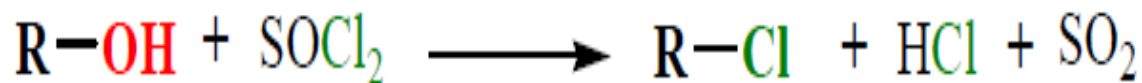


V. Préparation:

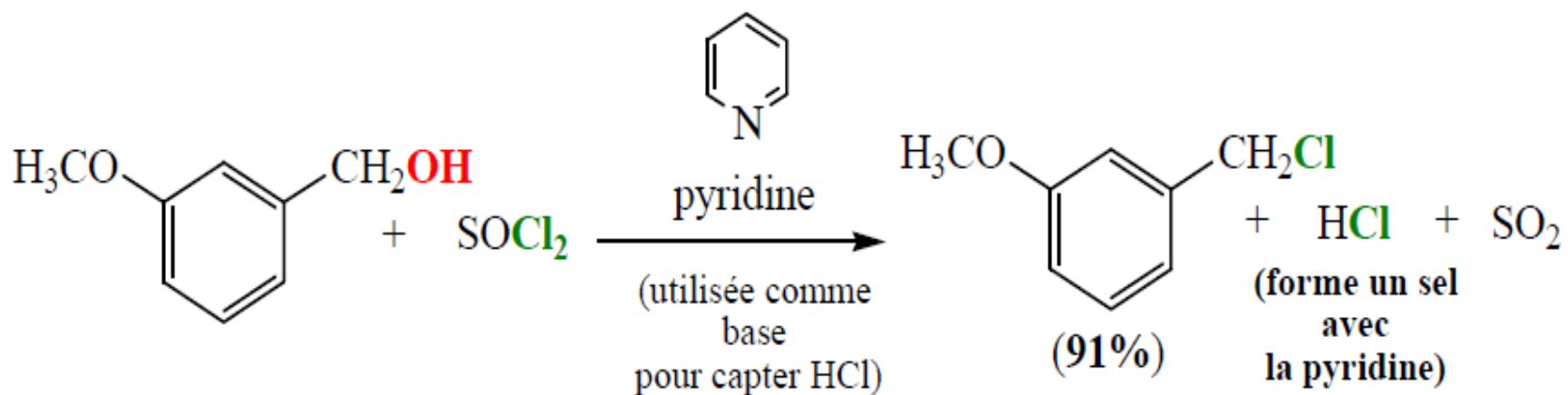
• 3

A partir des alcools.

✓ Action du chlorure de thionyle SOCl_2 :



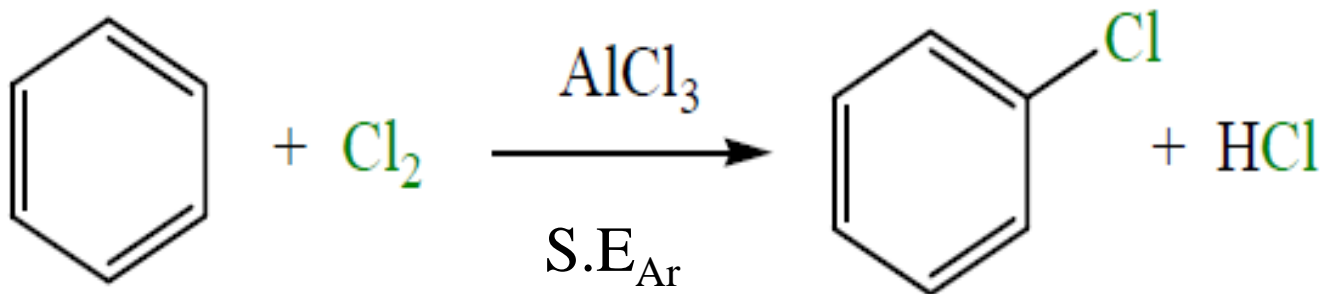
Exemple:



V. Préparation:

• 4

Halogénéation du benzène



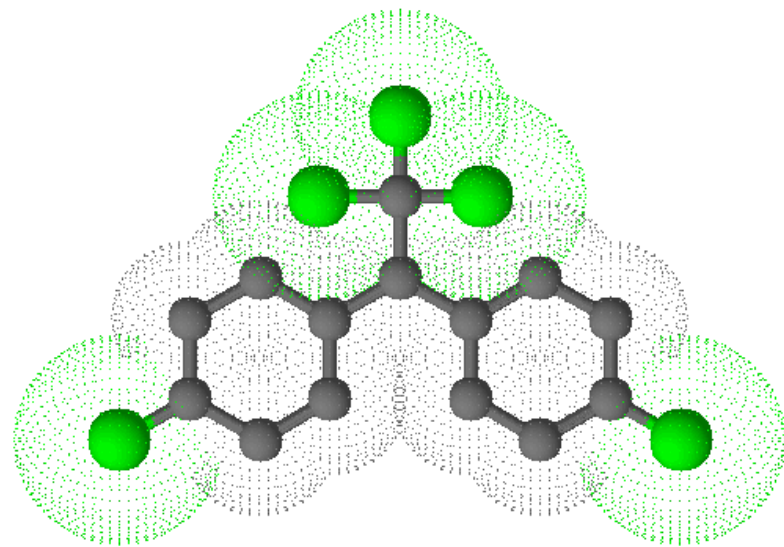
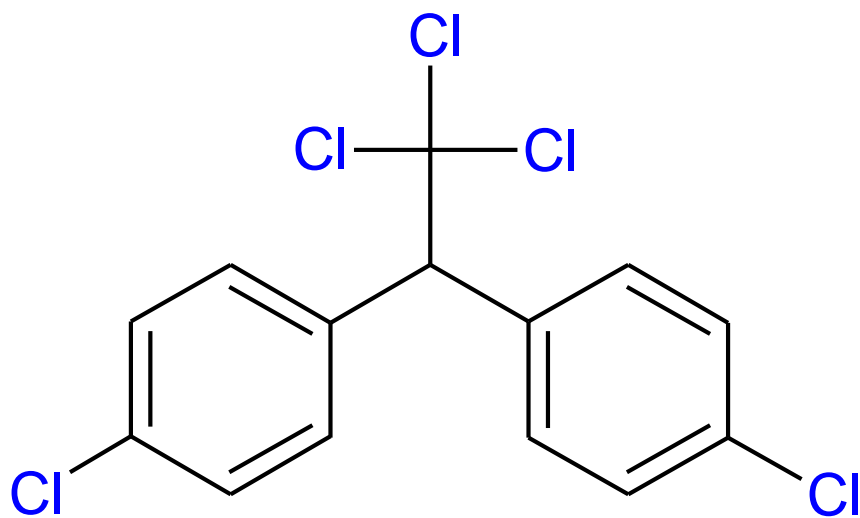
VI. Usage

Application très diverse dans le domaine industriel, agricole, médical et domestique.

- Intermédiaire de synthèse.
- Solvant: chloroforme
- Fluide d'extincteur: CF_3Br
- Fluide frigorigène: et propulseurs dans les pompes aérosols:
CFC
- Fluide de refroidissement (pyralène)

VI. Usage

- ❑ Insecticides et pesticides: D.D.T ; H.C.H ;
- ❑ herbicides: chlorophénol



DDT

1,1'-[2,2,2-Trichloroethane-1,1-diyl]-bis-(4-chlorobenzene) D.S

Insecticides et pesticides



Références bibliographiques

- V.Schore, P.Depovere. Traité de Chimie organique. Département De Boeck Université. 3^{ème} Edition De Boeck, Paris, Bruxelles,(1999).
- P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel, N. Brosse. Chimie organique : Cours, QCM er applications. 17^{ème} Edition Dunod, Paris,(2004).
- H. Galons. Chimie organique: l'essentiel du cours, exercices corrigés. Pharmacie, Médecine: 1^{ere} et 2^{eme} années. Edition Masson, Paris,(2000).