

## 7 – ADDITIONS ÉLECTROPHILES

LES DOUBLES LIAISONS  $C = C$ , groupe caractéristique des alcènes, ont un rôle central en chimie organique, au même titre que les composés carbonyles. En effet, les alcènes légers sont les principales molécules fournies par l'industrie pétrolière (éthène, propène), et leur chimie est d'une très grande richesse. En chimie organique proprement dite, on sait former de très nombreux groupes caractéristiques à partir de la double liaison  $C = C$ , mais elle intervient aussi en chimie des métaux de transition, puisqu'elle peut jouer le rôle de ligand (molécule engageant une liaison avec un métal).

Les réactions les plus simples sur les alcènes sont les additions électrophiles, qui ont été étudiées dès le 19<sup>e</sup> siècle par Vladimir MARKOVNIKOV, et ont permis de mettre en lumière de nombreux concepts de réactivité en chimie organique : intermédiaires carbocationiques, régiosélectivité, etc. Les réactions originales mettant en jeu des alcènes ont donné lieu à plusieurs prix Nobel : réactions de polymérisation, cyclisation, et très récemment la réaction de métathèse découverte par Yves CHAUVIN.

Les alcènes ont de nombreuses applications : carburants, précurseurs de matière plastique (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, caoutchouc, etc). Ils sont également des composés biologiques ubiquistes, quoique leur rôle ne soit pas toujours compris : phéromones (hormones de communication), terpènes (rôle quasiment inconnu), précurseurs de stéroïdes, polyènes conjugués jouant un rôle dans les mécanismes de vision et de coloration.



Vladimir MARKOVNIKOV (1837 - 1904)  
chimiste russe



Yves CHAUVIN (1930 - 2015)  
chimiste français

## Plan du chapitre

<b>1 Les réactions d'addition électrophile</b>	<b>3</b>
1.1 Définition d'une addition électrophile	3
1.2 Bilan et mécanisme d'une addition électrophile sur une fonction alcène	3
<b>2 Mécanisme de l'addition électrophile <i>via</i> un carbocation</b>	<b>4</b>
2.1 Faits expérimentaux	4
2.2 Mécanisme de la réaction d'addition électrophile	5
2.3 Stéréochimie de la réaction	8
<b>3 Interprétation de la régiosélectivité</b>	<b>9</b>
3.1 Profil réactionnel et loi de vitesse	9
3.2 Régiosélectivité de la réaction	9
<b>4 Annexe : les hydrocarbures insaturés</b>	<b>13</b>
4.1 Présentation des molécules	13
4.2 Réactions des alcènes	15

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

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<b>C.5.2. Exemples de réactions usuelles en synthèse organique</b> <b>Additions électrophile sur une double liaison C = C</b> Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrogénation par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité.  Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques.	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.  Comparer la stabilité de deux carbocations. Prévoir ou justifier la régiosélectivité de l'addition électrophile sur un dérivé éthylénique.

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

# 1 Les réactions d'addition électrophile

## 1.1 Définition d'une addition électrophile

On parle d'une réaction d'addition électrophile lorsqu'un groupe agissant en tant qu'électrophile vient s'additionner sur le substrat<sup>1</sup>. Le substrat réagissant sur un électrophile, il doit se comporter comme un nucléophile.

Comme on l'a vu dans les chapitres précédent, l'addition ne peut se faire qu'au niveau d'une liaison multiple. Considérons une liaison double  $C = Z$  et déterminons la nature possible de  $Z$ . Si  $Z$  est plus électronégatif que  $C$ , alors la liaison est polarisée  $+\delta$  sur le carbone, qui ne peut donc pas agir en tant que nucléophile. On doit donc envisager une addition électrophile sur une liaison multiple telle que l'électronégativité de  $Z$  ne soit pas supérieure à celle de  $C$ . En pratique, une liaison double  $C = Z$  avec  $Z$  moins électronégatif que  $C$  est plutôt rare, et les additions électrophiles se déroulent le plus souvent sur une liaison multiple symétrique : liaison double  $C = C$ , ou liaison triple<sup>2</sup>  $C \equiv C$ . On rappelle que les cycles aromatiques ne sont pas des alcènes ; en conséquence, **le cycle aromatique ne subit jamais de réaction d'addition électrophile**. Pour une double liaison  $C = C$ , le bilan général est le suivant :

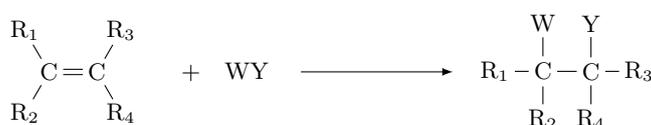


FIGURE 1 – Bilan général d'une addition électrophile sur un groupe alcène.

La molécule qui s'additionne peut être dissymétrique, c'est-à-dire que  $W$  et  $Y$  sont de nature différente. Il est alors fréquent que l'un des deux atomes soit un atome d'hydrogène. Ainsi, on peut facilement réaliser l'addition de  $HX$ , où  $X$  est un halogène ( $Cl$ ,  $Br$  ou  $I$ ), sur une double liaison  $C = C$  en phase gazeuse ou dans un solvant comme l'éther ou l'acide éthanoïque<sup>3</sup>.

L'hydratation d'une double liaison, c'est-à-dire l'addition d'une molécule d'eau<sup>4</sup>, consiste également à réaliser une addition de deux groupes différents sur les atomes de la liaison multiple. Sur une double liaison  $C = C$ , cela conduit à un alcool<sup>5</sup>.

Ces deux cas, hydrohalogénéation et hydratation des doubles liaisons  $C = C$ , sont développés dans la suite de ce chapitre. Le cas de l'addition d'une molécule symétrique n'est pas au programme.

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

Le programme de BCPST se limite à l'addition de  $HX$  sur une double liaison  $C = C$ , avec :

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

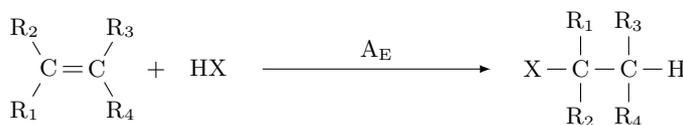


FIGURE 2 – Bilan générale d' l'addition de  $HX$  sur une double liaisons.

Pour que  $H$  s'addition en tant qu'électrophile, il doit avoir une structure de  $H^+$  réel ou potentiel, autrement dit,  $HX$  doit être une molécule polarisé :

1. On rappelle que le substrat est par convention la molécule qui apporte l'atome de carbone de la liaison qui se forme.
2. Le programme ne parle explicitement que de l'addition sur les doubles liaisons  $C = C$ .
3. Il existe une réaction analogue avec les triples liaisons  $C \equiv C$ .
4. L'hydratation, qui est l'ajout d'une molécule d'eau à un composé, ne doit pas être confondue avec l'hydrolyse, qui est un terme signifiant précisément « destruction par l'eau », mais qui est également un terme un peu vague pour désigner tout traitement ultime d'un milieu réactionnel par ajout d'eau (ce qu'on qualifie plus rigoureusement de traitement hydrique).
5. La réaction analogue sur une triple liaison  $C \equiv C$  conduit à un énol qui évolue spontanément vers une cétone ou un aldéhyde, selon l'équilibre de tautomérisation qui sera vu en deuxième année.

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

Lorsque la molécule qui s'additionne sur la double liaison  $C = C$  est  $HX$ , où X est un halogène (Cl, Br ou I), on parle d'**hydrohalogénéation**, qui mène à un halogénoalcane selon l'équation-bilan :



FIGURE 3 – Bilan de l'hydrohalogénéation d'un alcène.

Si  $HX$  est l'eau  $H_2O$ , qui agit comme  $H-OH$ , avec OH le groupe X, la réaction est qualifiée d'**hydratation** d'un alcène, et mène à un alcool.



FIGURE 4 – Bilan de l'hydratation d'un alcène.

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

### 2.1 Faits expérimentaux

L'étude de l'addition d'un halogénure d'hydrogène ou d'eau sur une double liaison a permis de mettre en évidence plusieurs faits, à partir desquels les détails du mécanisme ont pu être imaginés.

Observation 1. Sur un alcène dissymétrique, on constate que l'halogène s'additionne en général sur le carbone **le plus substitué**, c'est-à-dire **celui qui porte le moins d'atomes d'hydrogène**. Parmi les deux sites possibles d'addition de l'halogène X, un est privilégié ; on dit que la réaction est **régiosélective**.

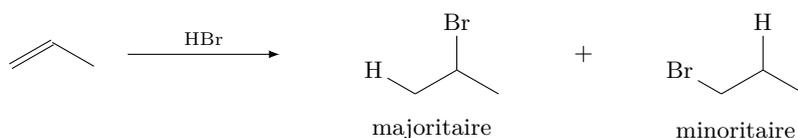


FIGURE 5 – Régiosélectivité de l'hydrohalogénéation d'une double liaison dissymétrique.

Il en est de même pour l'addition de l'eau sur un alcène : le groupe hydroxyle s'additionne en général sur l'atome de carbone le plus substitué de la double liaison.

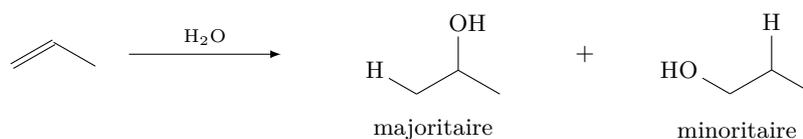


FIGURE 6 – Régiosélectivité de l'hydratation d'une double liaison dissymétrique.

**Observation 2.** On constate que la réaction est plus rapide sur le 2,3-diméthylbut-2-ène que sur le but-2-ène. D'une façon générale, la vitesse 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**. Ceci est valable pour l'addition d'un halogénure d'hydrogène ou de l'eau.

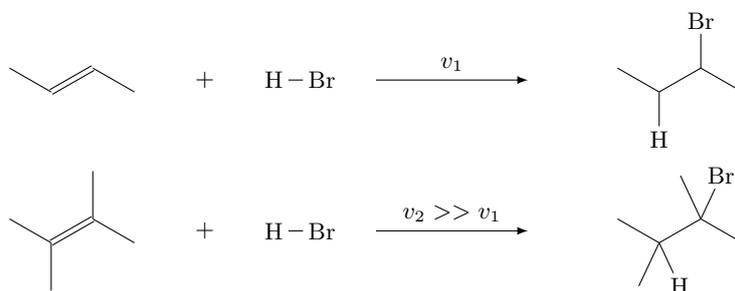


FIGURE 7 – Vitesse de la réaction d'hydrohalogénéation.

**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). À nouveau, cette constatation est valable dans le cas de HX ou de H<sub>2</sub>O.

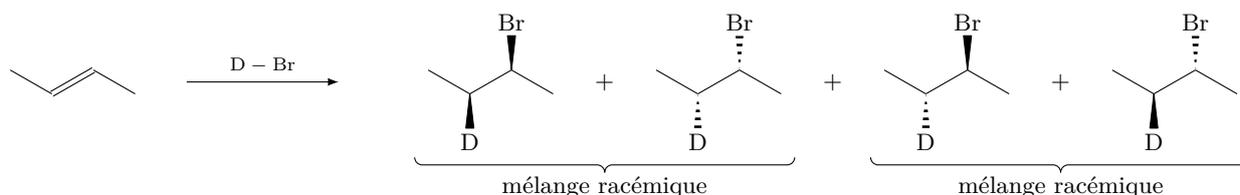


FIGURE 8 – Stéréochimie de l'hydrohalogénéation d'un alcène.

Le mécanisme de la réaction doit interpréter tous ces faits expérimentaux.

## 2.2 Mécanisme de la réaction d'addition électrophile

Au cours de la réaction, la double liaison se comporte comme un **site nucléophile**. La première étape est alors une addition électrophile; elle est suivie d'une addition nucléophile. Le mécanisme peut conventionnellement se noter  $A_E + A_N$ . Dans le cadre du programme, l'électrophile est l'ion  $H^+$ , et le mécanisme est alors plus spécifiquement de la forme  $A_H + A_N$  :

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

### 2.2.1 Cas de l'addition des halogénures d'hydrogène (hydrohalogénéation)

Les halogénures d'hydrogène sont des acides forts :  $pK_a = -10$  pour HI,  $pK_a = -9$  pour HBr et  $pK_a = -7$  pour HCl. Leur structure réelle dépend du milieu dans lequel la réaction est menée.

- 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 :  ${}^{+\delta}H - X^{-\delta}$ .

On doit considérer deux cas. Si le solvant est suffisamment dissociant<sup>6</sup> pour que l'halogénure d'hydrogène soit dissocié en  $HX \rightarrow H^+ + X^-$ , la première étape consiste simplement en une addition d'un  $H^+$  sur la double liaison :

6. Ceci suppose que l'alcène y soit soluble, ce qui n'est pas évident car les solvants très dissociants sont la plupart du temps également très polaires, et ne sont donc pas toujours des bons solvants des composés peu polaires.



FIGURE 9 – Addition électrophile de  $H^+$  sur la double liaison.

Dans un solvant peu dissociant<sup>7</sup>, la molécule d'halogénure d'hydrogène n'est pas préalablement dissociée. Cependant, la molécule est polarisée  $+δ$  sur l'hydrogène; elle présente alors son côté chargé positivement à la double liaison, qui est riche en électrons. Les électrons de la liaison  $H - X$  sont alors repoussés par ceux de la double liaison, d'où une exaltation de la polarité de la liaison  $H - X$ , ce qui en facilite la rupture<sup>8</sup>. La première étape se déroule alors selon le mécanisme :

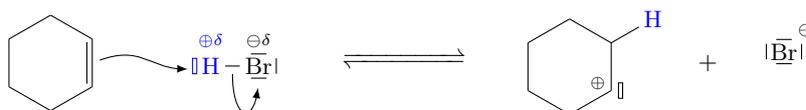


FIGURE 10 – Addition électrophile de  $HX$  sur la double liaison.

Il y a en définitive formation d'un **carbocation**, entité possédant un **atome de carbone lacunaire** et chargé positivement. Dans une seconde étape, un nucléophile réagit sur le carbone lacunaire qui est électrophile. Dans le cas de la réaction de l'alcène sur  $HX$ , l'ion halogénure  $X^-$  libéré à la première étape peut jouer ce rôle, mais il y a compétition avec n'importe quel autre nucléophile présent, éventuellement le solvant :

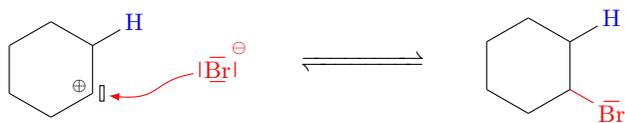


FIGURE 11 – Addition nucléophile sur le carbocation.

### 2.2.2 Hydratation de la double liaison $C = C$

Le mécanisme de l'hydratation est un peu différent du fait des propriétés de la molécule d'eau, qui est :

- très faiblement acide,
- peu polarisable.

Par conséquent, l'eau n'est pas un assez bon donneur de  $H^+$  pour que la première étape, l'addition d'un ion  $H^+$  puisse se faire en présence d'eau seule.

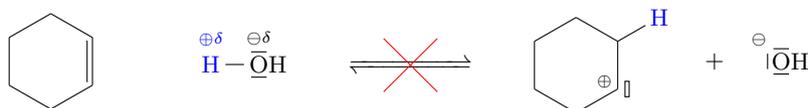


FIGURE 12 – Impossibilité de l'addition de  $H^+$  en présence d'eau seule.

La réalisation de cette étape élémentaire nécessite donc l'ajout d'ions  $H^+$  : il faut introduire de l'acide dans le milieu réactionnel pour réaliser l'hydratation d'une double liaison  $C = C$ . La double liaison étant nucléophile, la séquence réactionnelle suit alors la chronologie :

7. Le solvant est alors apolaire dans la plupart des situations.

8. Cet effet est d'autant plus important que le nuage électronique de la liaison  $H - X$  est polarisable, c'est-à-dire apte à se déformer. Or, la polarisabilité de la liaison  $H - X$  augmente de  $Cl$  à  $I$  avec la taille de l'atome d'halogène. La réactivité augmente donc de  $HCl$  à  $HI$ .

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

L'addition de  $H_2O$  sur une double liaison  $C = C$  ne peut se faire qu'en présence d'ions  $H^+$  qui jouent le rôle de catalyseur.

On peut se demander quel acide choisir pour apporter les ions  $H^+$ . Comme on souhaite que ce soit l'eau qui réagisse sur le carbocation de la seconde étape, il est indispensable que la base conjuguée de cet acide ne soit pas nucléophile, sans quoi elle entrerait en compétition avec l'eau lors de la deuxième étape. Le meilleur choix est l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , un diacide fort<sup>9</sup> dont les deux bases conjuguées  $HSO_4^-$  et  $SO_4^{2-}$  sont de très mauvais nucléophiles<sup>10</sup>. Si l'acide sulfurique est largement utilisé pour réaliser cette réaction à l'échelle industrielle, dans la pratique récente de la synthèse organique, on préfère l'acide paratoluènesulfonique (APTS) qui a des propriétés acidobasiques comparables et a l'avantage d'être soluble dans les solvants organiques du fait de la présence du cycle aromatique.

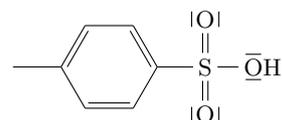


FIGURE 13 – APTS.

Finalement la première étape du mécanisme de l'hydratation d'un alcène est l'addition électrophile d'un  $H^+$  apporté par le catalyseur :

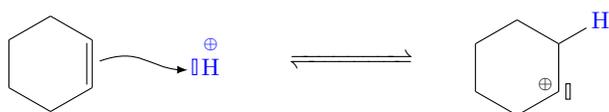


FIGURE 14 – Addition électrophile de  $H^+$  sur la double liaison.

Le carbocation formé, qui est un site électrophile, réagit alors avec une molécule d'eau dont l'oxygène est un site nucléophile :

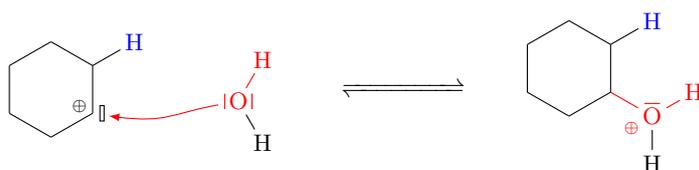


FIGURE 15 – Addition nucléophile de  $H_2O$  sur le carbocation.

La dernière étape est un équilibre acido-basique qui forme un alcool par libération d'un proton. Cette étape peut se dérouler en présence de n'importe quelle base dans le milieu réactionnel, l'eau elle-même pouvant jouer ce rôle<sup>11</sup>. En définitive, l'ion  $H^+$  est consommé au départ et régénéré, et joue donc le rôle de catalyseur.

9. La première acidité de l'acide sulfurique est très forte :  $pK_a \approx -10$  pour  $H_2SO_4/HSO_4^-$ , et la seconde acidité est presque forte :  $pK_a \approx 1,9$  pour  $HSO_4^-/SO_4^{2-}$ .

10. L'acide phosphorique  $H_3PO_4$  ou l'acide nitrique  $HNO_3$  sont également possibles.

11. Pour le couple  $ROH_2^+/ROH$ ,  $pK_a \approx -2$ , donc l'eau est une base suffisamment forte pour arracher le proton. L'ion sulfate  $SO_4^{2-}$ , base conjuguée de  $HSO_4^-$  ( $pK_a = 1,9$ ), qui est présente si le catalyseur est l'acide sulfurique, peut aussi arracher le proton.

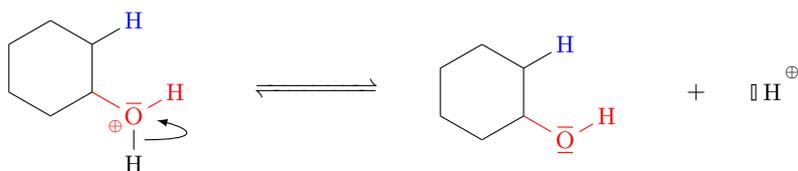


FIGURE 16 – Libération du proton et formation de l'alcool.

## 2.3 Stéréochimie de la réaction

Considérons la première étape. L'alcène étant plan, l'arrivée de l'hydrogène se fait de façon équiprobable d'un côté ou de l'autre. Il n'y a donc pas de stéréochimie privilégiée au niveau de ce carbone. Dans le cas de l'addition de DBr sur le but-2-ène, la première étape mène donc à deux carbocations stéréoisomères<sup>12</sup>. Au cours du processus, le carbone sur lequel D s'additionne passe d'une géométrie AX<sub>3</sub> trigonale plane à une géométrie AX<sub>4</sub> tétraédrique ; il y a donc un basculement des deux groupes H et CH<sub>3</sub> dans la direction opposée à celle par laquelle D arrive.

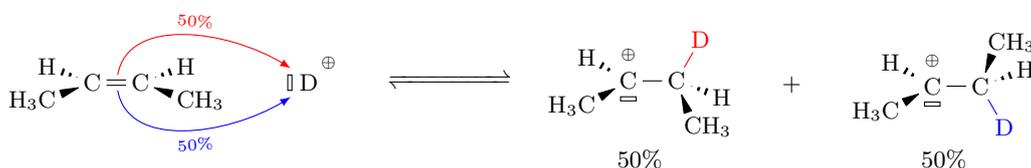


FIGURE 17 – Stéréochimie de la première étape de l'hydrohalogénéation.

En revanche, le carbone lacunaire reste de géométrie AX<sub>3</sub>, trigonale avec les trois liaisons dans un même plan. Le **carbocation est localement plan** au niveau du carbone chargé. De ce fait, l'arrivée de l'ion halogénure est équiprobable d'un côté ou de l'autre. En conséquence, si les atomes de carbone de la double liaison sont asymétriques dans le composé final, ils sont obtenus en quantité égale en configuration *R* et en configuration *S* ; il y a donc racémisation totale. La même absence de stéréochimie est également observée pour l'addition d'eau.

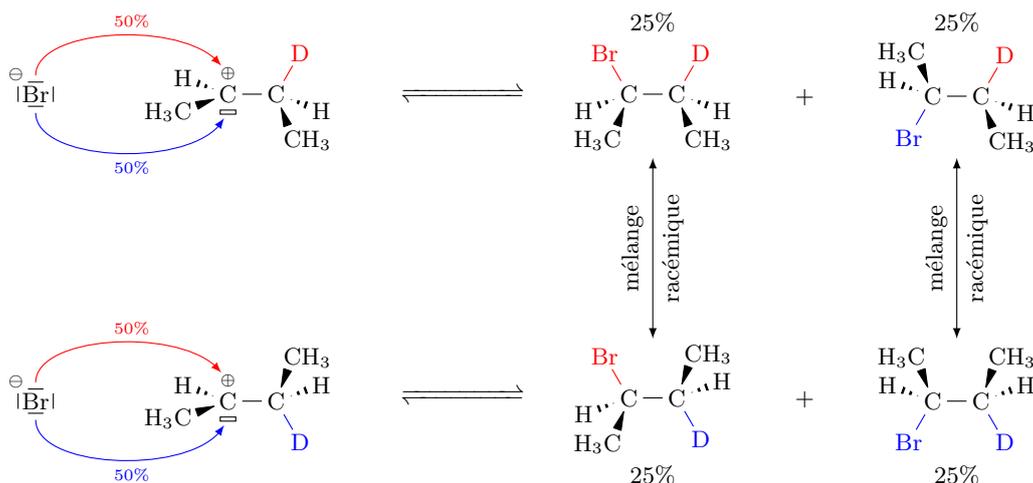


FIGURE 18 – Stéréochimie de la seconde étape de l'hydrohalogénéation.

Le mécanisme permet bien d'interpréter le troisième fait expérimental : la réaction se fait sans stéréosélectivité.

12. On rappelle que D est le deutérium, isotope <sup>2</sup>H de l'hydrogène.

### 3 Interprétation de la régiosélectivité

#### 3.1 Profil réactionnel et loi de vitesse

On rappelle que le profil réactionnel représente les variations de l'énergie potentielle du système au cours de la réaction en fonction d'une coordonnée de réaction, qui est un paramètre à l'échelle atomique variant de façon monotone au cours de la transformation.

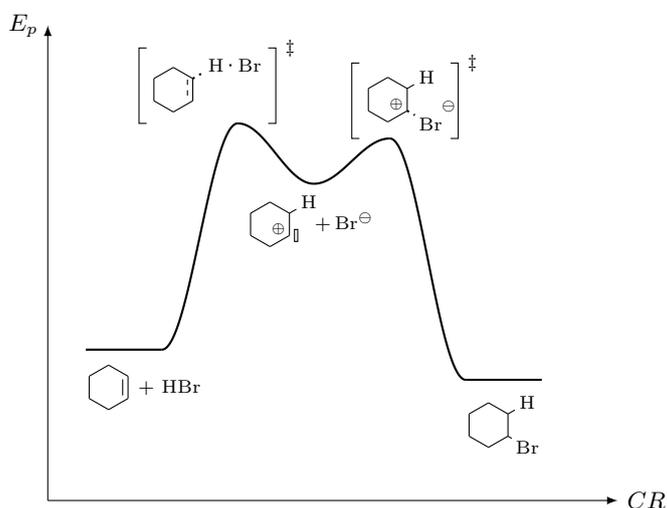


FIGURE 19 – Profil réactionnel de l'hydrohalogénération.

La première étape du mécanisme conduit des réactifs, espèces stables, au carbocation intermédiaire, beaucoup moins stable donc plus haut en énergie. Au cours de cet acte élémentaire, le système passe par un maximum d'énergie, qui correspond à un premier état de transition, de structure généralement mal connue. Dans la seconde étape, le carbocation évolue vers le produit de la réaction, beaucoup plus stable donc plus bas en énergie, en passant par un second état de transition.

L'étape **limitante** du mécanisme, c'est-à-dire l'étape la plus difficile et qui en limite donc la vitesse, est la **formation du carbocation**. En effet, cette étape requiert un apport important d'énergie, puisqu'il faut rompre une liaison. La vitesse du processus global est alors gouvernée par celle de la première étape, et on s'attend à une loi de vitesse de la forme :

$$v = k [\text{alcène}] \times [\text{H}^+]$$

qui est observée expérimentalement : la réaction est du deuxième ordre.

#### 3.2 Régiosélectivité de la réaction

##### 3.2.1 Stabilité des carbocations

L'intermédiaire réactionnel est un carbocation, dont la nature dépend de l'environnement du carbone lacunaire. La classe d'un carbocation définit le nombre de groupe alkyle reliés au carbone lacunaire.

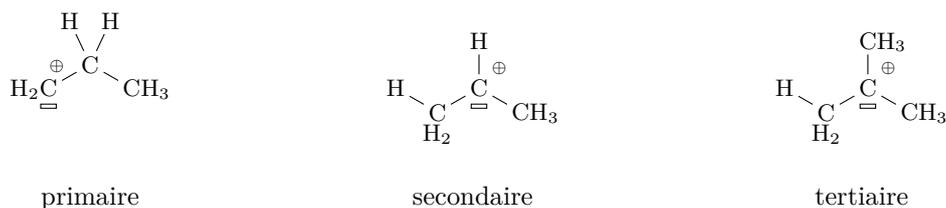


FIGURE 20 – Classe d'un carbocation.

Considérons l'addition d'un ion  $H^+$  sur le propène. Il y a *a priori* deux sites possibles d'addition de l'atome d'hydrogène, menant à deux carbocations différents. Dans le premier, le carbone lacunaire est relié à un seul autre carbone, et le carbocation est dit **primaire** (Iaire). Dans le deuxième cas, le carbocation est **secondaire** (IIaire), c'est-à-dire que l'atome de carbone lacunaire est lié à deux atomes de carbone.

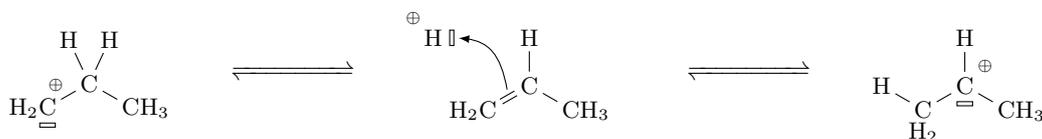


FIGURE 21 – Les deux carbocations possibles issus du propène.

Les deux carbocations sont peu stables. Cependant, le carbocation primaire est beaucoup moins stable que le carbocation secondaire. En effet, les groupes alkyles sont riches en électrons et ont la propriété de pouvoir en céder une partie par l'intermédiaire de la liaison  $\sigma$  C–C : ils sont **donneurs par effet inductif** (effet +I). De ce fait, la charge positive est partiellement compensée, ou, autre façon de le dire, elle est partiellement répartie sur plusieurs atomes<sup>13</sup>. Le carbocation secondaire ayant deux groupes méthyle voisins du carbone lacunaire, la stabilisation due à l'effet inductif est plus importante que dans le carbocation primaire qui n'a qu'un seul groupe éthyle voisin du carbone lacunaire.



FIGURE 22 – Stabilisation comparée des carbocations par effet inductif.

D'une façon générale, un carbocation est d'autant plus stable que sa classe est élevée. Si le symbole  $<$  signifie « moins stable que », et en l'absence d'effet mésomères, on a donc :



Il peut cependant y avoir des exceptions. Un carbocation primaire peut être stabilisé par des effets particuliers, en particulier la délocalisation électronique, comme dans le cas du cation méthylallyle :

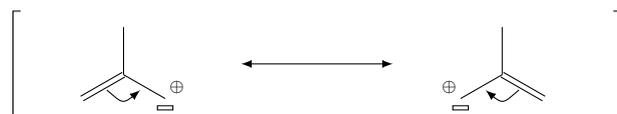


FIGURE 23 – Stabilisation d'un carbocation par mésomérie.

Un carbocation est très stabilisé si la lacune électronique est conjuguée avec un ou plusieurs doublets  $\pi$ , et la stabilisation est d'autant plus importante que la délocalisation est importante.

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.

13. Cet effet peut être expliqué rigoureusement par la théorie quantique. C'est le phénomène d'hyperconjugaison.

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

La stabilité du carbocation intermédiaire permet d'estimer la stabilité de l'état de transition de chacune des deux étapes du mécanisme, et ce à l'aide du **postulat de Hammond**<sup>14</sup>.

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.

Dans le cas présent, l'intermédiaire réactionnel (carbocation) formé dans l'étape cinétiquement déterminante est plus haut en énergie que le système {propène + HBr}, donc l'état de transition de l'étape est proche en énergie de l'intermédiaire réactionnel.

Il s'ensuit que l'ordre énergétique des états de transitions des deux chemins réactionnels est le même que l'ordre énergétique des carbocations intermédiaires. Comme le carbocation secondaire est plus stable que le carbocation primaire, l'état de transition menant au carbocation secondaire est plus bas en énergie que l'état de transition menant au carbocation primaire. En conséquence, la barrière d'énergie à franchir est moins importante au cours du processus passant par le carbocation secondaire qu'au cours du processus passant par le carbocation primaire.

Au cours de cette réaction, on obtient majoritairement le produit formé *via* l'intermédiaire formé le plus facilement ; la réaction est donc sous contrôle cinétique<sup>15</sup>.

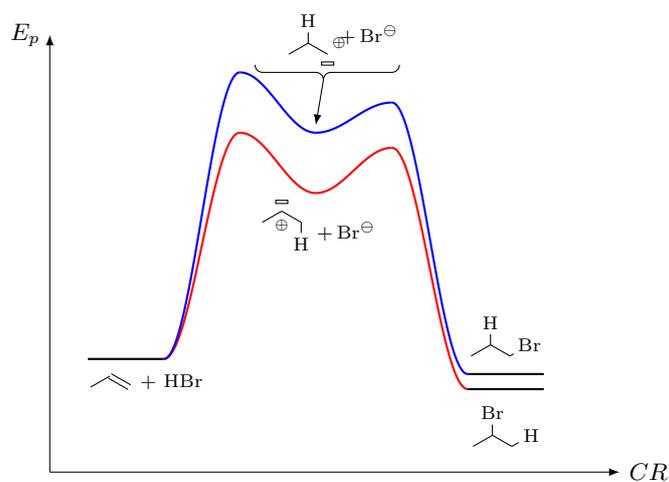


FIGURE 24 – Application du postulat de Hammond.

En conclusion, la régiosélectivité de l'addition électrophile de HX sur une double liaison C = C est donnée par la **règle de Markovnikov**<sup>16</sup> :

l'addition de HX ou H<sub>2</sub>O sur un alcène se fait ***via* le carbocation le plus stable**, qui est souvent le plus substitué ou, s'il y a une délocalisation électronique, le plus conjugué.

14. Ce postulat est dû à George HAMMOND (1921 - 2005), chimiste américain, spécialiste de photochimie.

15. La notion de contrôle cinétique par opposition au contrôle thermodynamique a été vue dans le cours sur les mécanismes réactionnels.

16. Vladimir MARKOVNIKOV est un chimiste russe (1837 - 1904) a laissé son nom à cette règle qu'il a énoncé, concernant la régiosélectivité des additions électrophiles sur les alcènes dissymétriques. Il est également le premier à avoir synthétisé une molécule comportant un cycle à 4 atomes de carbone, et une molécule comportant un cycle à 7 atomes de carbone.

La règle de Markovnikov justifie donc la régiosélectivité de la réaction. Dans le cas du propène, l'addition du brome se fait majoritairement sur le carbone central.

Le fait expérimental n°2 est également interprétable : plus l'alcène de départ est substitué, plus la classe du carbocation est élevée, et plus celui-ci est stabilisé, ce qui abaisse son niveau d'énergie et par voie de conséquence celui de l'état de transition. La barrière énergétique de l'étape cinétiquement déterminante est donc d'autant plus basse que l'alcène est substitué.

Dans le cas où la réaction se fait en solution, on constate que la vitesse augmente si la polarité du solvant augmente, ce qui signifie que l'énergie d'activation est moindre, donc que l'énergie de l'état de transition est plus petite. D'après le postulat de Hammond, l'énergie de l'intermédiaire (le carbocation) est également plus petite.

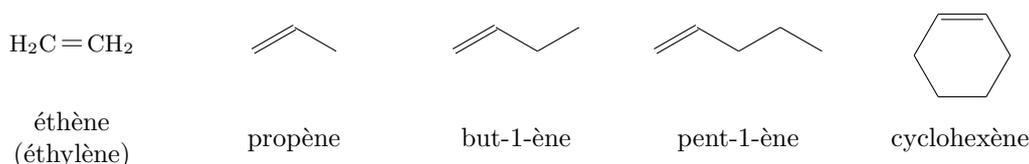
Ceci est facilement explicable : si le solvant est polaire, il peut engager des interactions électrostatiques de type charge-dipôle favorables avec le carbocation ; celui-ci est solvato. Ces interactions contribuent à le stabiliser, donc abaissent son énergie.

## 4 Annexe : les hydrocarbures insaturés

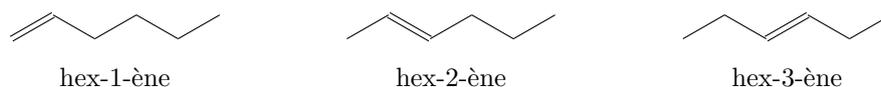
### 4.1 Présentation des molécules

#### 4.1.1 Les alcènes

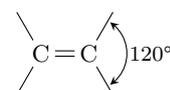
Les alcènes sont des hydrocarbures, c'est-à-dire des composés ne comportant que des atomes de carbone et d'hydrogène, et comportant une double liaison  $C = C$ . Par extension, on appelle **fonction alcène** la double liaison  $C = C$  dans une molécule. Les alcènes les plus légers sont gazeux à température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



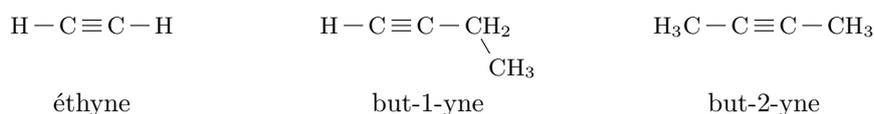
Les atomes de carbone d'un alcène sont de géométrie  $CX_3$  et sont donc entourés de trois liaisons coplanaires. Le recouvrement des orbitales atomiques 2p qui forme la liaison  $\pi$  impose en outre que ces plans soient confondus. En conséquence, il y a 5 liaisons coplanaires autour d'une double liaison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



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*).

#### 4.1.2 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>17</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.

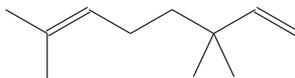
17. L'éthyne est une molécule dont la combustion dégage une importante quantité d'énergie. On l'utilise par exemple comme combustible de chalumeaux délivrant une flamme très chaude. Ils sont connus sous le nom de chalumeaux à acétylène (l'ancien nom de l'éthyne). On trouve également mention de « lampes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

### 4.1.3 Quelques exemples d'alcènes et d'alcynes 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

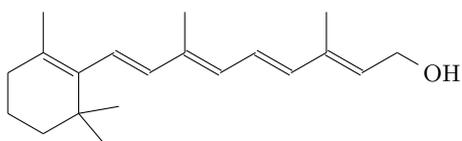


linoléne  
odeur de lavande

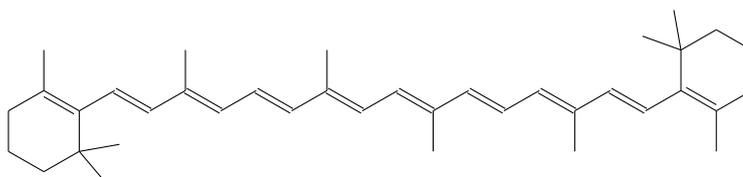


$\alpha$ -pinène  
odeur de pin

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.

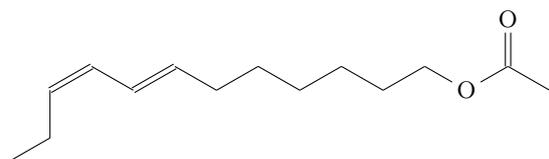


vitamine A

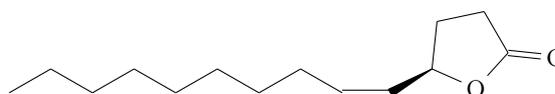


$\beta$ -carotène

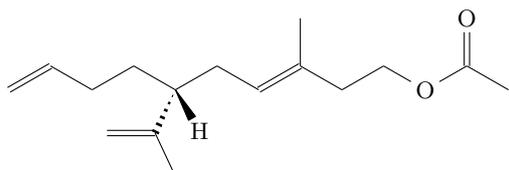
Enfin, de nombreuses *phéromones* d'insectes sont des alcènes. Les phéromones sont des hormones qui servent à transmettre des messages entre deux individus : l'un émet une phéromone volatile, et l'autre la reçoit au niveau de capteurs spécialisés. Les phéromones peuvent avoir de nombreuses fonctions : 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>18</sup>.



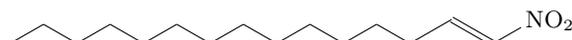
chenille des plantes grimpantes d'Europe



scarabée japonais

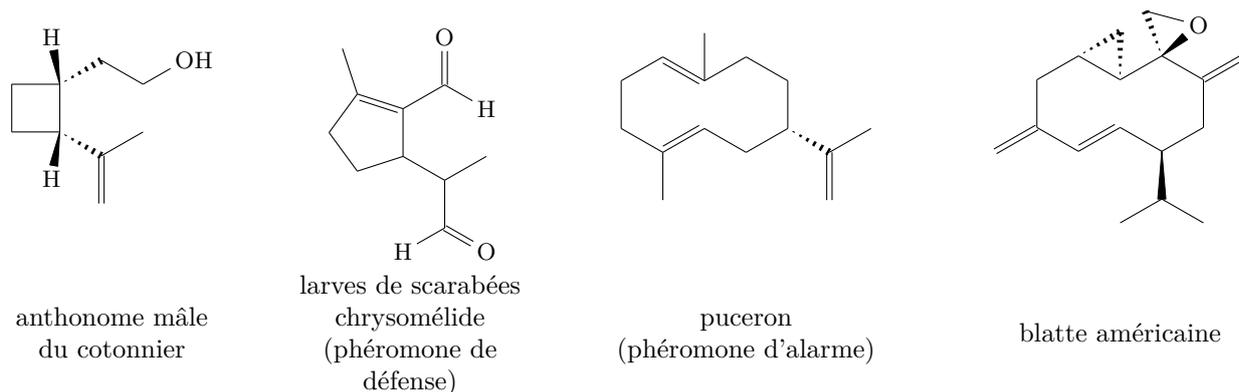


cochenille californienne



termites (phéromone de défense)

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



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

## 4.2 Réactions des alcènes

Les doubles liaisons  $C = C$  ont une chimie extrêmement riche, et peuvent subir d'autres types d'addition que les additions électrophiles. Seule l'addition électrophile est explicitement au programme de BCPST, et tout ce paragraphe est à titre purement culturel.

### 4.2.1 Addition électrophile de l'ion $Br^+$

L'addition d'un dihalogène  $Br_2$ ,  $Cl_2$  voire  $I_2$  sur une double liaison  $C = C$  est connue depuis très longtemps. Dans le cas du dibrome, la réaction est quasiment instantanée et spectaculaire; en effet, lorsqu'on met en présence un alcène et une solution aqueuse de dibrome (eau de brome) qui est d'une couleur rouge soutenue, on observe la décoloration presque instantanée de l'eau de brome, ce qui met en évidence la consommation de  $Br_2$ . Ceci constitue un test caractéristique des alcènes<sup>19</sup>.



FIGURE 25 – Bilan de la dibromation d'un alcène.

On sait alors que la molécule de dibrome réagit en tant que donneuse d'un cation  $Br^+$  et d'un anion  $Br^-$ . Ce cas se généralise à d'autres molécules donneuses d'un ion  $Br^+$ .

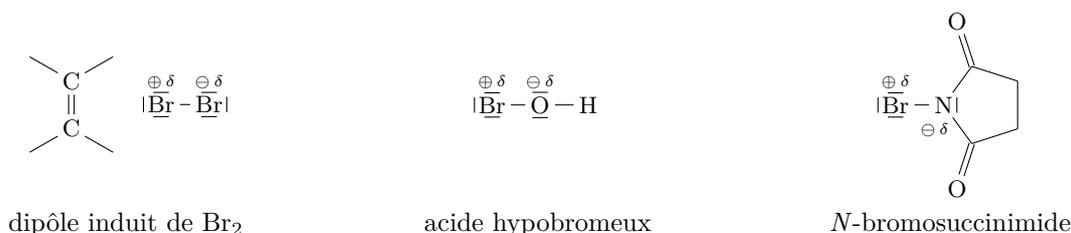


FIGURE 26 – Molécules donneuses de  $Br^+$ .

19. En réalité, cela met en évidence l'existence dans une molécule d'une liaison  $C = C$  ou  $C \equiv C$ . Il s'agit d'un test très simple à mettre en œuvre et fortement sélectif puisqu'aucune autre fonction chimique ne décolore instantanément l'eau de brome. De nos jours, ce test est tombé en désuétude du fait des techniques modernes d'analyse des molécules, en particulier la RMN.

Le mécanisme fait intervenir un intermédiaire original, connu sous le nom d'ion ponté. Dans une première étape, la double liaison C = C, riche en électrons et se comportant comme un nucléophile réagit avec l'ion  $\text{Br}^{\oplus}$ , ce qui entraîne la formation d'une liaison C – Br. Un doublet non liant du brome forme une liaison avec l'autre carbone de la double liaison. Il se forme un cycle à trois atomes, les deux atomes de carbone de la double liaison et un atome de brome chargé positivement : c'est l'**ion ponté** ou **ion bromonium**<sup>20</sup>.

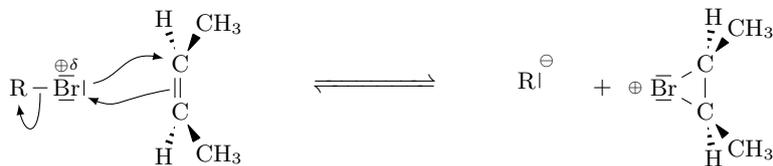


FIGURE 27 – Formation de l'ion ponté.

Dans une deuxième étape, un nucléophile attaque alors un des atomes de carbone du cycle. L'halogène pontant étant volumineux, l'approche de celui-ci se fait **par le côté le moins encombré**, qui est le **côté opposé au brome pontant**, ce qui explique l'**addition anti**. En outre, l'arrivée du nucléophile entraîne le basculement des autres liaisons du carbone impliqué, à la manière du retournement d'un parapluie. Dans le schéma mécanistique ci-dessous, le nucléophile est noté  $|\text{Nu}^{\ominus}$  ; ce pourrait être l'ion hydroxyde ou un ion halogénure. Dans le cas où le nucléophile est neutre, par exemple l'eau, cette étape est suivie de la libération d'un  $\text{H}^+$ .

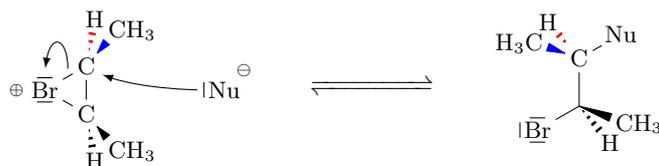


FIGURE 28 – Attaque de l'ion ponté par un nucléophile.

Si l'alcène est symétrique, l'ion ponté l'est également, et le nucléophile peut attaquer sur les deux atomes de carbone du cycle de façon équiprobable. Dans le cas contraire, l'addition du nucléophile peut être favorisée sur l'un des deux atomes de carbone ; cependant, on obtient la plupart du temps un mélange.

La nature du nucléophile est variable et dépend des situations.

- Dans le cas de la réaction avec le dibrome, la première étape libère un ion  $\text{Br}^-$  qui peut jouer le rôle de nucléophile dans la deuxième étape.
- Dans le cas de la réaction avec l'acide hypobromeux, la première étape libère un ion  $\text{HO}^-$  qui peut jouer le rôle de nucléophile dans la deuxième étape. On obtient alors une bromhydrine, molécule qui comporte un brome et un groupe hydroxyle sur deux atomes voisins.
- Dans le cas du NBS, le nucléophile est généralement l'eau ajoutée au milieu réactionnel.
- Dans tous les cas, il y a compétition avec tout autre nucléophile présent, y compris le solvant.

#### 4.2.2 Addition nucléophile sur une $\alpha$ -énone

Dans le cas d'une double liaison conjuguée avec un groupe carbonyle, on peut observer une addition nucléophile<sup>21</sup>.

20. Il existe aussi des ions chloronium et iodonium, qui se forment selon un mécanisme apparenté. Cependant, avec le chlore, il y a compétition avec la formation d'un carbocation, et avec l'iode, la réaction est lente.

21. Il s'agit alors d'un mécanisme  $\text{A}_\text{N} + \text{A}_\text{E}$  : un tel groupe fonctionnel se comporte comme un groupe carbonyle. Voir la feuille d'exercices du chapitre sur les additions nucléophiles.

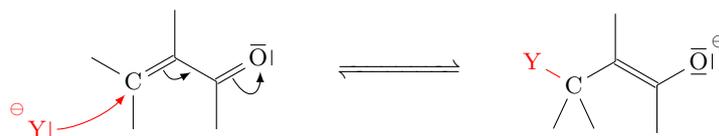


FIGURE 29 – Principe de l'addition nucléophile sur une énone.

### 4.2.3 Réactions radicalaires

Les doubles liaisons peuvent subir des additions radicalaires. Ces réactions entraînent la formation de cascades de radicaux, et sont utilisées industriellement pour réaliser la synthèse de certaines matières plastiques<sup>22</sup>.

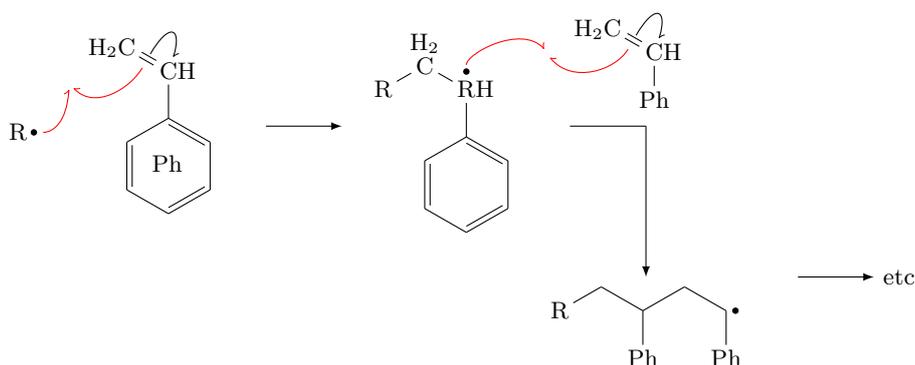
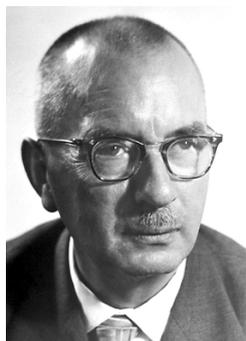


FIGURE 30 – Principe de la polymérisation radicalaire du styrène.

Les réactions de polymérisation d'alcènes peuvent également se faire à l'aide de catalyseurs à base de métaux de transition. La plus célèbre réaction de ce type est la réaction de Ziegler-Natta<sup>23</sup>, permettant la polymérisation de l'éthène en polyéthylène à l'aide d'un catalyseur au titane. Cette réaction est d'une importance industrielle considérable et est l'une des premières applications de la catalyse de réaction de chimie organique par les métaux de transition. L'interaction des doubles liaisons C = C avec les métaux de transition est aujourd'hui couramment utilisée dans de nombreux systèmes catalytiques.



Karl ZIEGLER



Giulio NATTA



Otto DIELS



Kurt ALDER

22. Il s'agit d'une réaction en chaîne. Le polystyrène, le polyéthylène peuvent être fabriqués par ce type de mécanisme. Les réactions radicalaires seront brièvement abordées en deuxième année dans le cours sur les mécanismes réactionnels.

23. Karl ZIEGLER (1898 - 1976) est un chimiste allemand et Giulio NATTA (1903 - 1979) un chimiste italien. Ils ont reçu le prix Nobel de chimie en 1963 pour cette réaction.

#### 4.2.4 Réaction de Diels et Alder

Il existe des réactions mettant en jeu deux doubles liaisons C = C, qui ne sont pas des additions électrophiles. L'une des plus célèbres est la réaction de Diels et Alder<sup>24</sup> qui permet de former un cycle à partir d'un alcène et d'un diène, selon le schéma suivant :

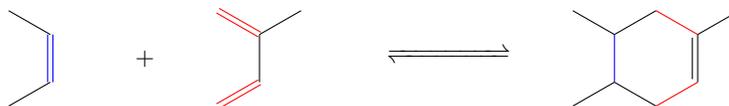


FIGURE 31 – Principe de la réaction de Diels et Alder.

Le produit final est largement modulable en fonction de la nature de l'alcène et du diène de départ. L'alcène peut en outre être remplacé par un alcyne. Cette réaction a la remarquable propriété d'être réversible et permet d'obtenir un alcène et un diène à partir d'un alcène cyclique ; c'est la réaction de rétro Diels-Alder.

#### 4.2.5 Métathèse des alcènes

Citons pour terminer la réaction mettant en jeu deux doubles liaisons C = C, connue sous le nom de métathèse, dont le principe est montré ci-dessous. Dans cette réaction, deux molécules « échangent » leurs deux moitiés. Cette réaction se déroule autour d'un complexe de métal de transition et a été découverte par le chimiste français Yves CHAUVIN<sup>25</sup>.

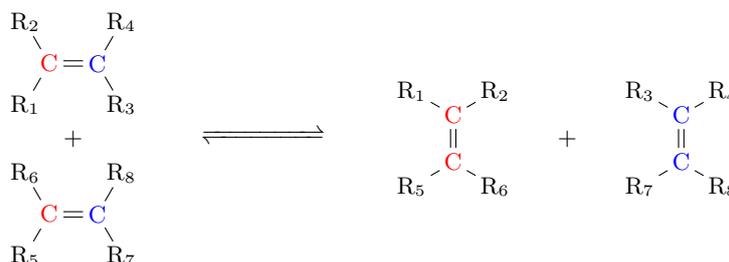


FIGURE 32 – Principe de la réaction de métathèse des alcènes.

24. Otto DIELS (1876 - 1954) et Kurt ALDER (1902 - 1958) sont deux chimistes allemands, récipiendaires du prix Nobel de chimie en 1950 pour cette remarquable réaction.

25. Il a reçu le prix Nobel de chimie en 2005 pour ses travaux, conjointement avec le chimiste américain Robert GRUBBS (né en 1942) et le chimiste allemand Richard SCHROCK (né en 1945), qui ont apporté à la réaction de métathèse des développements originaux.