Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

Plan :

****

III- Réactivité générale des halogénoalcanes 2

1- Données expérimentales sur la liaison C-X 2

2- Réactivité de la liaison C-X 2

a- Rupture hétérolytique *2*

b- En présence d'acide de Lewis *3*

2- Compétition SN/E 4

3- Influence de la température 4

4- Nucléophilie/basicité 5

****

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 5 pages.

Chapitre XIV :
Halogénures d'alkyle ou halogénoalcanes

III- Réactivité générale des halogénoalcanes

1- Données expérimentales sur la liaison C-X

On peut mesurer expérimentalement l'***énergie de liaison***, correspondant à l'énergie minimale à fournir à 1 mole de composés pour rompre la liaison C-X, les molécules étant dans l'état gazeux :



On peut mesurer également la longueur de liaison C-X exprimée en nm et la polarisabilité de la liaison C-X exprimée en m^3. Les valeurs expérimentales de ces grandeurs physiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

RX	$\Delta_l H°(298)$ de rupture de liaison C-X ($kJ.mol^{-1}$)		Longueur	Polarisabilité
	homolytique	hétérolytique		
RCl	326	1318	0,178	$2,5\times10^{-30}$
RBr	289	1213	0,194	$3,6\times10^{-30}$
RI	222	1067	0,213	$5,6\times10^{-30}$

Conclusion :

La rupture de la liaison C-X est d'autant plus facile que cette liaison est ***polarisable*** (aptitude des électrons de valence à se déplacer sous l'action d'un champ électrique extérieur).

La ***polarisabilité*** est d'autant plus forte que l'atome est volumineux (électrons de valence éloignés du noyau ; ils subissent ainsi plus facilement les perturbations d'un champ électrique extérieure).
La liaison C-I est ainsi la plus facile à rompre car la plus ***polarisable***, donc les iodures d'alkyles sont les halogénures d'alkyles ***les plus réactifs***.

D'autre part, l'anion iodure I^- est l'anion le plus stabilisé (taille de l'atome la plus grosse).
Les iodures d'alkyles sont donc ***plus réactifs*** que les fluorures d'alkyles (pour lesquels la liaison C-F est bien que polaire très peu polarisable donc très difficile à rompre), composés quasi-inertes chimiquement.

2- Réactivité de la liaison C-X

a- Rupture hétérolytique

La réactivité des halogénures d'alkyles est due à la rupture ***hétérolytique*** de la liaison C-X.

Cette liaison est d'une part ***polarisée*** en raison de la différence d'électronégativité C/X (le carbone étant ainsi un site ***électrophile***).

C'est une liaison d'autre part fortement ***polarisable*** (le lien C-I est le plus polarisable, donc les iodures d'alkyles sont les plus réactifs alors que les dérivés fluorés sont inertes).

Enfin le groupe partant dit ***nucléofuge*** est un ion halogénure, X^-, d'autant plus stable que l'atome d'halogène est volumineux et donc à même de stabiliser sa charge négative (électron supplémentaire).

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 5 pages.