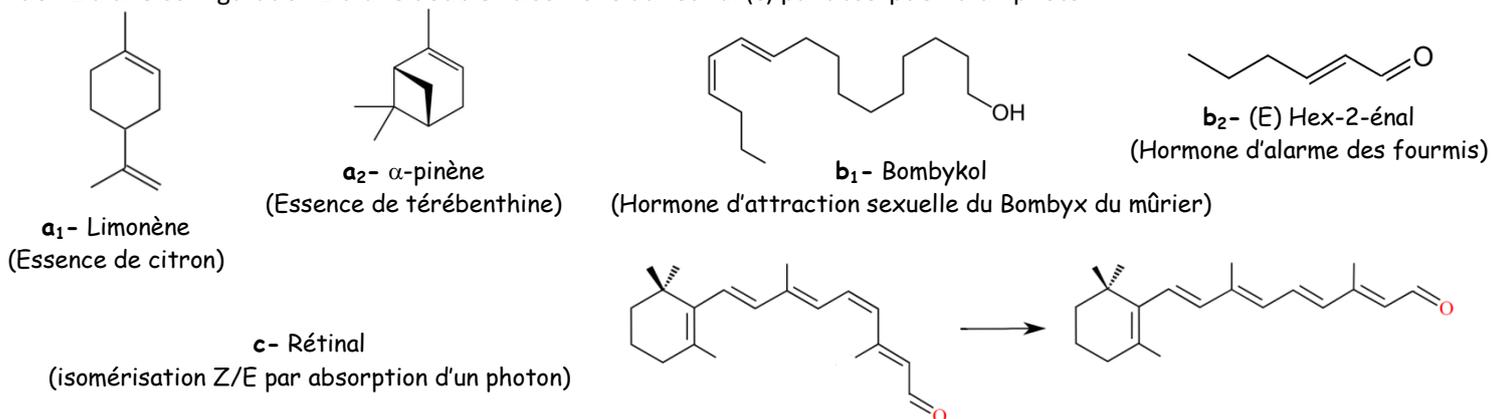


- Additions électrophiles sur une double liaison C=C -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> - Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrohalogénération par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité. - Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques. 	<ul style="list-style-type: none"> - Expliciter la réactivité des dérivés éthyléniques. - Tracer le profil énergétique de l'hydrohalogénération 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.
<ul style="list-style-type: none"> - Activité optique - Loi de Biot, mélange racémique. - Stéréosélectivité, Stéréospécificité. - Caractéristiques stéréochimiques des réactions d'addition et de substitution. 	<ul style="list-style-type: none"> - Relier la valeur du pouvoir rotatoire à la composition d'un mélange de stéréoisomères. - (TP) Déterminer la composition d'un système chimique ou suivre une transformation chimique à partir de mesures d'activité optique. - Justifier la cohérence d'un mécanisme réactionnel à l'échelle microscopique, avec des données spectroscopiques obtenues à l'échelle macroscopique. - Représenter les stéréoisomères attendus lors d'une transformation.

La double liaison carbone-carbone C=C se rencontre dans les **alcènes** (composés ne possédant qu'une seule double liaison C=C et de formule brute C_nH_{2n} quand il n'y a pas de cycles) et, plus généralement, dans les **dérivés éthyléniques** (composés possédant au moins une double liaison C=C, voire d'autres groupes caractéristiques).

Les alcènes sont peu fréquents à l'état naturel, contrairement aux dérivés éthyléniques qu'on rencontre dans de nombreux produits naturels. Ainsi, les huiles essentielles, constituants odorants des plantes, extraits par chauffage modéré ou entraînement à la vapeur, contiennent de nombreux terpènes (a_1 , a_2) de formule brute $C_{10}H_{16}$. Un grand nombre de phéromones (b_1 , b_2) comportent aussi une ou plusieurs doubles liaisons C=C. Les composés éthyléniques participent également à de nombreuses réactions biologiques : la première étape du mécanisme de la vision est par exemple liée au passage d'une configuration Z à une configuration E d'une double liaison C=C du rétinol (c) par absorption d'un photon.



Du point de vue du chimiste, la double liaison C=C présente un intérêt particulier du fait de sa **réactivité grande et variée** qui permettra par exemple de **fonctionnaliser les molécules organiques** (disparition de la double liaison C=C au profit de l'apparition d'un groupe fonctionnel).

Après quelques rappels sur la structure et la réactivité de la double liaison C=C, ce chapitre décrira deux réactions mettant en jeu cette liaison si particulière.

I- Caractéristiques des alcènes et des composés éthyléniques

1) Propriétés physiques

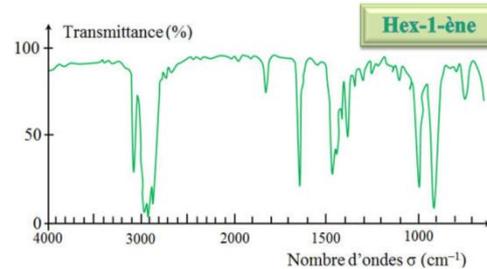
☛ **Etat physique** (données pour une pression de 1 bar) :

	Ethène (C_2H_4)	Propène (C_3H_6)	But-1-ène (C_4H_8)	Pent-1-ène (C_5H_{10})	Hex-1-ène (C_6H_{12})	Hept-1-ène (C_7H_{14})	Déc-1-ène ($C_{10}H_{20}$)	Nonadécène ($C_{19}H_{38}$)	Eicosène ($C_{20}H_{40}$)
θ_{FUS} ($^{\circ}C$)	- 169	- 185	- 185	- 165	- 140	- 120	- 66	23	29
θ_{VAP} ($^{\circ}C$)	- 104	- 48	- 6	30	64	95	171	329	341

☛ **Solubilité** :

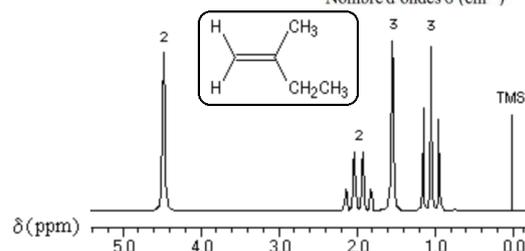
☛ Spectroscopie infrarouge :

En dehors de l’empreinte digitale, 2 pics sont caractéristiques autour de :



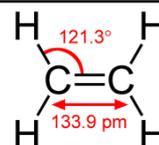
☛ Spectroscopie de RMN ¹H :

Le spectre représenté ci-contre est celui du 2-méthylbut-1-ène.



2) Structure de la double liaison C=C (Rappels)

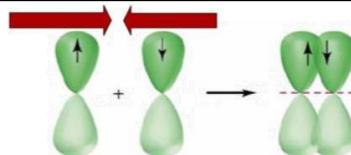
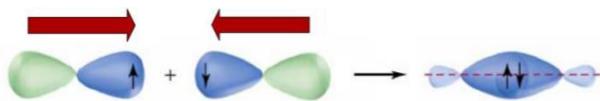
☛ Géométrie VSEPR autour de chaque carbone :



☛ Longueur de la liaison C=C :

☛ Energie de la liaison C=C :

Type de liaison	Recouvrement des OA de valence	Energie	Polarisabilité



3) Réactivité de la double liaison C=C

Du fait de sa **forte densité électronique** et de la **faiblesse de la liaison pi** évoquée précédemment, la double liaison C=C a une réactivité particulière.

Les composés possédant une double liaison C=C pourront ainsi réagir avec des réactifs électrophiles selon des réactions d'**Additions Electrophiles (A_E)** qui seront décrites dans les paragraphes II- et III-.



Les composés possédant une double liaison C=C ne subissent pas que ce genre de réactions. Du fait de la forte densité électronique autour de cette double liaison, ils subissent aussi facilement des réactions d'**OXYDATION** qui ne sont pas au programme de 1^{ère} année.

II- HYDROHALOGENATION : Addition électrophile d'un halogénure d'hydrogène (HX) sur un dérivé éthylénique

1) Bilan de la réaction

L'action d'un **halogénure d'hydrogène HX** (HCl, HBr ou HI) sur un **dérivé éthylénique** conduit à la formation d'un **dérivé halogéné** selon une **réaction TOTALE** d'Addition Electrophile (A_E) dont le bilan est résumé ci-contre :



Au cours d'une **réaction d'ADDITION**, la molécule organique (aussi appelée **SUBSTRAT**) **gagne des atomes sans en perdre**, ce qui se caractérise toujours par la **disparition d'une insaturation** (ici, la double liaison C=C disparaît au profit d'une simple liaison C-C).

➤ **Application 1** : Dessiner puis nommer le composé obtenu par action du bromure d'hydrogène sur le 2,3-diméthylbut-2-ène puis sur le cyclohexène.

--	--

➤ **Application 2** : Justifier le terme « Addition Electrophile » employé pour qualifier cette réaction.

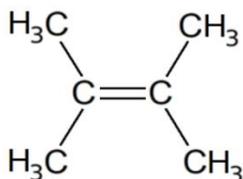


De façon générale, les sites électrophiles portent une charge positive partielle (δ^+) ou une charge positive entière (H^+ , $^+CH_3$) et/ou possèdent une lacune électronique ($AlCl_3$).

2) Mécanisme réactionnel

La réaction d'hydrohalogénéation se fait selon un mécanisme réactionnel en **deux actes élémentaires** décrit ci-dessous avec l'exemple de l'addition du bromure d'hydrogène HBr sur le 2,3-diméthylbut-2-ène.

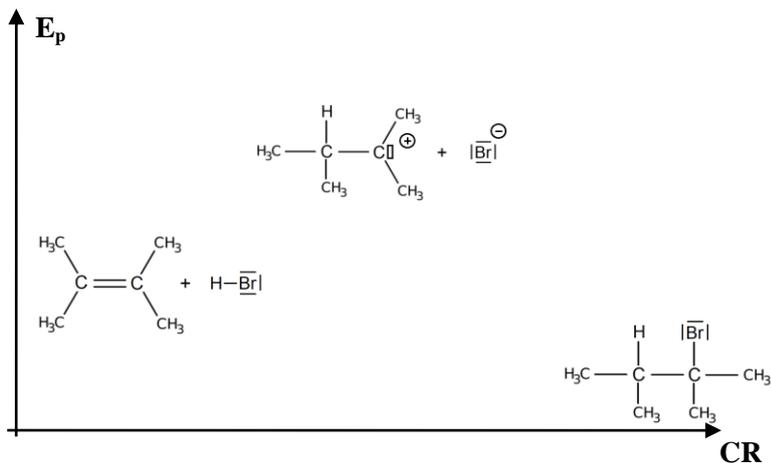
♦ **1^{ère} étape : Attaque du H de l'halogénure d'hydrogène par l'alcène**



♦ **2^{ème} étape : Attaque du carbocation par l'ion halogénure**

Le **profil réactionnel** associé au mécanisme réactionnel précédent est représenté ci-contre.

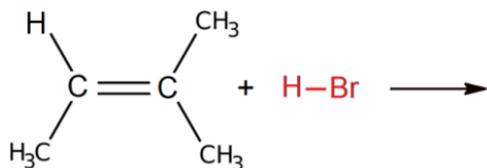
-
-
-



CR

3) Régiosélectivité de la réaction

Lors de l'hydrohalogénéation d'une double liaison C=C, un atome d'hydrogène se fixe sur un des atomes de carbone de la double liaison C=C et un atome d'halogène se fixe sur l'autre atome de carbone. Dans les exemples choisis précédemment, les **composés éthyléniques** étaient **SYMETRIQUES** : par conséquent, que l'atome d'hydrogène ou d'halogène se fixe sur l'un ou l'autre des atomes de carbone, on obtenait le **même produit final**. Mais qu'en est-il si on fait subir une réaction d'hydrohalogénéation sur des **composés éthyléniques DISSYMETRIQUES** ? Prenons l'exemple du 2-méthylbut-2-ène ...



☛ Définition :

☛ Application :

Explication :

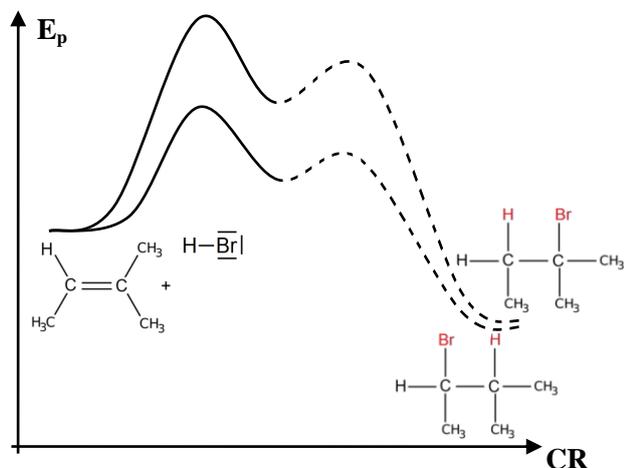
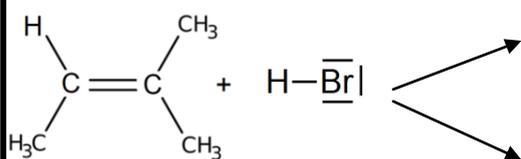
1- A la vitesse de quel acte élémentaire la vitesse de l'Addition Electrophile est-elle égale ?

2- Quel intermédiaire réactionnel instable se forme-t-il lors de cet acte élémentaire ?

3- D'après le tableau ci-contre qui fournit les énergies relatives de ces intermédiaires réactionnels en phase gazeuse en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les classer du plus stable au moins stable et proposer une explication à cette différence de stabilité

$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \oplus \square \\ \\ \text{H} \end{array} - \text{H} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \oplus \square \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \text{H} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \oplus \square \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \text{CH}_3 $	$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \oplus \square \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} - \text{CH}_3 $
346	188	73	0

4- Ecrire la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel lors de l'hydrohalogénéation du 2-méthylbut-2-ène, puis justifier la formation préférentielle d'un des deux régioisomères.



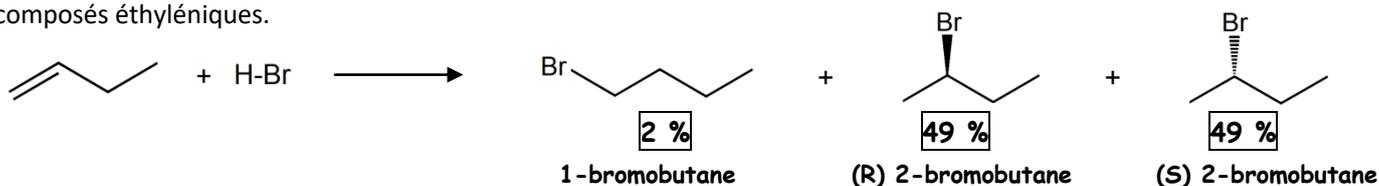
La **règle de Markovnikov** énonce la régiosélectivité observée dans le cas de l'hydrohalogénéation des composés éthyléniques dissymétriques :



Les carbocations sont stabilisés s'il y a à proximité des groupes **inductifs donneurs** mais ils seraient déstabilisés s'il y avait à proximité des groupes **inductifs attracteurs**. D'autres effets électroniques comme la **mésomérie** peuvent (dé)stabiliser les carbocations (voir la **fiche EFFETS ELECTRONIQUES**).

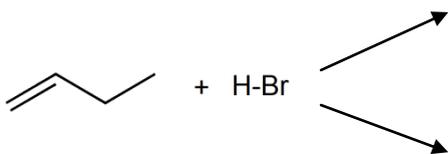
4) **S**térosélectivité de la réaction

Le résultat expérimental ci-dessous illustre une autre caractéristique de la réaction d'hydrohalogénéation sur les composés éthyléniques.



Explication :

1- Justifier pourquoi on obtient bien plus de 2-bromobutane que de 1-bromobutane.



2- Pourquoi se forme-t-il autant des deux énantiomères du 2-bromobutane ?

☛ Définition :

☛ Application :

III- HYDRATATION : Addition électrophile d'eau sur un dérivé éthylénique

1) Bilan de la réaction

En présence d'un catalyseur acide, l'action de l'eau H_2O sur un **dérivé éthylénique** conduit à la formation d'un **alcool** selon une **réaction EQUILIBREE** d'Addition Electrophile (A_E) dont le bilan est résumé ci-contre :



Le milieu acide utilisé est généralement une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 plutôt diluée ; H_2SO_4 étant un acide fort, il est présent dans l'eau sous la forme $\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

➤ **Application 3** : Dessiner puis nommer le composé obtenu par action de l'eau en milieu acide sulfurique sur le 2,3-diméthylbut-2-ène puis sur le cyclohexène.

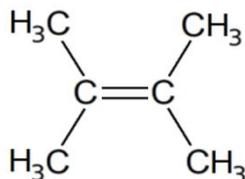
--	--

2) Mécanisme réactionnel

Le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'hydratation d'un alcène se fait en **trois actes élémentaires** ; il révèle que **l'atome d'hydrogène attaqué par l'alcène n'est pas celui d'une molécule d'eau** (car les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ne sont pas suffisamment électrophiles) **mais celui de l'acide** rajouté au milieu ; d'où l'utilité d'une catalyse acide !

Le mécanisme réactionnel est illustré ci-dessous avec l'exemple du 2,3-diméthylbut-2-ène.

♦ **1^{ère} étape** : Attaque par l'alcène du H^+ libéré par l'acide fort

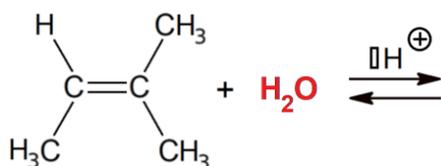


♦ **2^{ème} étape** : Attaque du carbocation par la molécule d'eau

♦ **3^{ème} étape** : Déprotonation de l'ion alkyloxonium

3) Régiosélectivité de la réaction

Nous allons ici nous poser la même question que pour la réaction d'hydrohalogénéation : la réaction d'hydratation d'un dérivé éthylénique dissymétrique est-elle **régiosélective**, autrement dit, **forme-t-elle préférentiellement un isomère de constitution pour le produit parmi tous ceux possibles** ? Prenons l'exemple de l'hydratation du 2-méthylbut-2-ène ...

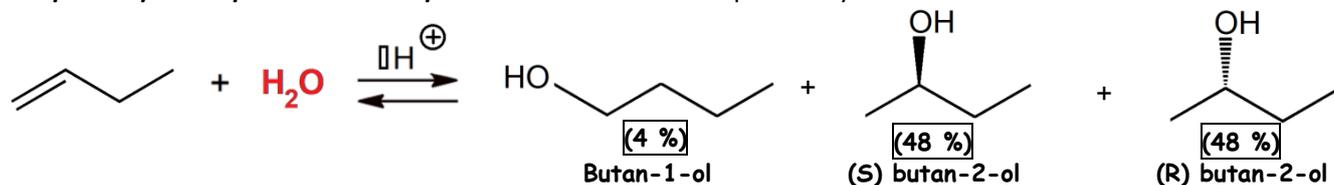


☞ Application 4 : Proposer une explication aux proportions obtenues pour chaque produit.

☞ Conclusion :

4) Stéréosélectivité de la réaction

Nous allons ici nous poser la même question que pour la réaction d'hydrohalogénéation : la réaction d'hydratation d'un dérivé éthylénique est-elle **stéréosélective**, autrement dit, **forme-t-elle préférentiellement un stéréoisomère de configuration pour le produit parmi tous ceux possibles** ? Prenons l'exemple de l'hydratation du but-1-ène ...



☞ Application 5 : Proposer une explication aux proportions obtenues pour chaque produit.

☞ Conclusion :

Fiche « EFFETS ELECTRONIQUES »

Dans les composés organiques, certains atomes ou groupes d'atomes ont tendance à attirer les électrons des liaisons voisines : on parle de groupes « **électro-attracteurs** ». Au contraire, d'autres atomes ou groupes d'atomes ont plutôt tendance à céder des électrons aux liaisons voisines : on parle alors de groupes « **électro-donneurs** ». Savoir repérer de tels effets électroniques est primordial pour le chimiste : cela l'aidera notamment à estimer la stabilité de certains intermédiaires réactionnels ou le bon pouvoir partant (appelé pouvoir « nucléofuge ») de certains groupes d'atomes.

F	3,98
O	3,44
Cl	3,16
N	3,04
Br	2,96
I	2,66
C	2,55
H	2,20
Mg	1,31
Li	0,98

La notion « d'électrons attirés par tel ou tel atome » est évidemment indissociable de la notion d'**électronégativité**. On rappelle à cet effet son évolution dans l'échelle de Pauling pour les atomes les plus communs dans le tableau ci-contre.

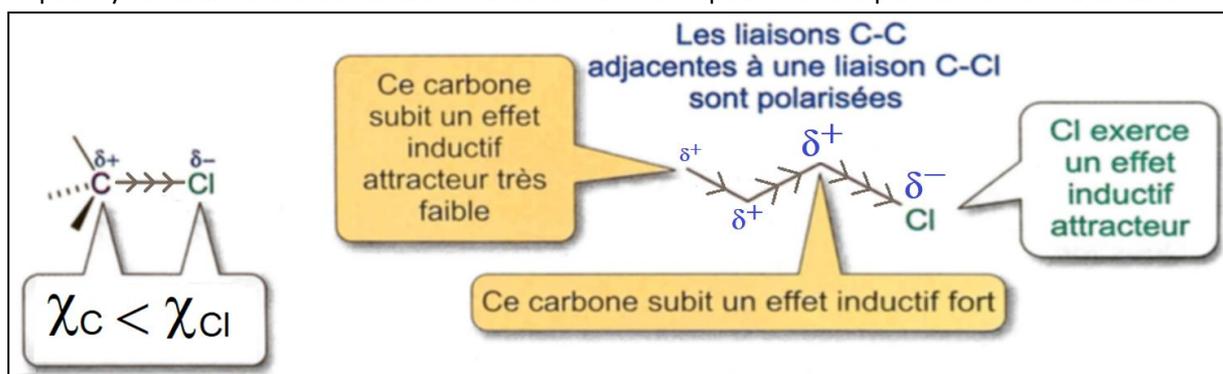
On distingue **deux types d'effets électroniques** décrits ci-dessous.

L'effet INDUCTIF des électrons σ

L'effet inductif correspond à la **déformation du nuage électronique d'une liaison simple σ** sous l'influence d'une **différence d'électronégativité** entre les 2 atomes de la liaison.

➔ Les atomes ou groupes d'atomes INDUCTIFS ATTRACTEURS (-I) :

Exemple : Une liaison C-Cl est polarisée $\delta^+C - Cl\delta^-$ car l'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome de carbone. On peut symboliser l'attraction des électrons de la liaison C-Cl pour le chlore par des flèches sur la liaison.



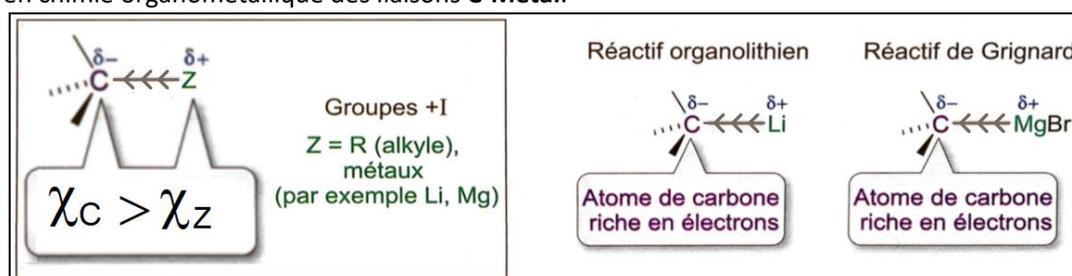
On peut noter que cet effet se transmet de liaison en liaison mais il s'estompe lorsque l'on s'éloigne de plus en plus de l'hétéroatome. Au bout de deux liaisons C-C, l'effet attracteur de Cl n'est quasiment plus perceptible. Nous dirons que **Cl attirant à lui les électrons exerce un effet inductif attracteur qui est noté -I**.

Les atomes ou groupes d'atomes inductifs attracteurs couramment rencontrés sont les suivants :

- Les atomes très électronégatifs comme les halogènes : F, Cl, Br et I ;
- Les groupes d'atomes liés à un carbone par un atome très électronégatif : -OH, -OR, -NH₂, -NHR, -NO₂, -NH₃, ...

➔ Les atomes ou groupes d'atomes INDUCTIFS DONNEURS (+I) :

Il existe également des groupes qui exercent des effets inductifs donneurs, cet effet est noté **+I**. Citons par exemple le cas très fréquent en chimie organométallique des liaisons **C-Métal**.



Les atomes ou groupes d'atomes inductifs donneurs couramment rencontrés sont les suivants :

- Les métaux : Mg, Li, Na, ... ;
- Les groupes chargés négativement : -O⁻, -COO⁻, ...
- Les groupes alkyles : -CH₃, -CH₂CH₃, ...

L'effet MESOMERE des électrons π

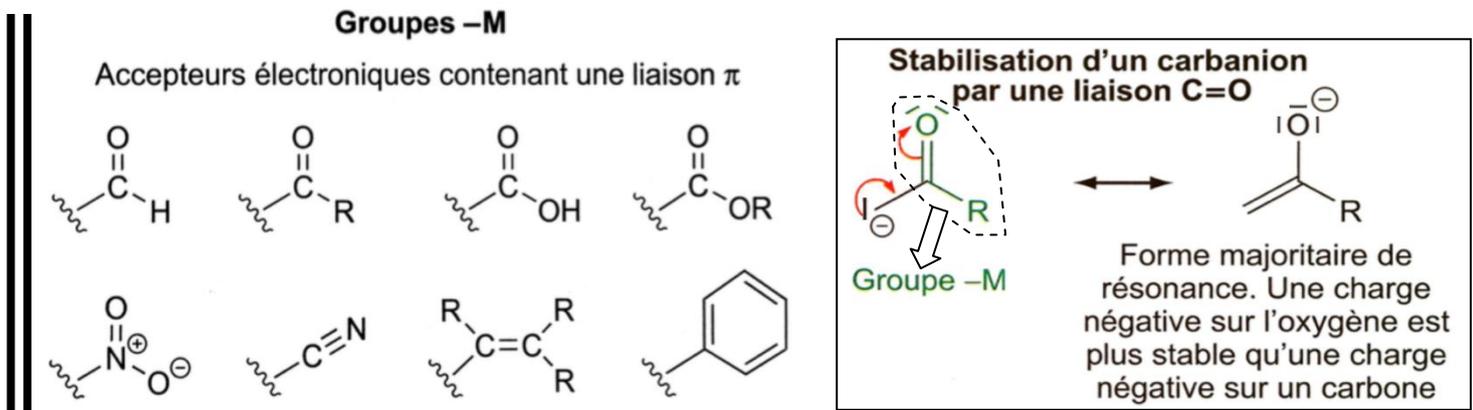
L'effet mésomère implique la **délocalisation des électrons le long des liaisons π** .
Cet effet n'implique donc pas le **déplacement des électrons** des liaisons simples σ mais seulement celui **des liaisons π et des doublets non liants**.

Comme cela a été vu dans le **cours de Chimie 02**, cette délocalisation ne peut avoir lieu que si certaines alternances sont observées dans la structure de la molécule étudiée :

- 1 Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Liaison multiple (π)
- 2 Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Doublet non liant (n)
- 3 Liaison multiple (π) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)
- 4 Doublet non liant (n) – Liaison simple (σ) – Lacune (v)

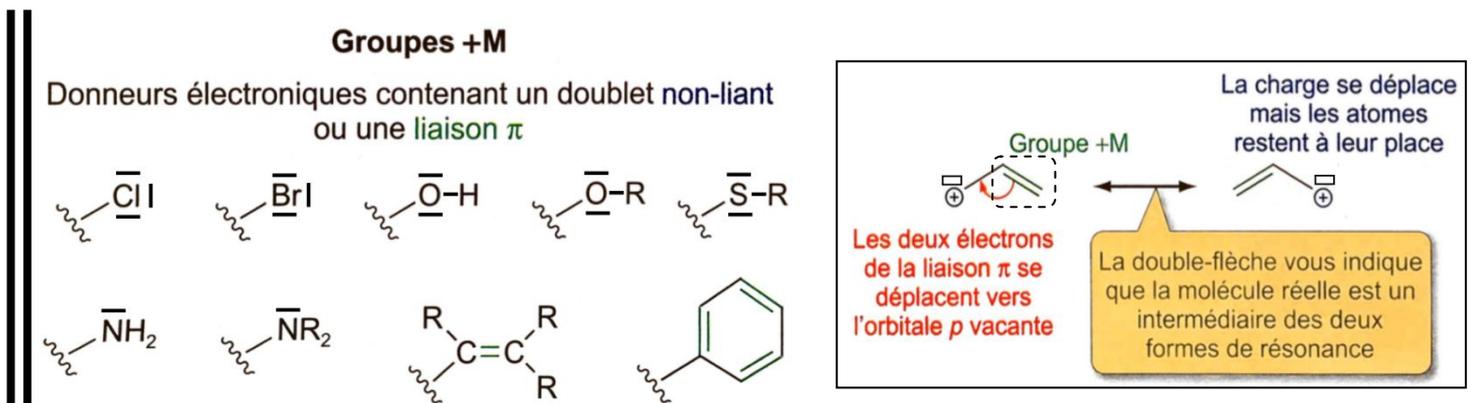
➔ Les atomes ou groupes d'atomes MESOMERES ATTRACTEURS (-M) :

Les groupes qui comportent une double ou triple liaison et qui se terminent (généralement) par un atome électro-négatif exercent un effet mésomère attracteur (noté - M) : en effet, ces groupes d'atomes peuvent accepter un doublet d'électrons, ce qui se traduit par l'écriture d'une ou de plusieurs formules mésomères.



➔ Les atomes ou groupes d'atomes MESOMERES DONNEURS (+M) :

Les groupes dont l'atome lié au carbone portent un ou plusieurs doublet(s) non liant(s) exercent un effet mésomère donneur (noté + M) : en effet, ces atomes ou groupes d'atomes peuvent donner un doublet d'électrons en direction du reste de la molécule, ce qui se traduit par l'écriture d'une ou de plusieurs formules mésomères.



Certains groupes ont **2 EFFETS CONCURRENTS** comme par exemple -OH et -Cl qui sont à la fois mésomères donneurs (+M) et inductifs attracteurs (-I). Dans ce cas, si l'effet mésomère peut s'exprimer, il sera prépondérant (mais il sera un peu atténué par l'effet inductif).