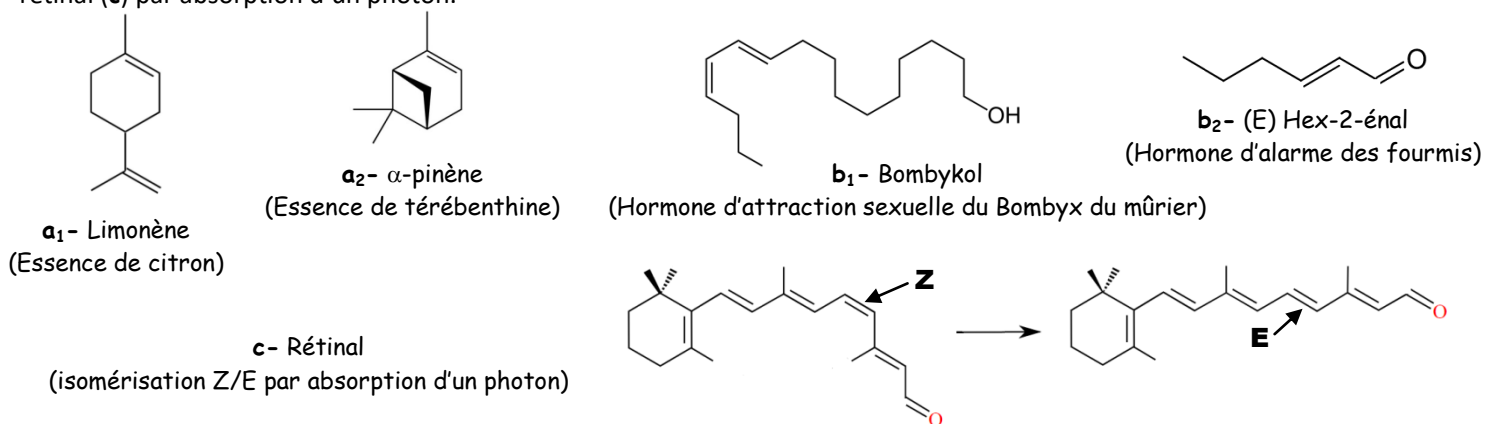


- Additions électrophiles sur une double liaison C=C -

Notions et contenus	Capacités exigibles
- Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrohalogénération par voie ionique) ou en alcool (hydratation), mécanisme, régiosélectivité. - Stabilisation d'un carbocation par effets électroniques.	- 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.

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 de certains végétaux, contiennent de nombreux terpènes (**a₁**, **a₂**) de formule brute $C_{10}H_{16}$. Un grand nombre de phéromones (**b₁**, **b₂**) 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.



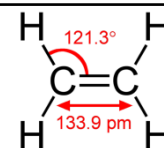
Du point de vue du chimiste, la double liaison C=C présente un intérêt particulier du fait de sa **réactivité grande et variée** qui permettra par exemple de **fonctionnaliser les molécules organiques** (disparition de la double liaison C=C au profit de l'apparition d'un groupe fonctionnel).

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- Structure et réactivité de la double liaison C=C

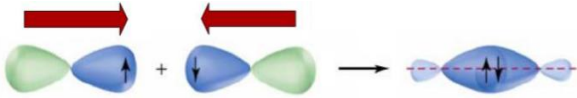
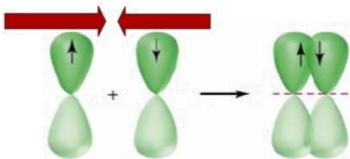
1) Structure de la double liaison C=C (Rappels)

☛ Géométrie VSEPR autour de chaque carbone :



☛ Longueur de la liaison C=C :

☛ Energie de la liaison C=C :

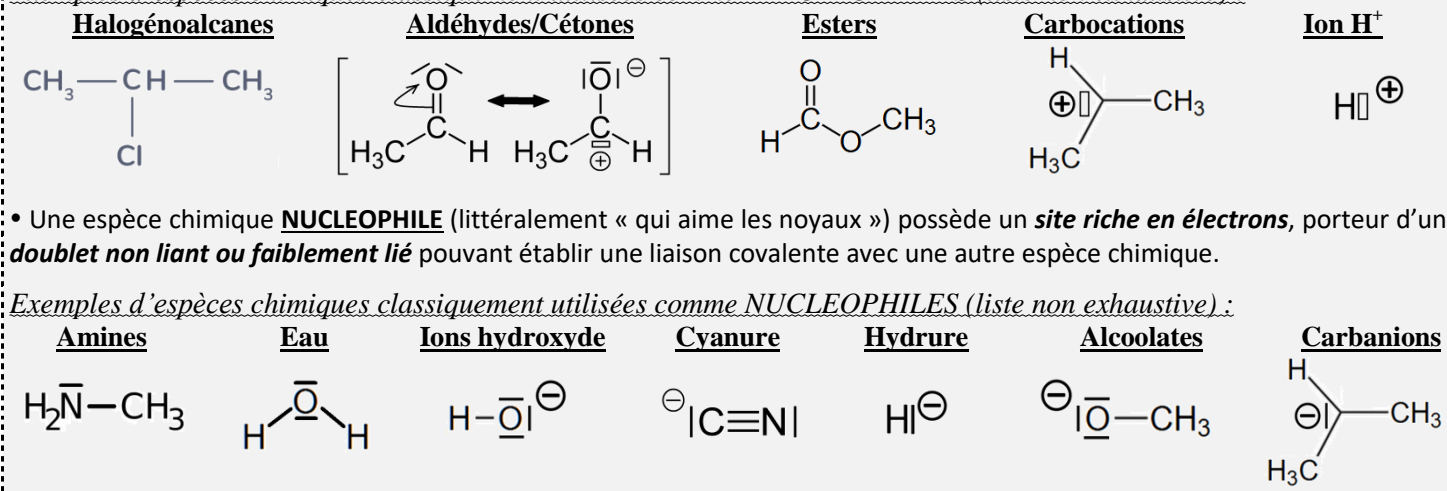
Recouvrement des OA de valence des deux atomes de carbone		
Type de liaison		
Energie		

2) Réactivité de la double liaison C=C

Le vocabulaire de chimie organique

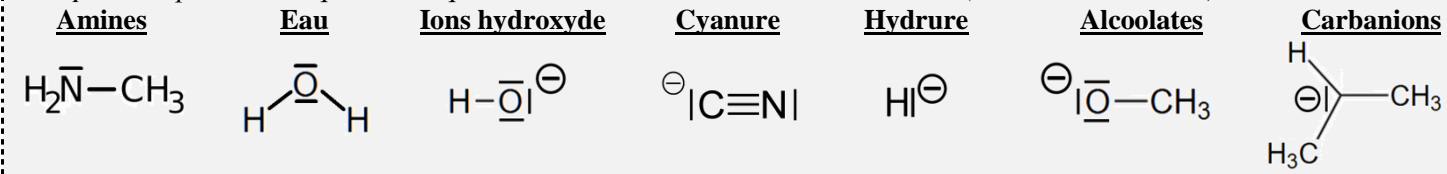
- Une espèce chimique **ELECTROPHILE** (littéralement « qui aime les électrons ») possède un **site déficient en électrons** pouvant recevoir un doublet d'électrons de la part d'une autre espèce chimique qui se lie à elle.

Exemples d'espèces chimiques classiquement utilisées comme **ELECTROPHILES** (liste non exhaustive) :



- Une espèce chimique **NUCLEOPHILE** (littéralement « qui aime les noyaux ») possède un **site riche en électrons**, porteur d'un **doublet non liant ou faiblement lié** pouvant établir une liaison covalente avec une autre espèce chimique.

Exemples d'espèces chimiques classiquement utilisées comme **NUCLEOPHILES** (liste non exhaustive) :



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

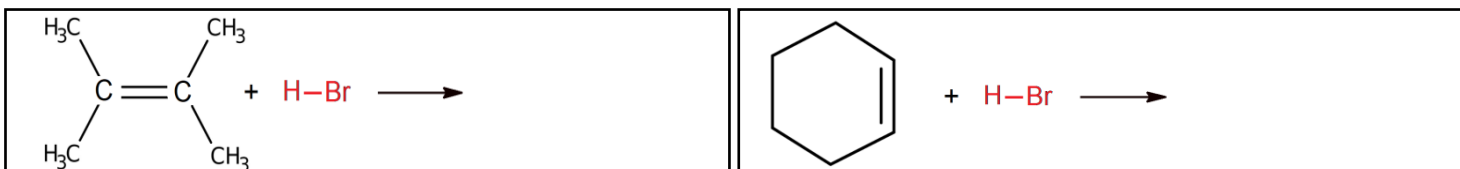
1) Bilan de la réaction

Sans chauffage et en milieu polaire, 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.



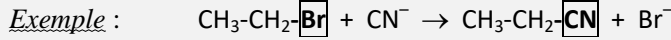
➤ **Application 2** : Justifier le terme « Addition Electrophile (A_E) » employé pour qualifier cette réaction.

• Réaction d'**ADDITION** :

• Réaction d'addition **ELECTROPHILE** :

Les différentes catégories de réaction en chimie organique

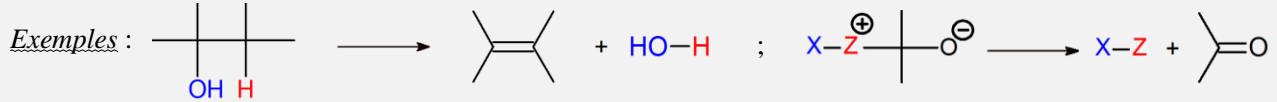
➤ **Réaction de SUBSTITUTION** : Une molécule organique subit une réaction de substitution si *l'un de ses atomes ou groupe d'atomes est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes*.



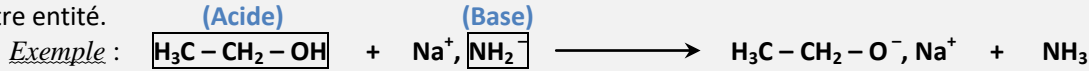
➤ **Réaction d'ADDITION** : Une molécule organique subit une réaction d'addition si elle *gagne des atomes sans en perdre*, ce qui se caractérise toujours par la **disparition d'une insaturation** (liaison multiple ou cycle).



➤ **Réaction d'ELIMINATION** : Une molécule organique subit une réaction d'élimination si elle *perd des atomes sans en gagner*, ce qui se caractérise toujours par l'**apparition d'une insaturation** et par l'**élimination d'une « petite molécule »**.



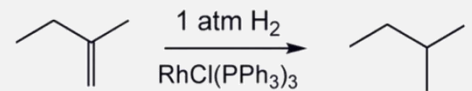
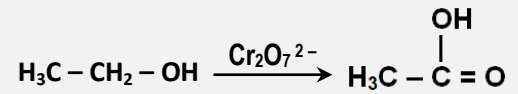
➤ **Réaction ACIDO-BASIQUE** : Une molécule organique subit une réaction acido-basique si *elle échange des protons H⁺* avec une autre entité.



➤ **Réaction d'OXYDO-REDUCTION** : Une molécule organique subit une réaction d'oxydo-réduction si *elle échange des électrons avec une autre* entité qui peut être :

un oxydant (MnO_4^- , CrO_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ...) : la molécule organique subit alors une **OXYDATION**, ce qui se caractérise par une **augmentation du nombre de doublets liants C-O et/ou une diminution du nombre de liaisons C-H**.

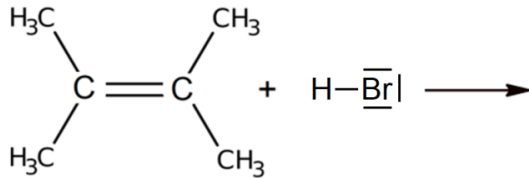
un réducteur (H_2 , Na , LiAlH_4 , NaBH_4 , ...) : la molécule organique subit alors une **REDUCTION**, ce qui se caractérise par une **diminution du nombre de doublets liants C-O et/ou une augmentation du nombre de liaisons C-H**.



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

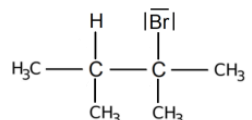
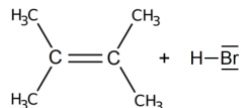
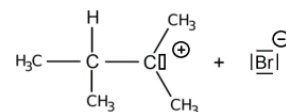


♦ **2^{ème} étape** : Attaque du carbocation par l'ion halogénure

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

↑ E_p

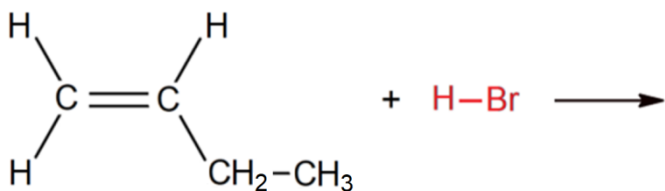
-
-
-



→ 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 but-1-ène ...



☛ Définition :

☛ Application :

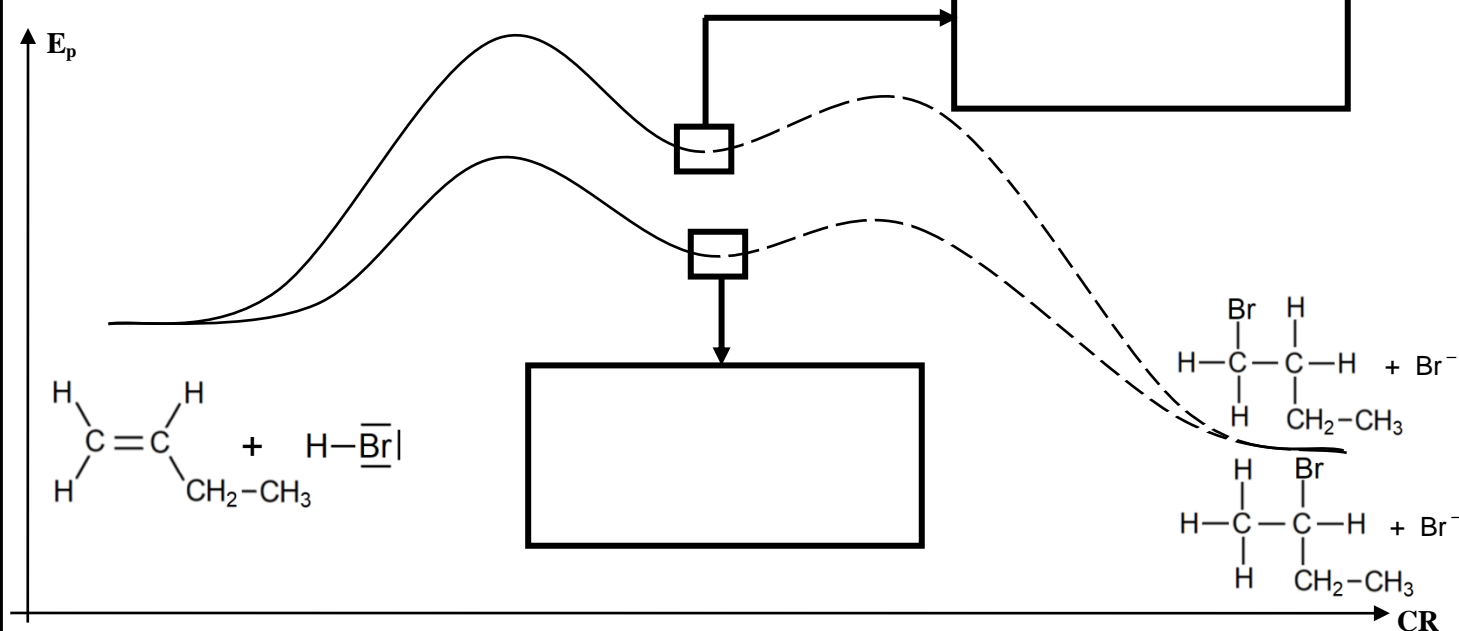
Explication : Pour un composé éthylénique dissymétrique, différents carbocations peuvent se former lors de la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel (étape cinétiquement déterminante). Or, **tous les carbocations ne sont pas équivalents énergétiquement parlant**. On distinguera les carbocations :

- # **PRIMAIRES** : le carbone portant la lacune est lié à 0 ou à 1 atome de carbone ;
- # **SECONDAIRES** : le carbone portant la lacune est lié à 2 atomes de carbone ;
- # **TERTIAIRES** : le carbone portant la lacune est lié à 3 atomes de carbone ;

1- Le tableau ci-contre fournit les énergies relatives de différents carbocations en phase gazeuse : les classer du plus stable au moins stable et proposer une explication à cette différence de stabilité.

346 kJ.mol ⁻¹	188 kJ.mol ⁻¹	73 kJ.mol ⁻¹	0 kJ.mol ⁻¹

2- Ecrire la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel pour l'hydrohalogénéation du but-1-ène, puis justifier la formation préférentielle d'un des deux produits.



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



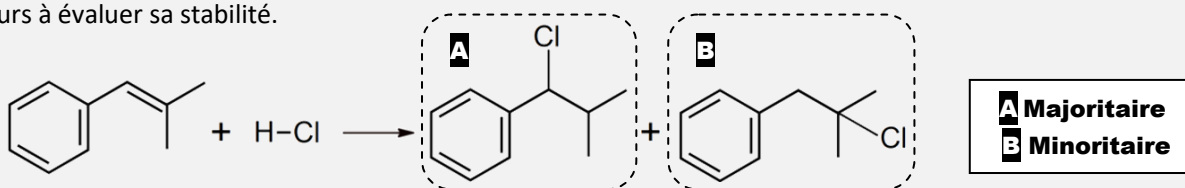
S'il n'y a que des groupes « alkyles » à proximité de la lacune, il suffira de raisonner sur la classe des carbocations obtenus pour évaluer leur stabilité. Mais s'il y a des atomes ou des groupes d'atomes particuliers à proximité de la lacune, il faudra tenir compte des éventuels effets électroniques de ces groupes sur la lacune ... (voir paragraphe ci-dessous).

Pour en savoir plus : Effets électroniques des substituants à proximité de la lacune

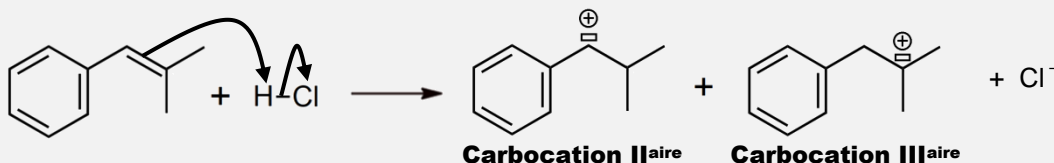
(les informations de ce paragraphe font référence à la **fiche EFFETS ELECTRONIQUES** située à la fin de ce chapitre, qu'il convient de lire avant de procéder à la lecture de ce qui suit)

Dans ce paragraphe, nous allons voir au travers de différents exemples que raisonner sur la classe d'un carbocation ne suffit pas toujours à évaluer sa stabilité.

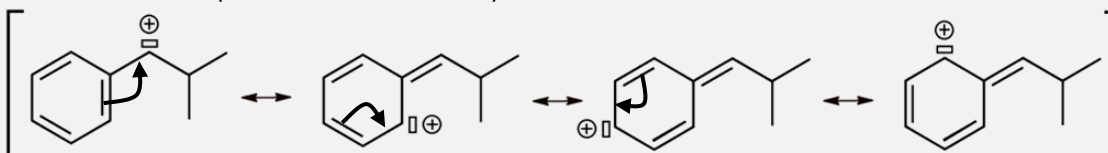
→ **Exemple 1 :**
EFFET
MESOMERE



Pour justifier les proportions des produits obtenus, il faut écrire la structure des deux carbocations qui peuvent se former à l'issue de la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel d'hydrohalogénération :

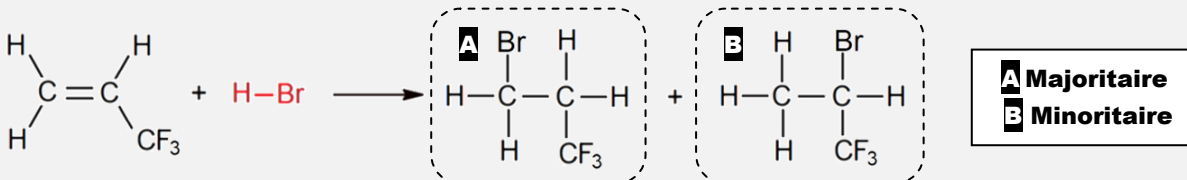


Ici, **le carbocation II^{aire} est plus stable que le carbocation III^{aire}**. En effet, le groupe phényl (cycle à 6 atomes de carbone avec une liaison double sur deux) a un effet **MESOMERE DONNEUR**, ce qui stabilise très fortement la lacune électronique du carbocation II^{aire}. Pour s'en rendre compte, on peut écrire des formules mésomères associées au carbocation II^{aire} faisant intervenir l'enchaînement π - σ -v (voir cours de **Chimie 02**) :

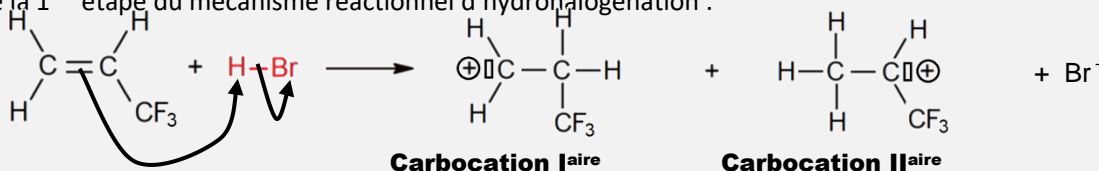


Le carbocation II^{aire} étant très fortement stabilisé par cet effet MESOMERE DONNEUR du groupe phényl, il sera bien plus stable que le carbocation III^{aire} pour lequel on ne peut pas écrire de formules mésomères équivalentes. D'après la règle de Markovnikov, le carbocation II^{aire} sera donc obtenu majoritairement et son attaque par l'ion chlorure Cl⁻ lors du 2^{ème} acte élémentaire conduira à la formation du produit **A** majoritaire.

→ **Exemple 2 :**
EFFET
INDUCTIF



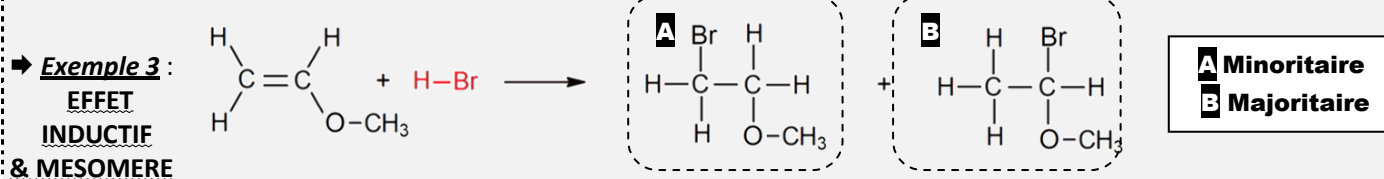
Pour justifier les proportions des produits obtenus, il faut écrire la structure des deux carbocations qui peuvent se former à l'issue de la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel d'hydrohalogénération :



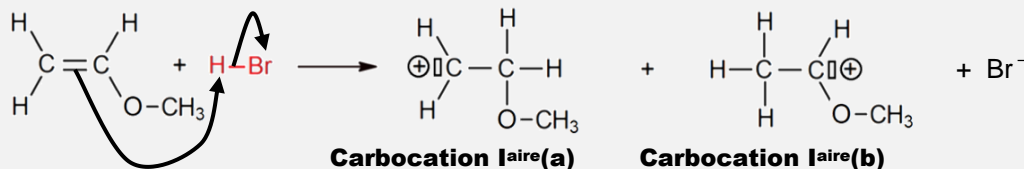
On note ici la présence du groupe CF₃ qui contient 3 atomes de fluor extrêmement électronégatifs : ce groupe a alors un effet dit **INDUCTIF DONNEUR**, c'est-à-dire qu'il a *tendance à attirer vers à lui les électrons situés dans son environnement*. Et cela n'est pas du tout favorable pour la lacune électronique du carbocation qui est déjà un site déficitaire en électrons !

Mais dans le carbocation I^{aire}, la lacune est située plus loin du groupe CF₃ que dans la carboacation II^{aire} ; ainsi, **le carbocation I^{aire} est moins déstabilisé (donc plus stable) que le carbocation II^{aire}** par la présence de ce groupe.

D'après la règle de Markovnikov, le carbocation I^{aire} sera donc obtenu majoritairement et son attaque par l'ion bromure Br⁻ lors du 2^{ème} acte élémentaire conduira à la formation du produit **A** majoritaire.



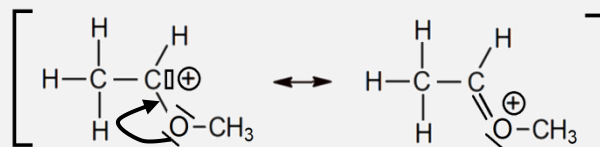
Pour justifier les proportions des produits obtenus, il faut écrire la structure des deux carbocations qui peuvent se former à l'issue de la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel d'hydrohalogénéation :



Or, le groupe O-CH₃ a deux effets antagonistes :

un effet **INDUCTIF ATTRACTEUR** (à cause de l'atome d'oxygène très électronégatif) qui peut s'exercer pour les deux carbocations : cet effet inductif attracteur est déstabilisant pour les deux carbocations, mais un peu plus pour le carbocation (b) où la lacune est la plus proche de O-CH₃.

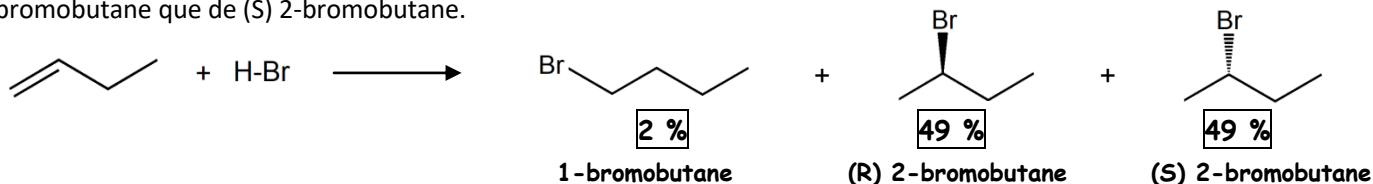
un effet **MESOMERE DONNEUR** (grâce aux doublets non liants de l'oxygène) qui ne peut s'exercer que sur le carbocation (b) car on y observe un enchaînement n-σ-v ; on peut donc écrire des formules mésomères qui sont un gage de stabilité pour ce carbocation.



Or, **quand un groupe a des effets inductifs et mésomères antagonistes, c'est l'effet mésomère qui l'emporte** ; ici, c'est donc le carbocation (b) qui est le plus stable. D'après la règle de Markovnikov, il sera obtenu majoritairement et son attaque par l'ion chlorure Br⁻ lors du 2^{ème} acte élémentaire conduira à la formation du produit **B** majoritaire.

4) **Stéréosélectivité de la réaction**

On a montré précédemment que l'hydrobromation du but-1-ène conduisait majoritairement à la formation du 2-bromobutane. Or, celui-ci présente un carbone asymétrique et on constate expérimentalement qu'il se forme autant de (R) 2-bromobutane que de (S) 2-bromobutane.



☛ **Définition :**

☛ **Application à l'hydrohalogénéation d'un dérivé éthylénique :**

Explication : On justifie qu'il se forme la même quantité des deux stéréoisomères de configuration du 2-bromobutane en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel.

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

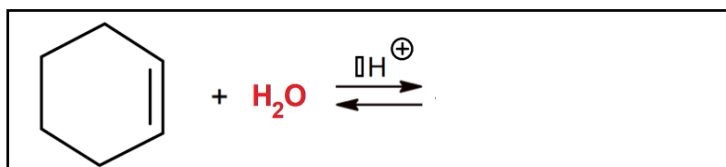
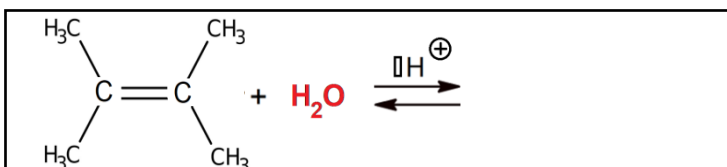
1) Bilan de la réaction

En présence d'un catalyseur acide et sans chauffage, 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 diluée ; H_2SO_4 étant un acide fort, il est présent dans l'eau sous la forme $\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$.
- ♦ On n'utilise pas le chlorure d'hydrogène HCl ou le bromure d'hydrogène HBr qui sont pourtant des acides forts, cela pour éviter la réaction d'hydrohalogénéation étudiée dans le paragraphe II-.

➤ **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.

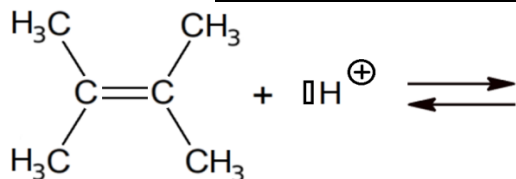


2) Mécanisme réactionnel

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**

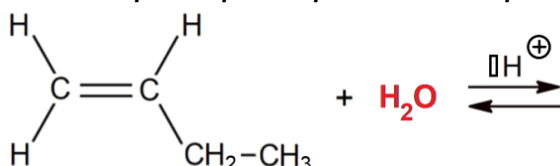


♦ **2^{ème} étape : Attaque du carbocation par la molécule d'eau**

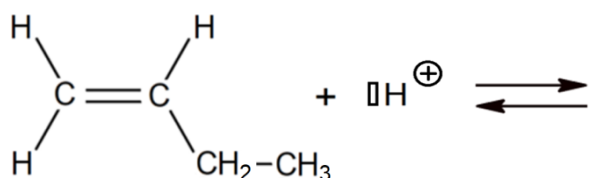
♦ **3^{ème} étape : Déprotonation de l'ion alkyloxonium**

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 but-1-ène ...



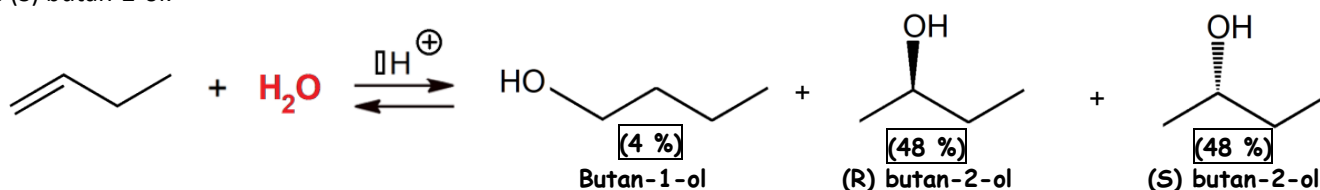
Explication : On justifie qu'il se forme plus de butan-2-ol que de butan-1-ol en raisonnant sur la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel.



☛ Conclusion :

4) Stéréosélectivité de la réaction

On a montré précédemment que l'hydratation du but-1-ène conduisait majoritairement à la formation du butan-2-ol. Or, celui-ci présente un carbone asymétrique et on constate expérimentalement qu'il s'est formé autant de (R) butan-2-ol que de (S) butan-2-ol.



Explication : On justifie qu'il se forme la même quantité des deux stéréoisomères de configuration du butan-2-ol en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel.

☛ 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.

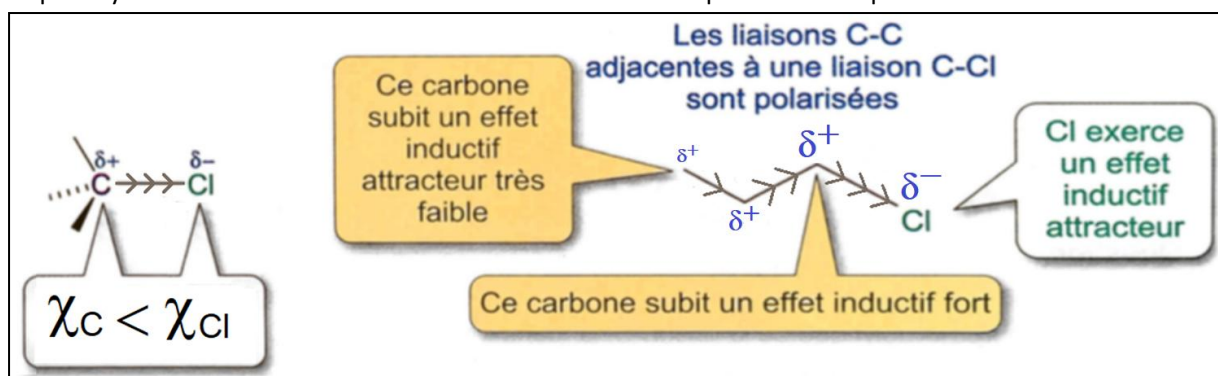
On distingue **deux types d'effets électroniques** décrits ci-dessous.

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.



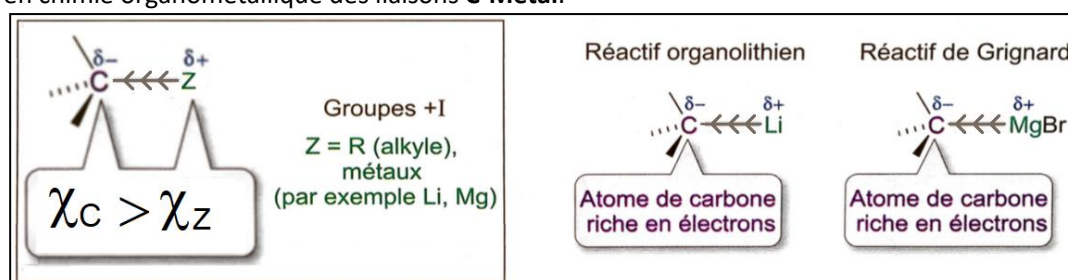
On peut noter que cet effet se transmet de liaison en liaison mais il s'estompe lorsque l'on s'éloigne de plus en plus de l'hétéroatome. Au bout de deux liaisons C-C, l'effet attracteur de Cl n'est quasiment plus perceptible. Nous dirons que **Cl attirant à lui les électrons exerce un effet inductif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

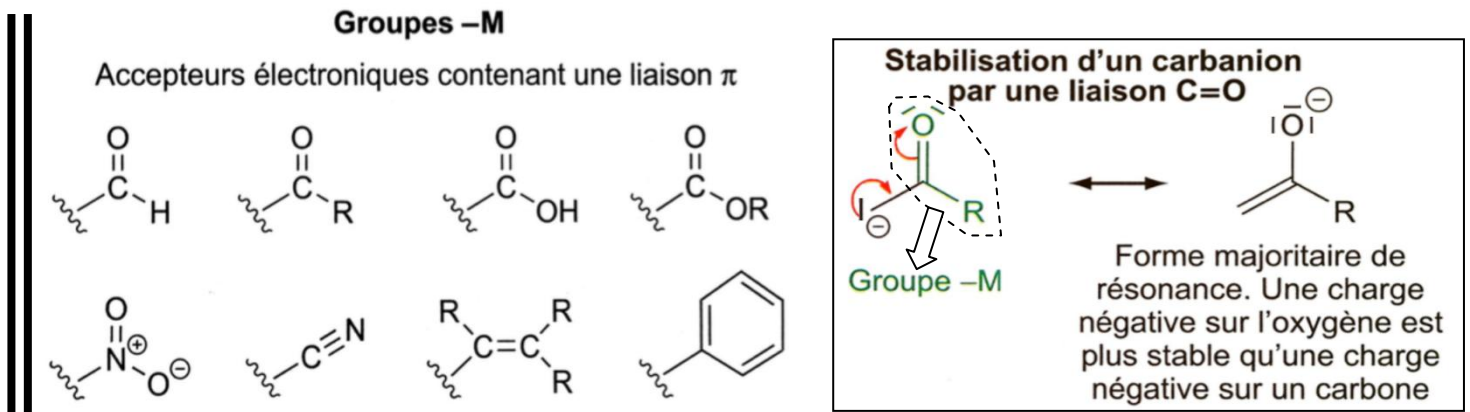
L'effet mésomère implique la **délocalisation des électrons le long des liaisons π** .
Cet effet n'implique donc pas le **déplacement des électrons** des liaisons simples σ mais seulement celui **des liaisons π et des doublets non liants**.

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)

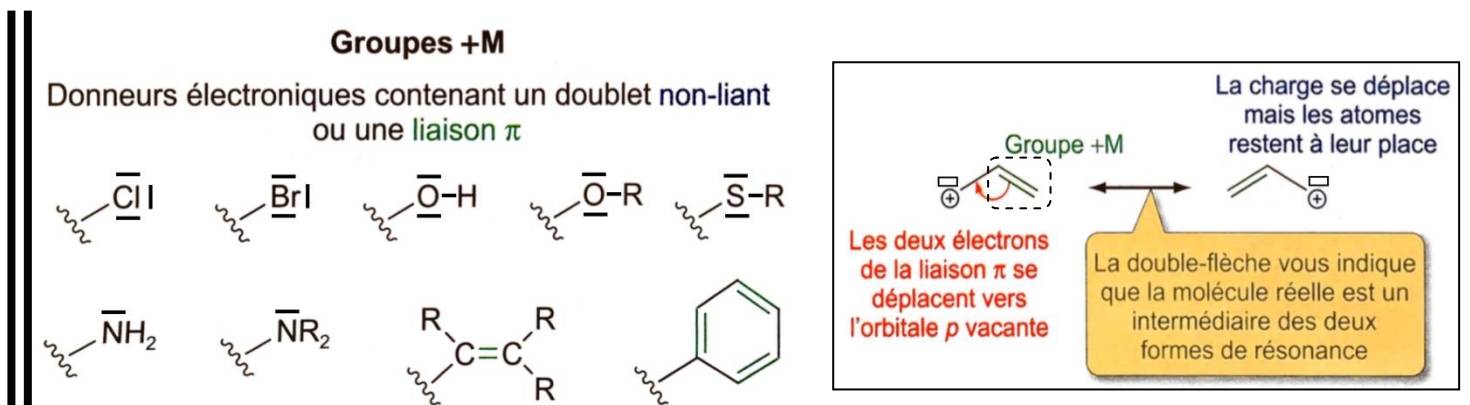
➔ Les atomes ou groupes d'atomes MESOMERES ATTRACTEURS (-M) :

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).