



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
<i>a- Rupture hétérolytique.....</i>	<i>2</i>
<i>b- En présence d'acide de Lewis</i>	<i>3</i>
2- Compétition SN/E.....	4
3- Influence de la température.....	4
4- Nucléophilie/basicité.....	5

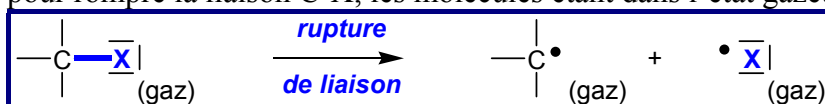
Chapitre XIV :

Halogénures d'alkyle ou halogénoalcane

III- Réactivité générale des halogénoalcane

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 m³. Les valeurs expérimentales de ces grandeurs physiques sont répertoriées dans le tableau suivant :

RX	$\Delta_1 H^\circ(298)$ de rupture de liaison C-X (kJ.mol ⁻¹)		Longueur	Polarisabilité
	homolytique	hétérolytique		
RCl	326	1318	0,178	$2,5 \times 10^{-30}$
RBr	289	1213	0,194	$3,6 \times 10^{-30}$
RI	222	1067	0,213	$5,6 \times 10^{-30}$

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).