Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

Plan :

****

II- PREPARATION DES HALOGENOALCANES 2

1- Hydrohalogénation ionique des alcènes : *cf. Cours de Spéciale* 2
- ***a- Conditions opératoires 2***
- ***b- Observations expérimentales 2***
- ***c- Mécanisme 3***

2- Hydrobromation radicalaire des alcènes : *cf. Cours de Spéciale* 4
- ***a- Conditions opératoires 4***
- ***b- Observations expérimentales 5***
- ***c- Mécanisme 5***

3- Passage d'un alcool à un halogénure d'alkyle : *cf. Cours Alcools* 6

4- Halogénation radicalaire des alcanes (hors programme) 8

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

II- Préparation des halogénoalcanes

1- Hydrohalogénation ionique des alcènes : *cf. Cours de Spéciale*

a- Conditions opératoires

L'***hydrohalogénation ionique ou électrophile*** d'un alcène est facilitée par l'utilisation de ***solvants polaires et protiques***, favorisant la rupture ***hétérolytique*** de la liaison H-X et l'apparition d'intermédiaires de réaction ioniques tels qu'un ***carbocation*** et un ion halogénure X^-.

Ces intermédiaires de réaction ioniques sont bien ***solvatés*** par un solvant ***polaire et protique*** (par exemple un acide carboxylique tel que l'acide éthanoïque ou acide acétique) d'où leur stabilisation.

L'énergie d'activation nécessaire à leur formation est donc abaissée par l'utilisation d'un tel solvant, d'où une accélération de la vitesse de réaction d'après la loi semi-empirique d'***Arrhénius*** :

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

E_a ***énergie d'activation en J.mol^{-1}***

A ***facteur de fréquence de choc, homogène à la constante de vitesse k***

Cette réaction s'effectue également à l'abri de la lumière, afin d'éviter la formation de radicaux.

b- Observations expérimentales

L'acide hydrohalogéné HX le plus réactif est celui pour lequel la liaison H-X se rompt le plus facilement.

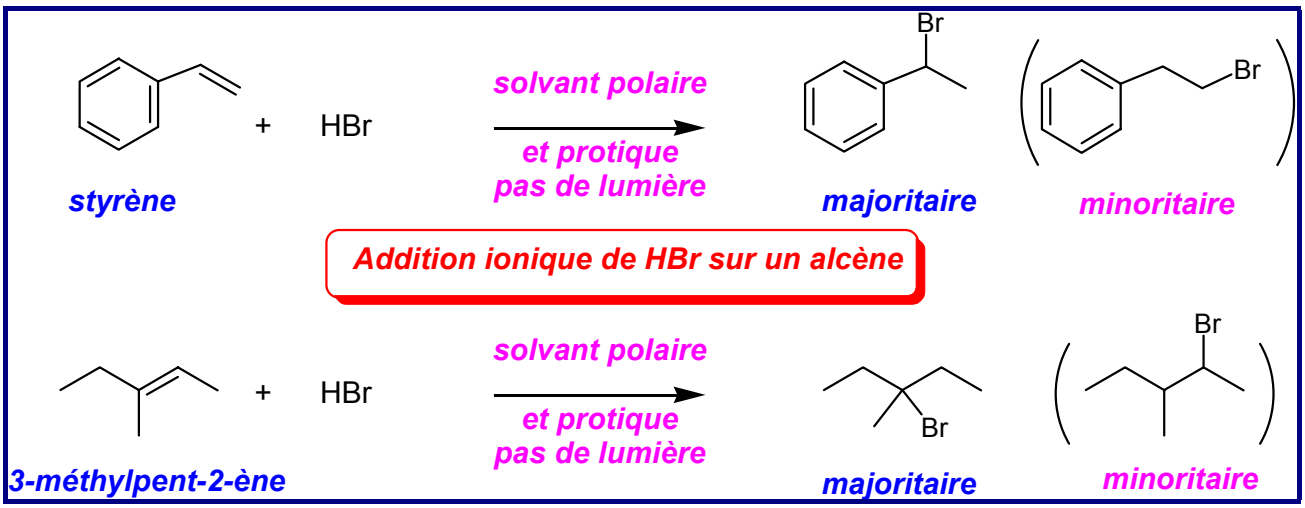
La rupture de la liaison et donc la réactivité de H-X est d'autant plus grande que la liaison est ***polarisable***. La polarisabilité est liée à la taille de l'atome d'halogène X : plus l'atome est volumineux, plus il est polarisable, c'est-à-dire que son nuage électronique se déforme très facilement dans un champ électrique externe créé localement par exemple par un solvant polaire et protique.

L'acide iodhydrique, HI, est donc l'acide hydrohalogéné le plus réactif puis l'acide bromhydrique, HBr, et enfin l'acide chlorhydrique, HCl. L'acide fluorhydrique, HF, a une réactivité à part. Il est très peu réactif car la liaison H-F est peu polarisable, elle se rompt donc difficilement.

L'addition électrophile d'acide hydrohalogéné HX en présence d'un ***solvant polaire et protique*** et à l'abri de la lumière est ***régiosélective*** : il y a formation préférentielle du ***régioisomère*** (composé qui diffère par la position d'un atome ou groupe d'atomes sur une chaîne alkyle) le plus substitué selon la règle expérimentale de ***Markovnikov*** lorsque la double liaison de l'alcène n'est pas symétriquement substituée, l'acide hydrohalogéné HX étant une molécule dissymétrique.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.



Exemples d'addition ionique de HBr sur un alcène

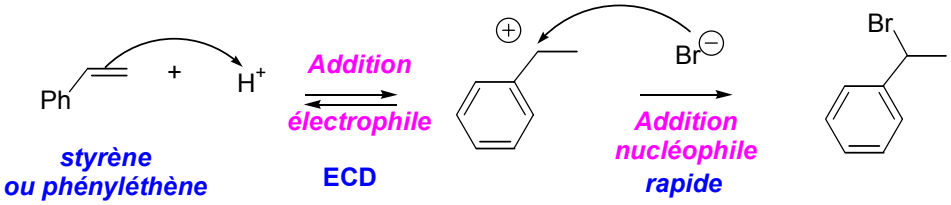
c- *Mécanisme*

Le mécanisme de l'***hydrohalogénation ionique*** est un ***mécanisme par stades*** en deux étapes :

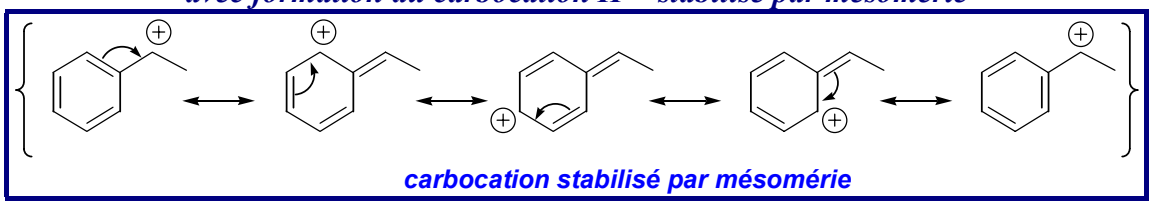
- la première étape renversable est l'***addition électrophile*** formellement d'un proton H^+ sur l'alcène ; il s'agit de l'***étape cinétiquement déterminante*** (la plus lente) avec formation du carbocation le plus substitué,
- la seconde étape d'***addition nucléophile*** de l'ion halogénure sur le carbocation étant beaucoup plus rapide.

Au cours de la première étape ***renversable et cinétiquement déterminante*** (la vitesse de réaction de l'alcène par HX est égale à la vitesse de cette étape car le mécanisme est par stades, la vitesse de la réaction dépend de l'étape la plus lente), il y a formation du carbocation le ***plus stable***, c'est-à-dire du carbocation le ***plus substitué*** par des groupes alkyles ou stabilisé par mésomérie, d'où la régiosélectivité de la réaction observée par ***Markovnikov***.

En effet, sous ***contrôle cinétique*** (le produit ***préférentiellement*** formé est formé le ***plus rapidement***, il est donc issu de l'intermédiaire de réaction ***le plus stable***), il y a formation préférentiellement de l'halogénoalacane issu du carbocation le plus stable donc formé le plus rapidement, soit de l'halogénure d'alkyle le plus substitué.
C'est l'interprétation de la loi expérimentale observée par ***Markovnikov*** :



Hydrohalogénation du styrène
avec formation du carbocation II^{aire} stabilisé par mésomérie



Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.