

## 7 – ADDITIONS ÉLECTROPHILES

### Plan du chapitre

<b>1 Les réactions d'addition électrophile</b>	<b>2</b>
1.1 Définition d'une addition électrophile	2
1.2 Bilan et mécanisme d'une addition électrophile sur une fonction alcène	2
<b>2 Mécanisme de l'addition électrophile <i>via</i> un carbocation</b>	<b>3</b>
2.1 Faits expérimentaux	3
2.2 Mécanisme de la réaction d'addition électrophile	4
2.3 Stéréochimie de la réaction	6
<b>3 Interprétation de la régiosélectivité</b>	<b>7</b>
3.1 Profil réactionnel et loi de vitesse	7
3.2 Régiosélectivité de la réaction	7
<b>4 Annexe : les hydrocarbures insaturés</b>	<b>10</b>
4.1 Les alcènes	10
4.2 Les alcynes	10
4.3 Quelques exemples d'alcènes et d'alcyne naturels	11
<b>Exercices</b>	<b>13</b>
<b>Travaux dirigés</b>	<b>17</b>

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformations de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p><b>C.5.2. Exemples de réactions usuelles en synthèse organique</b></p> <p><b>Additions électrophile sur une double liaison C = C</b></p> <p>Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrogénation par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité.</p> <p>Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques.</p>	<p>Expliciter la réactivité d'un dérivé éthylénique. Tracer le profil énergétique de l'hydrohalogénéation pour identifier l'étape cinétiquement déterminante et proposer une loi de vitesse.</p> <p>Comparer la stabilité de deux carbocations. Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'addition électrophile sur un dérivé éthylénique.</p>

Protégé par la licence Creative Commons

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Les réactions d'addition électrophile

## 1.1 Définition d'une addition électrophile

### Addition nucléophile

Lors d'une **addition**, un groupe d'atome s'ajoute sur un atome de carbone du substrat sans que celui-ci ne perde d'atome par ailleurs.

L'addition est dite **électrophile** si le groupe principal qui s'additionne est apporté par un réactif qui joue le rôle de d'électrophile.

### Condition pour qu'un carbone puisse subir une addition électrophile

Un atome de carbone peut être le site d'une addition électrophile s'il est engagé dans une liaison :

- multiple (l'addition s'accompagne de la rupture d'une liaison  $\pi$ ),
- symétrique : la double liaison joue le rôle de site nucléophile (et ne doit pas contenir de site électrophile).

### Groupes fonctionnels siège d'une addition nucléophile

- double liaison  $C = C$  (dérivés éthyléniques ou alcènes),
- triple liaison  $C \equiv C$  (dérivés acétyléniques ou alcynes).

### Attention aux groupes aromatiques !

Attention ! les doubles liaisons des cycles aromatiques ne subissent pas d'addition électrophile ! En BCPST, on ne touche jamais aux cycles aromatiques = « groupe pas touche ! »

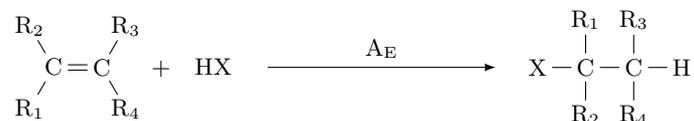
Au programme de BCPST : addition électrophile sur la double liaison  $C = C$ .

## 1.2 Bilan et mécanisme d'une addition électrophile sur une fonction alcène

### Bilan d'une $A_E$ sur un alcène

Addition de  $HX$  sur une double liaison  $C = C$ , avec :

- $H$  qui intervient sous forme d'un ion  $H^+$  (composé électrophile),
- $X$  qui intervient comme nucléophile.



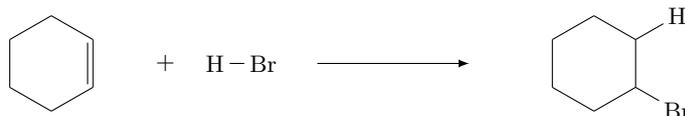
### Caractéristique de la molécule $HX$

$HX$  doit être une molécule polarisé :

- $+\delta$  sur  $H$ , susceptible de partir sous forme de  $H^+$ ,
- $-\delta$  sur  $X$ , susceptible de se comporter comme un site riche en électron donc nucléophile.

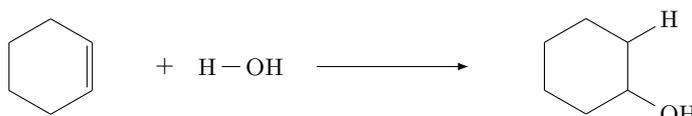
### Hydrohalogénéation d'un alcène

HX est un halogénure d'hydrogène (HCl, HBr ou HI). La réaction mène à un halogénoalcane.



### Hydratation d'un alcène

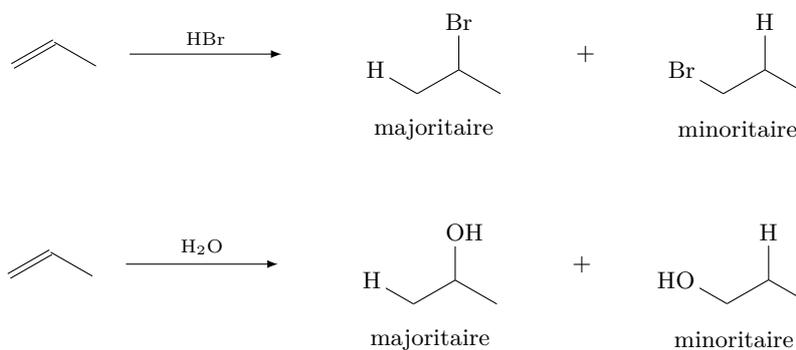
HX est l'eau H<sub>2</sub>O. La réaction mène à un alcool.



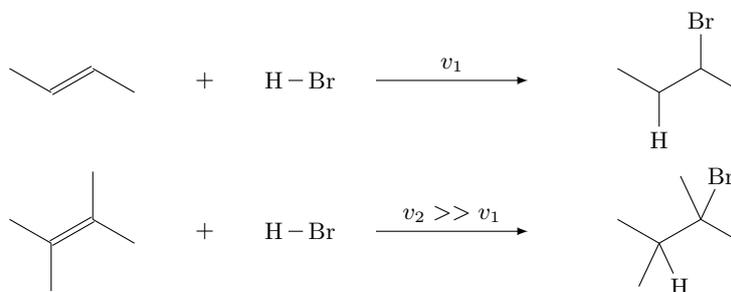
## 2 Mécanisme de l'addition électrophile *via* un carbocation

### 2.1 Faits expérimentaux

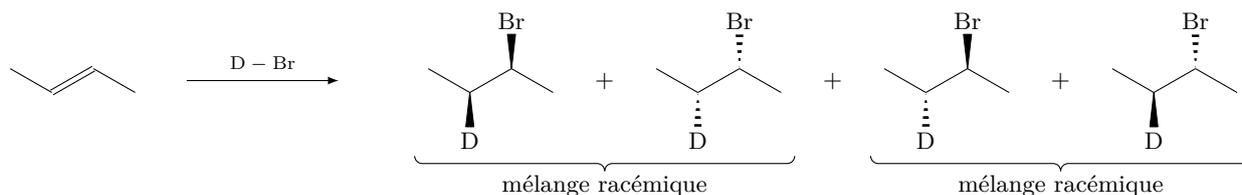
Observation 1 : la réaction est régiosélective.



Observation 2 : la vitesse de la réaction augmente quand on remplace les atomes d'hydrogène sur la double liaison par des atomes de carbone, c'est-à-dire quand on augmente la **substitution de l'alcène**.



**Observation 3** : si l'addition entraîne la formation d'un ou deux atome(s) de carbone asymétrique(s), il y a **racémisation** au niveau de cet (ces) atome(s).



## 2.2 Mécanisme de la réaction d'addition électrophile

### 2.2.1 Hydrohalogénéation $C=C$

#### Propriété des halogénures d'hydrogène

Halogénures d'hydrogène = acides forts :  $pK_a = -10$  pour HI,  $pK_a = -9$  pour HBr et  $pK_a = -7$  pour HCl.

- Dans les solvants dissociants, ils sont sous forme ionique :  $H^+ + X^-$ .
- Dans les solvants peu dissociants, ils sont sous forme d'une molécule polaire et assez à très polarisable :  $^{+\delta}H - X^{-\delta}$ .

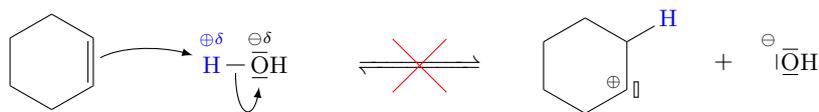
#### Chronologie de la réaction

La double liaison étant nucléophile :

- d'abord addition électrophile de  $H^+$  et formation d'un **carbocation**,
- puis addition nucléophile de  $X^-$ .

#### Mécanisme de l'hydrohalogénéation d'un alcène

## 2.2.2 Hydratation de la double liaison C = C



### Propriété de la molécule d'eau

La molécule d'eau est :

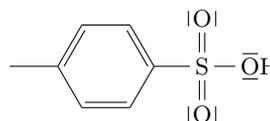
- très faiblement acide,
- peu polarisable.

### Nécessité d'une catalyse acide

La réaction nécessite la présence d'un catalyseur acide dont la base conjuguée n'est pas nucléophile.

Acide sulfurique  
Acide phosphorique  
Acide nitrique

Acide *para*-toluènesulfonique (APTS)



### Chronologie de la réaction

La double liaison étant nucléophile :

- d'abord addition électrophile de  $H^+$  et formation d'un **carbocation**,
- puis addition nucléophile de  $H_2O$ ,
- enfin régénération d'un  $H^+$ .

### Mécanisme de l'hydratation d'un alcène





### Stabilisation d'un carbone lacunaire par effet inductif

Les groupes alkyles sont riches en électrons et sont **donneurs par effet inductif**, ce qui stabilise le carbocation.



### Stabilité des carbocations en fonction de leur classe

Un carbocation est **d'autant plus stable que sa classe est élevée**.

Si < signifie « moins stable que », et en l'absence d'effet mésomères, on a donc :



### Stabilisation d'un carbone lacunaire par effet mésomère

Un carbocation est stabilisé si la lacune électronique est conjuguée avec un doublet  $\pi$  liant (conjugaison  $\pi - \oplus$ ) ou non liant (conjugaison  $n - \oplus$ ).

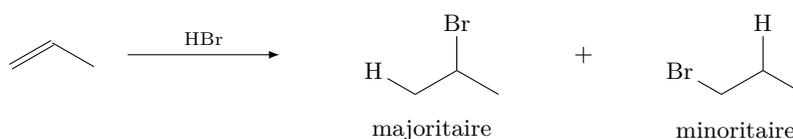


### Comparaison des effets inductif et mésomère

Dans la majorité des cas, la stabilisation par effet mésomère est plus importante que la stabilisation par effet inductif, et ce d'autant plus que la délocalisation est importante.

## 3.2.2 Influence de la stabilité du carbocation sur le profil réactionnel

Hydrobromation du propène



- Quels sont les carbocations possibles ?
- Lequel est obtenu le plus facilement ?

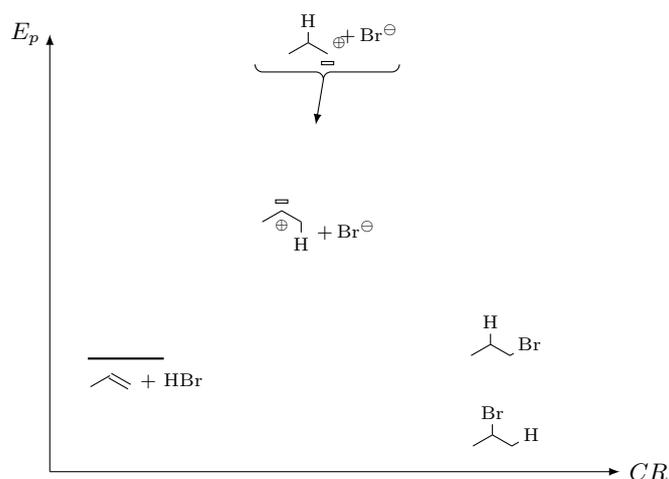
### Postulat de Hammond

Dans un acte élémentaire, si le produit est plus haut en énergie que le réactif, l'énergie et la structure de l'état de transition sont proches de celles du produit.

Inversement, si le réactif est plus haut en énergie que le produit, l'énergie et la structure de l'état de transition sont proches de celle du réactif.

### Conséquence sur l'addition électrophile

Dans l'étape cinétiquement limitante, le réactif est plus bas en énergie que le produit (le carbocation). L'ordre énergétique des états de transitions des deux chemins réactionnels est le même que l'ordre énergétique des carbocations intermédiaires.



### Règle de Markovnikov

l'addition de  $HX$  ou de  $H_2O$  sur un alcène se fait majoritairement *via* le carbocation le plus stable, qui est souvent le plus substitué ou, s'il y a délocalisation électronique, le plus conjugué.

### Application 1 : influence de la substitution de l'alcène

Expliquer l'observation expérimentale n°2 : la vitesse de la réaction augmente quand on augmente la substitution de l'alcène.

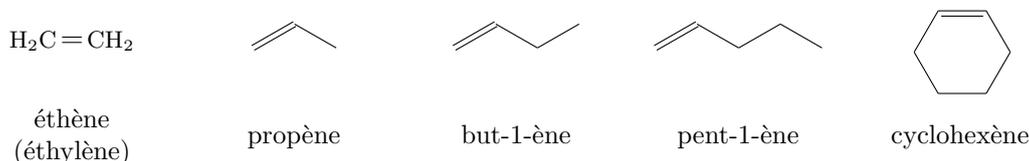
### Application 2 : influence du solvant

Prévoir si la réaction d'hydrohalogénération d'un alcène est plus rapide dans un solvant polaire ou apolaire, toutes choses identiques par ailleurs.

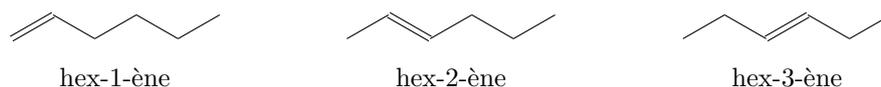
## 4 Annexe : les hydrocarbures insaturés

### 4.1 Les alcènes

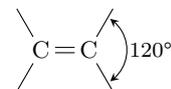
Les alcènes sont des hydrocarbures, c'est-à-dire des composés ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène, et comportant une double liaison  $C = C$ . Par extension, on appelle **fonction alcène** la double liaison  $C = C$  dans une molécule. Les alcènes les plus légers sont gazeux à température ambiante ; ils sont liquides à partir de cinq atomes de carbone.



Lorsqu'ils sont acycliques, ils ont pour formule générale  $C_nH_{2n}$ . Cependant, cette formule est également celle des alcanes cycliques. Par exemple,  $C_6H_{12}$  peut être l'hexène ou le cyclohexane. Par ailleurs, il existe des alcènes cycliques, de formule générale  $C_nH_{2n-2}$ , identique à celle des alcynes acycliques. À partir du butène, il existe des isomères de position. Ainsi, il existe trois isomères de l'hexène. Ces molécules sont différentes ; elles n'ont pas les mêmes propriétés physiques (températures d'ébullition, moments dipolaires, indices de réfraction, etc), et des propriétés chimiques proches mais pas identiques.



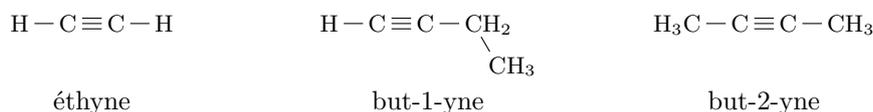
Les atomes de carbone d'un alcène sont de géométrie  $CX_3$  et sont donc entourés de trois liaisons coplanaires. Le recouvrement des orbitales atomiques 2p qui forme la liaison  $\pi$  impose en outre que ces plans soient confondus. En conséquence, il y a 5 liaisons coplanaires autour d'une double liaison  $C = C$ .



On rappelle enfin que la présence de la double liaison interdit la rotation autour de l'axe de la liaison  $C = C$ , ce qui permet l'existence éventuelle de deux stéréoisomères (*Z*) et (*E*).

### 4.2 Les alcynes

Les alcynes sont des hydrocarbures comportant une triple liaison  $C \equiv C$ . Par extension, on appelle fonction alcyne une triple liaison présente dans une molécule. La formule générale des alcynes acycliques est  $C_nH_{2n-2}$ . Le plus simple des alcynes est l'éthyne, qui est utilisé comme combustible <sup>1</sup>.



Un atome de carbone impliqué dans une triple liaison est de géométrie  $CX_2$  linéaire. Une molécule présente donc trois liaisons alignées au niveau d'une fonction alcyne. Lorsqu'un des atomes de la triple liaison porte un atome d'hydrogène, on parle d'un alcyne vrai. Cet atome d'hydrogène est assez acide puisque  $pK_a \approx 25$  pour le couple  $RC \equiv CH / RC \equiv C^-$ . L'ion alcynure formé est une bonne base et un bon nucléophile.

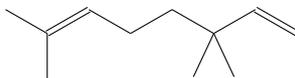
1. L'éthyne est une molécule dont la combustion dégage une importante quantité d'énergie. On l'utilise par exemple comme combustible de chalumeaux délivrant une flamme très chaude. Ils sont connus sous le nom de chalumeaux à acétylène (l'ancien nom de l'éthyne). On trouve également mention de « lampes à acétylène » dans des romans de marine du début du 20<sup>e</sup> siècle.

### 4.3 Quelques exemples d'alcènes et d'alcyne naturels

De nombreuses molécules naturelles présentent une fonction alcène. Les alcènes sont souvent des produits odorants; de nombreux parfums naturels sont des alcènes, et la plupart de ceux-ci appartiennent à la famille des terpènes.



limonène  
odeur d'agrumes

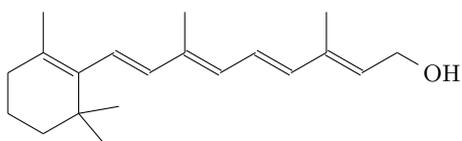


linoléne  
odeur de lavande

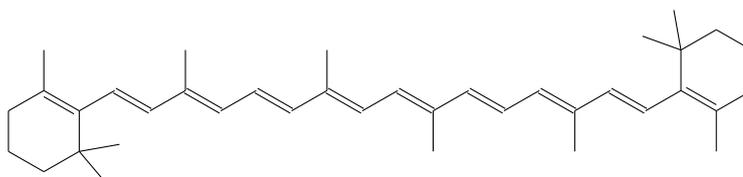


$\alpha$ -pinène  
odeur de pin

Par ailleurs, certaines vitamines sont des alcènes, ou plus exactement des **polyènes** (plusieurs fonctions alcène). Dans la plupart des cas, les doubles liaisons sont conjuguées. Un nombre important de doubles liaisons conjuguées confère une coloration intense aux molécules. La vitamine A (rétinol) est nécessaire au fonctionnement de l'œil. On la trouve dans le beurre (mais pas dans la margarine). Le  $\beta$ -carotène est un précurseur de la vitamine A; on le trouve dans les tomates et les carottes (les carottes donnent de bons yeux, c'est bien connu). Le  $\beta$ -carotène est rouge.

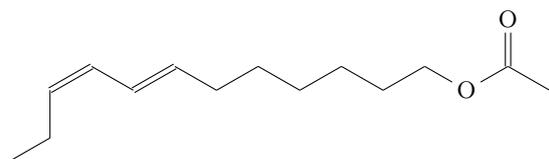


vitamine A

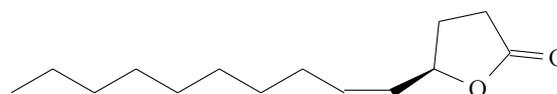


$\beta$ -carotène

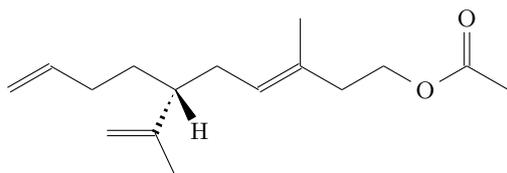
Enfin, de nombreuses *phéromones* d'insectes sont des alcènes. Les phéromones sont des hormones qui servent à transmettre des messages entre deux individus : l'un émet une phéromone volatile, et l'autre la reçoit au niveau de capteurs spécialisés. Les phéromones peuvent avoir de nombreuses fonctions : phéromones d'alarme, de défense, sexuelles... La plupart du temps, les phéromones possèdent d'autres fonctions chimiques en plus de la fonction alcène, afin d'avoir une plus grande sélectivité<sup>2</sup>.



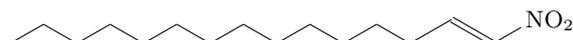
chenille des plantes grimpantes d'Europe



scarabée japonais

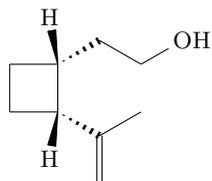


cochenille californienne

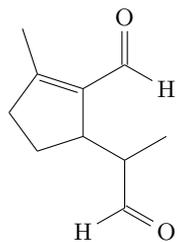


termite (phéromone de défense)

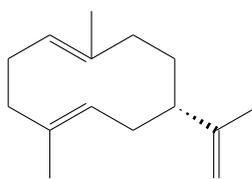
2. Les phéromones sont des composés intéressants à plus d'un titre. Outre leur rôle dans la communication entre individus, leur étude donnent de précieuses indications sur les mécanismes de reconnaissance moléculaires. D'un point de vue pratique, ils pourraient servir de substituts à certains insecticides.



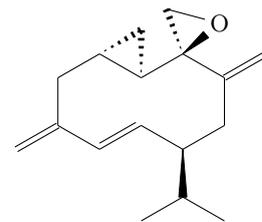
anthonome mâle  
du cotonnier



larves de scarabées  
chrysomélide  
(phéromone de  
défense)



puceron  
(phéromone d'alarme)



blatte américaine

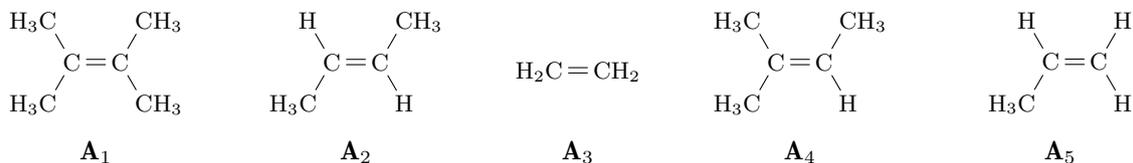
Les alcynes naturels sont beaucoup moins courants que les alcènes, du fait de la réactivité importante de la triple liaison.

## Exercices

### Application directe du cours

#### Exercice 1 : effet de la substitution sur la réactivité de la double liaison

Comparer qualitativement, en étudiant les effets électroniques des groupes alkyle, la réactivité des alcènes suivants vis-à-vis des électrophiles. Effectuer un classement des alcènes, du plus réactif au moins réactif.

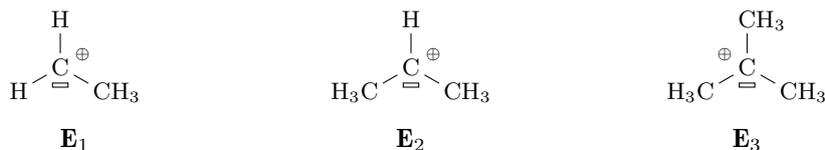


Électronégativités selon Pauling :

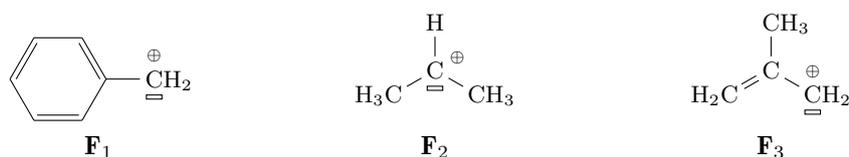
- carbone tétraédrique (géométrie  $AX_4$  en théorie VSEPR) : 2,5
- carbone trigonal (géométrie  $AX_3$  en théorie VSEPR) : 2,8

#### Exercice 2 : stabilité de carbocations

1. Comparer qualitativement la stabilité des carbocations ci-dessous.



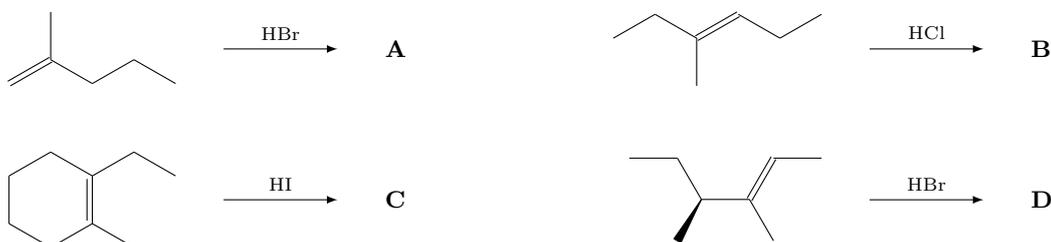
2. Comparer la stabilité des trois carbocations représentés ci-dessus.



Dans l'analyse de la réactivité d'une molécule, l'influence des effets mésomères est (toujours) prépondérante sur celle des effets inductifs.

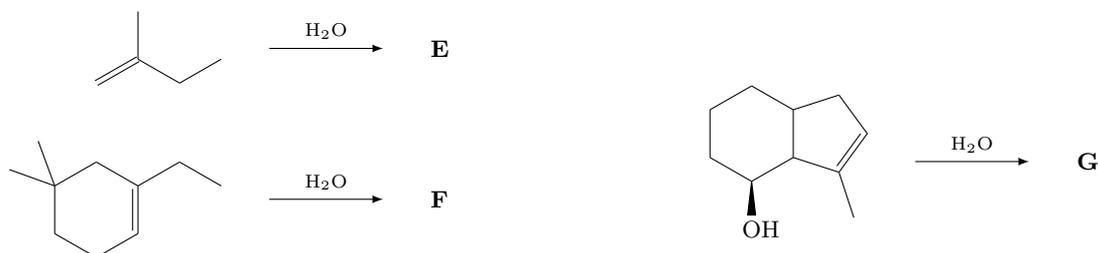
#### Exercice 3 : addition d'halogénures d'hydrogène

Les réactions suivantes sont menées en milieu polaire. Donner la structure, le nom et la stéréochimie des produits majoritaires attendus, et préciser l'activité optique du mélange final.



### Exercice 4 : hydratation

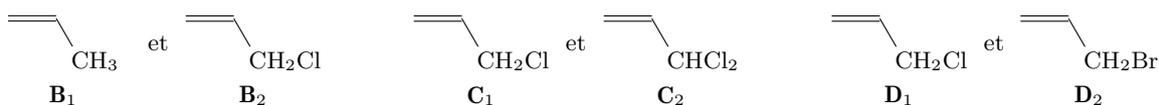
On traite les alcènes suivants avec de l'eau, en présence d'acide sulfurique dilué. Donner la structure, le nom et la stéréochimie des produits majoritaires attendus, et préciser l'activité optique du mélange final.



### Entraînement

#### Exercice 5 : effet de la nature des substituants sur la réactivité de la double liaison

Comparer qualitativement, en étudiant les effets électroniques des substituants de la double liaison, la réactivité relative des couples de dérivés éthyléniques suivants vis-à-vis des électrophiles.



#### Exercice 6 : régiosélectivité

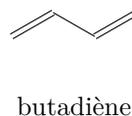
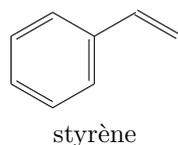
L'hydratation du 2-méthylbut-2-ène en présence d'acide sulfurique conduit majoritairement à un dérivé **H**. La même réaction, réalisée sur le 1-phényl-2-méthylpropène dans les mêmes conditions que précédemment (Ph représente le groupe phényle C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) conduit à un mélange racémique de l'alcool **J**. Déterminer la structure de **H** et **J**. Expliquer la régiosélectivité de la réaction.



#### Exercice 7 : polymérisation ionique d'alcènes

La polymérisation est la formation d'une macromolécule par une réaction en chaîne au cours de laquelle un très grand nombre de petites molécules identiques, les monomères, réagissent les unes sur les autres. Il existe de nombreux polymères formés à partir d'un monomère présentant une double liaison C = C. Il est possible de réaliser de tels polyènes par des réactions d'additions électrophiles; en pratique, c'est une voie qui n'est pas utilisée, car il existe de nombreuses réactions parasites menant à des structures de polymère mal définies (mélange de chaînes de longueur très différentes, présence de ramifications, etc). On préfère actuellement des réactions mettant en jeu des catalyseurs métalliques, qui ne sont pas étudiées ici.

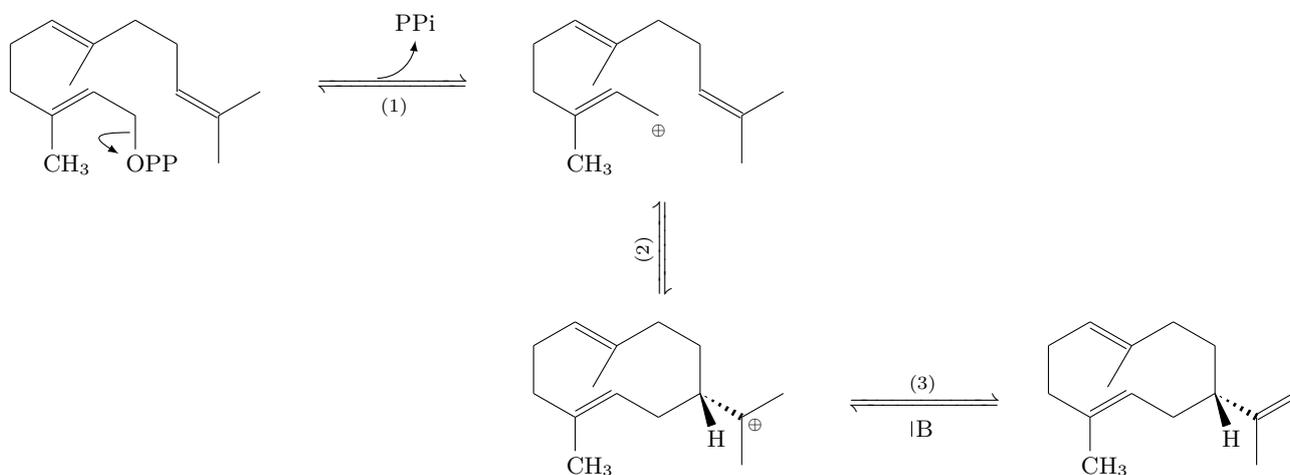
1. Montrer qu'en présence d'ions H<sup>+</sup>, le styrène mène à un carbocation, dont on justifiera la formation.
2. Montrer que ce carbocation peut réagir sur une molécule de styrène. Préciser le produit final.
3. Donner la formule du polystyrène.
4. Il est également possible de former du polystyrène à partir d'une solution de styrène en présence d'ions amidure NH<sub>2</sub><sup>-</sup>. Justifier.



5. On fait maintenant réagir du styrène et du butadiène en présence de  $H^+$ . Montrer que la polymère obtenu n'est plus linéaire comme dans le cas précédent, mais tridimensionnel. Quel est l'influence sur les propriétés du matériau formé ?

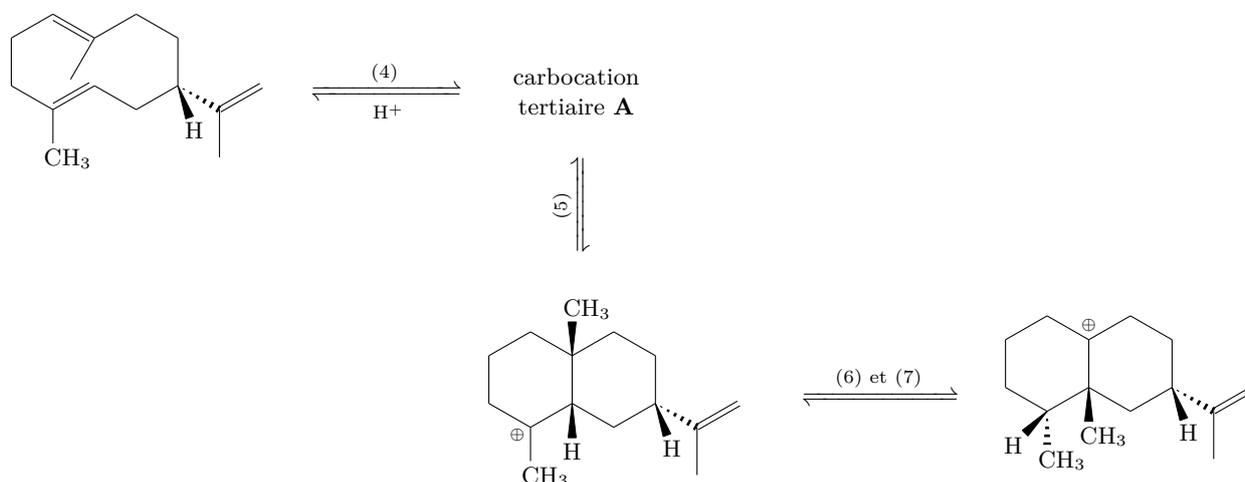
### Exercice 8 : biosynthèse de terpènes

La biosynthèse des terpènes, une vaste famille de composés alcéniques présents dans les plantes, met en jeu des réactions d'addition électrophile à partir du diphosphate de farnésyle. Le groupe OPP représente un motif diphosphate, qui quitte facilement la molécule sous forme d'un ion diphosphate  $PPi$  ( $P_2O_7^{3-}$ ). On étudie ici la biosynthèse d'un sesquiterpène (terpène à 15 atomes de carbone), l'épi-aristolochène. La première phase est une cyclisation à partir du diphosphate de farnésyle ci-dessous.

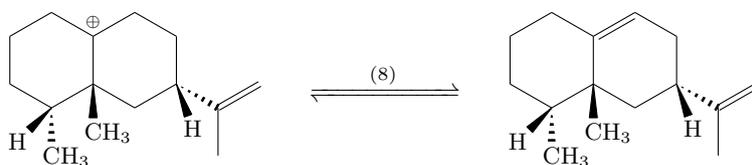


1. Expliquer pourquoi l'acte élémentaire (1) de départ de l'ion  $PPi$  est relativement facile.
2. Quel sont les sites électrophile et nucléophile dans (2). Que dire de la stabilité du produit formé ?
3. Quel est le rôle de la base B dans l'étape (3).

La suite de la synthèse nécessite la présence d'un acide, qui permet la formation d'un carbocation tertiaire. Il y a ensuite migration d'un hydrogène et d'un groupe méthyle, ce qui consiste pour ces groupes à « sauter » d'un carbone à un carbone voisin.



4. Quel est le carbocation formé dans l'acte élémentaire (4) ? En quoi l'acte élémentaire (5) consiste-t-il ?
5. Écrire les actes élémentaires de migration d'un hydrogène (6) et de migration d'un méthyle (7). Que dire des carbocations successivement formés ?
6. Que doit-il se passer pour parvenir au produit final ?

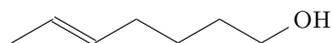


### Exercice 9 : rétrosynthèse

Expliquer comment synthétiser le 3-méthylbutan-2-ol à partir d'un alcène approprié qu'on précisera.

### Exercice 10 : une réaction inattendue sur un énol

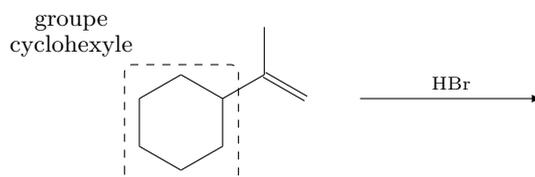
Le (*E*)-hept-5-èn-1-ol, représenté ci-contre, est traité par du chlorure d'hydrogène, pour donner un composé dont la formule brute est  $C_7H_{14}O$  (pas de Cl!). Écrire la structure du composé formé, et imaginer le mécanisme de sa formation.



## Travaux dirigés

### Exercice 1 : addition électrophile de composés HX

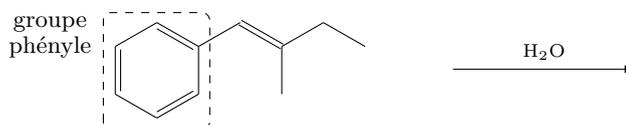
1. On traite le 2-cyclohexylpropène par du bromure d'hydrogène. Écrire le mécanisme menant au produit final majoritaire, et justifier la régiosélectivité de la réaction. Que dire de l'activité optique du mélange final ?



2. Déterminer le produit majoritaire obtenu à l'issue de la réaction suivante, mettant en jeu un diène et un équivalent de chlorure d'hydrogène<sup>3</sup>, et écrire le mécanisme complet de la réaction.

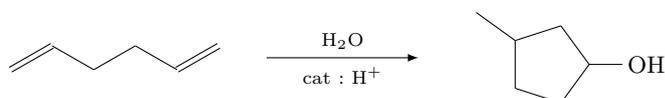


3. On traite maintenant le (*E*)-2-méthyl-1-phénylbut-1-ène par l'eau en présence d'un acide. Écrire le mécanisme menant au produit final majoritaire, en justifiant. Tracer qualitativement les profils énergétiques correspondant. En déduire le produit majoritaire.

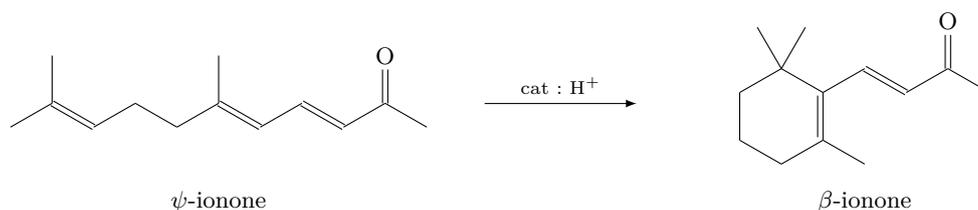


### Exercice 2 : addition électrophile sur des polyènes

1. Expliquer la séquence réactionnelle :



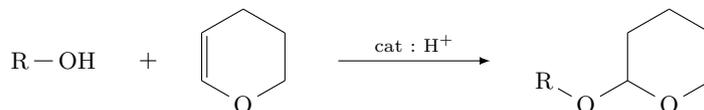
2. Proposer un mécanisme complet permettant d'expliquer la transformation de la  $\psi$ -ionone (un terpène naturel) en  $\beta$ -ionone (on ne demande pas de justifier la régiosélectivité des réactions) :



3. Ajouter  $x$  équivalents de HCl signifie qu'on met en présence  $x$  mol de HCl pour 1 mol d'alcène.

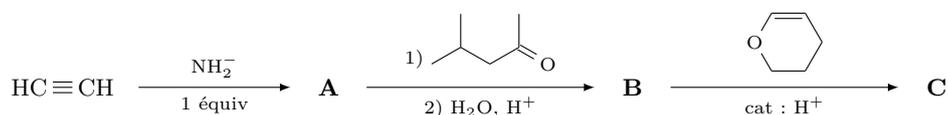
### Exercice 3 : synthèse d'un alcyne symétrique

Il est possible de protéger une fonction alcool en la transformant en un acétal, par réaction avec le dihydropyrane en milieu acide, selon le bilan donné ci-dessous. La déprotection de l'alcool s'effectue dans le méthanol en présence d'un acide.

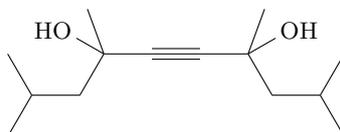


1. Écrire les deux carbocations formés par addition de  $\text{H}^+$  sur la double liaison. Comparer leur stabilité.
2. En déduire le mécanisme de la réaction.

La synthèse d'un alcyne symétrique débute selon la séquence suivante. On précise que 1 équivalent signifie qu'on met une mole de  $\text{NH}_2^-$  pour une mole de réactif.



3. Identifier le composé **A** et préciser la nature de la réaction qui le forme.
4. Quelles sont les deux réactivités possibles de l'ion éthyne  $\text{HC} \equiv \text{C}^-$ ? En déduire **B** et le mécanisme de sa formation.
5. Donner la formule de **C**.
6. Proposer une méthode pour parvenir à l'alcyne final ci-dessous.



7. Pourquoi est-il nécessaire de protéger l'alcool?

couple	ROH/RO <sup>-</sup>	HC ≡ CH/HC ≡ C <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub> /NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
pK <sub>a</sub>	≈ 15	≈ 25	≈ 35

TABLE 1 – pK<sub>a</sub> de bases organiques.