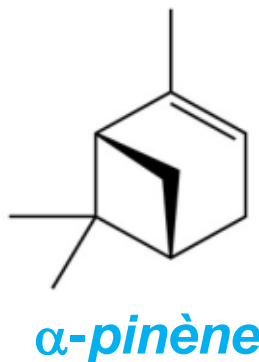
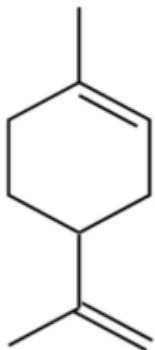


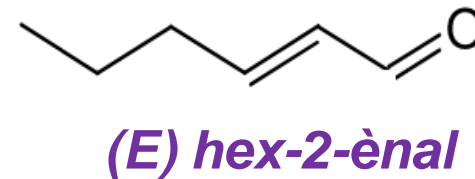
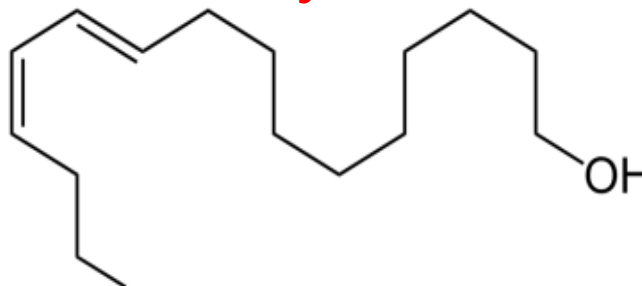
- Additions électrophiles sur une double liaison C=C -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<ul style="list-style-type: none"> - Conversion d'un dérivé éthylénique en halogénoalcane (hydrohalogénéation 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'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.
<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.

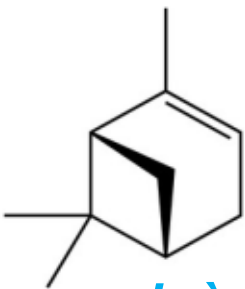
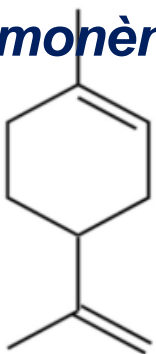
Limonène



Bombykol

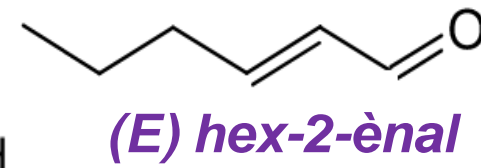
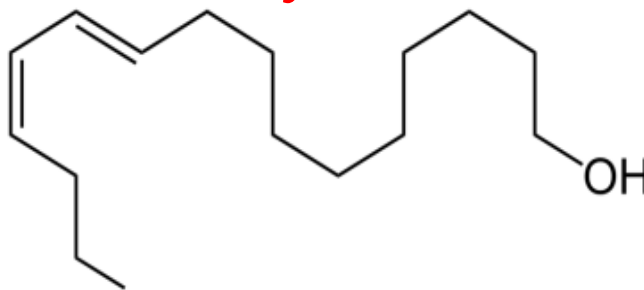


Limonène

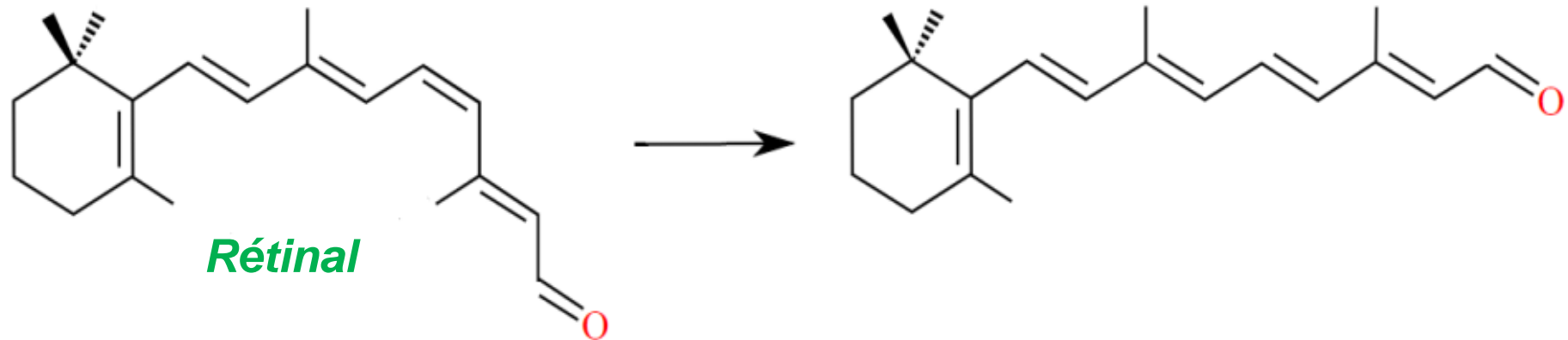


α -pinène

Bombykol



(E) hex-2-èneal



Rétinal

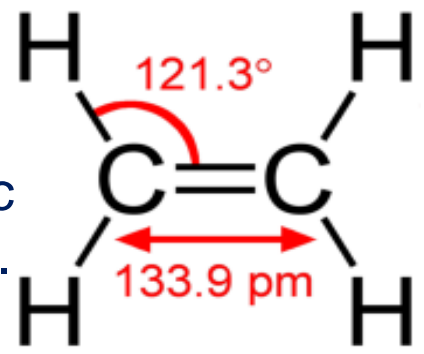
I- Structure de la double liaison C=C et réactivité

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

☛ Géométrie VSEPR autour de chaque carbone :

Les carbones éthyléniques ont une géométrie VSEPR de type **AX₃E₀** : d'où un environnement **triangulaire plan** avec des **angles de liaison** autour du carbone proches de **120°**.

➔ 6 atomes dans le même plan

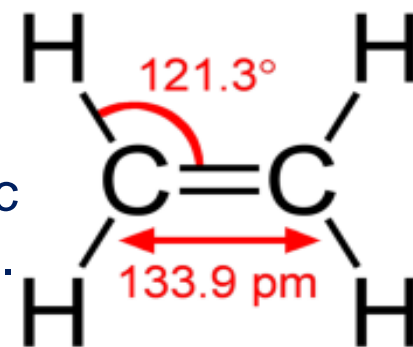


1) Structure de la double liaison C=C (Rappels)

☛ Géométrie VSEPR autour de chaque carbone :

Les carbones éthyléniques ont une géométrie VSEPR de type AX_3E_0 : d'où un environnement **triangulaire plan** avec des **angles de liaison** autour du carbone proches de **120°** .

➔ **6 atomes dans le même plan**

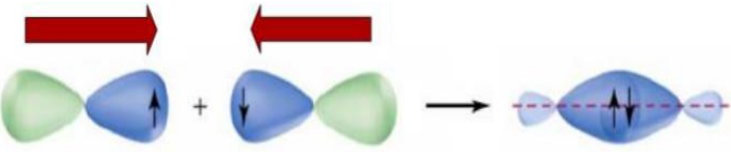
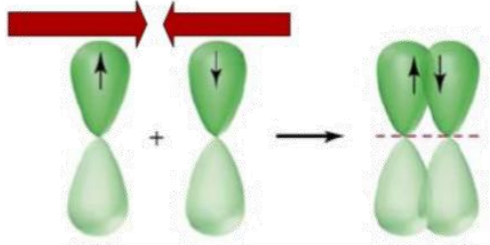


☛ Longueur de la liaison C=C : Elle est **plus courte qu'une liaison simple C-C**

☛ Energie de la liaison C=C : **Energie(C-C) < Energie(C=C) < 2 Energie(C-C)**

Une liaison double **C=C** est constituée de **deux types de liaison ...**

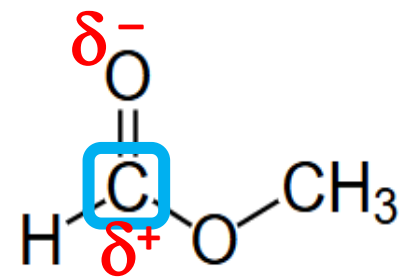
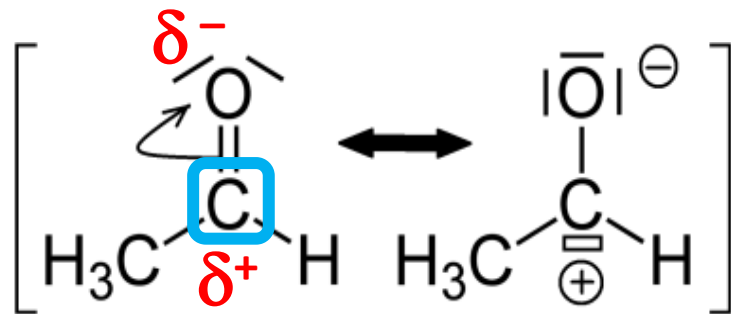
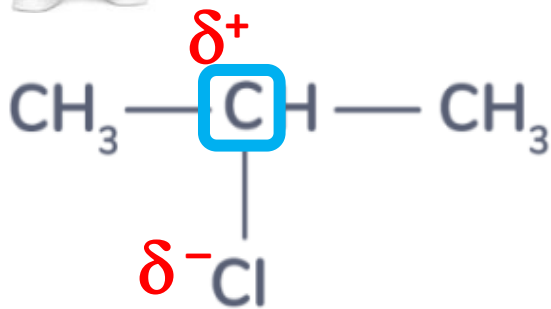
Recouvrement des OA de valence	<p>Recouvrement AXIAL</p>	<p>Recouvrement LATERAL</p>
Type de liaison	Liaison σ	Liaison π
Energie de la liaison	Forte car le recouvrement AXIAL est important	Faible car le recouvrement LATERAL est peu important

Recouvrement^{nt} des OA de valence	<p style="text-align: center;">Recouvrement AXIAL</p> 	<p style="text-align: center;">Recouvrement LATERAL</p> 
Type de liaison	<p style="text-align: center;">Liaison σ</p>	<p style="text-align: center;">Liaison π</p>
Energie de la liaison	<p style="text-align: center;">Forte car le recouvrement AXIAL est important</p>	<p style="text-align: center;">Faible car le recouvrement LATERAL est peu important</p>

2) Réactivité de la double liaison C=C

Espèce chimique **ELECTROPHILE**

- Présence d'un site déficient en e⁻
- Peut se lier à une autre espèce chimique qui lui donne un doublet d'e⁻



Espèce chimique **NUCLEOPHILE**

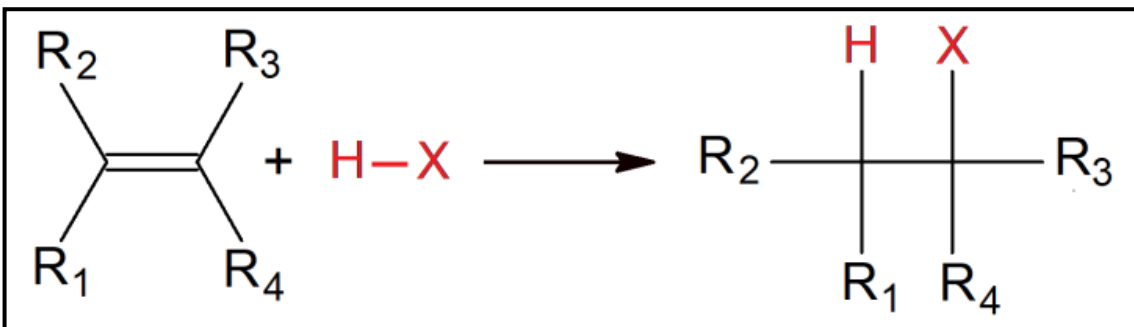
- Présence d'un site riche en e⁻
- Porteur d'un doublet non liant ou faiblement lié pour se lier à une autre espèce chimique



Du fait de sa **forte densité électronique** (4 électrons) et de la **faiblesse de sa liaison π** , la double liaison **C=C** est un **site NUCLEOPHILE**.

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

1) Bilan de la réaction

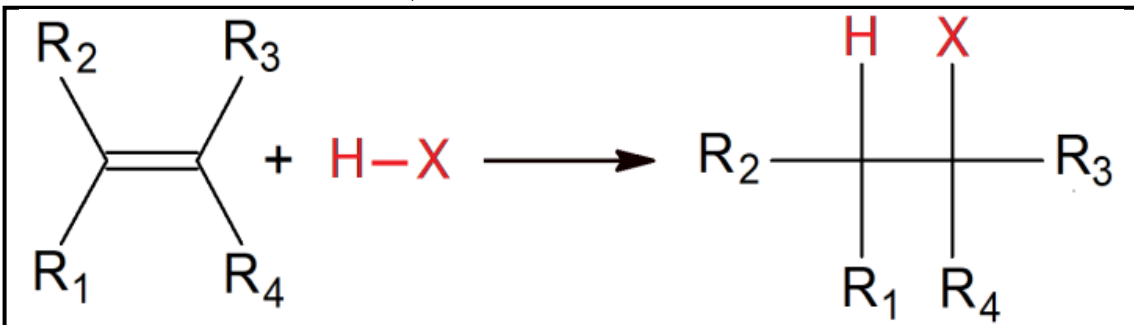


Il faut savoir définir une réaction d'**ADDITION**.

Pas ou peu de chauffage / Milieu polaire

II- HYDROHALOGENATION :

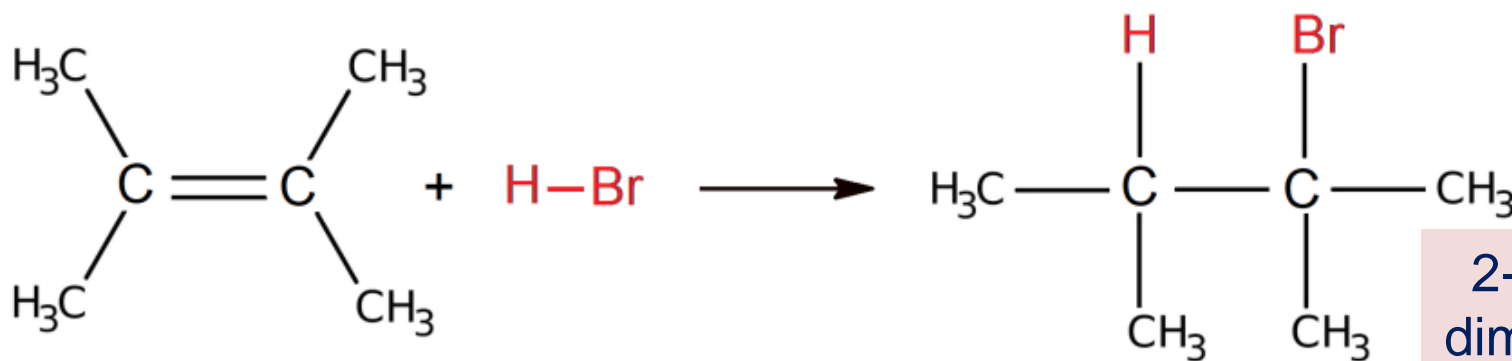
1) Bilan de la réaction



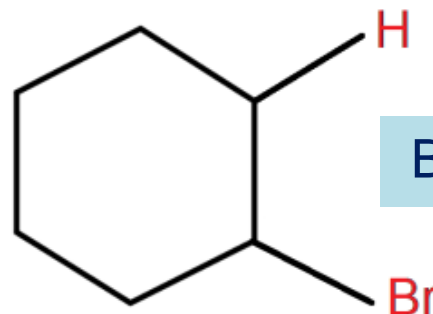
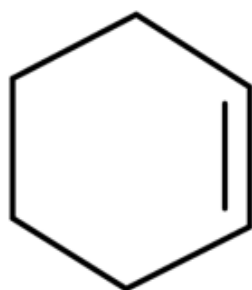
Il faut savoir définir une réaction d'ADDITION.

Pas ou peu de chauffage / Milieu polaire

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.

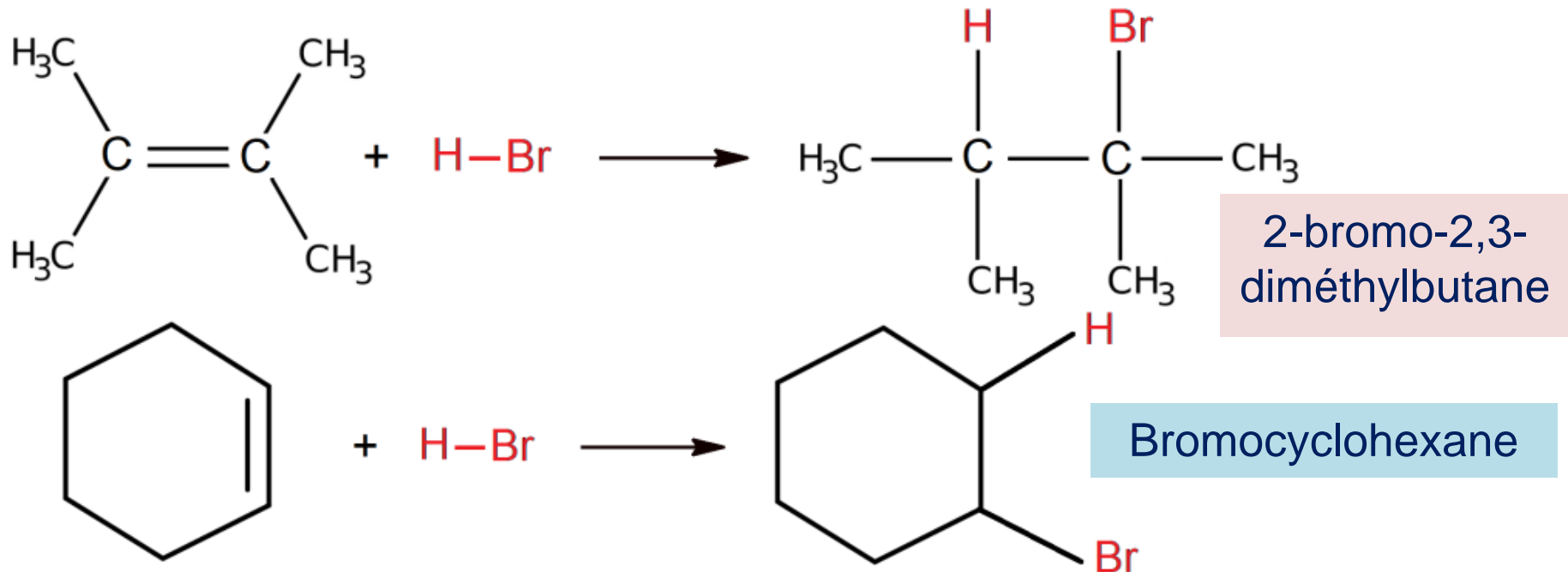


2-bromo-2,3-diméthylbutane



Bromocyclohexane

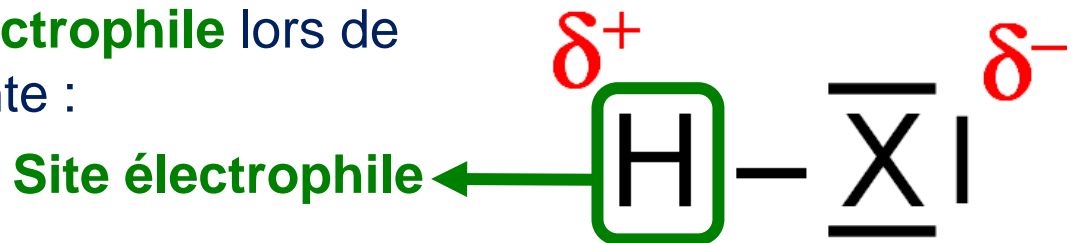
🔗 Application 1 : Dessiner puis nommer le composé obtenu par action du bromure d'hydrogène sur le 2,3-diméthylbut-2-ène puis sur le cyclohexène.



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

- Réaction d'**ADDITION** : le substrat (= la molécule organique qui subit) **gagne les atomes H et Br sans perdre d'atomes**.

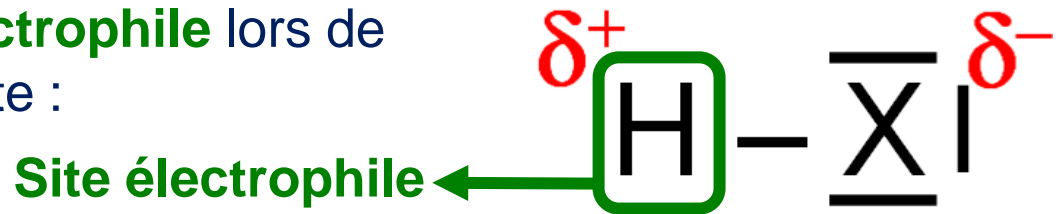
- Réaction d'addition **ELECTROPHILE** : le réactif qu'on a ajouté au composé éthylénique réagit par un **site électrophile** lors de l'étape cinétiquement déterminante :



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

- Réaction d'**ADDITION** car les molécules organiques ont **gagné les atomes H** et **Br sans perdre d'atomes**.

- Réaction d'addition **ELECTROPHILE** : le réactif qu'on a ajouté au composé éthylénique réagit par un **site électrophile** lors de l'étape cinétiquement déterminante :

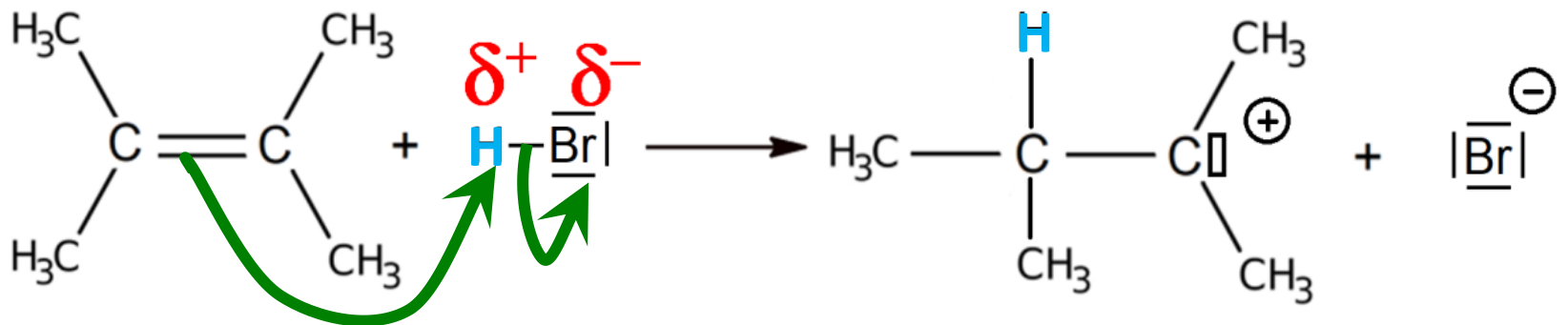


Autres types de réactions en chimie organique :

Substitution ; Elimination ; Oxydo-réduction ; Acide-Base

2) Mécanisme réactionnel

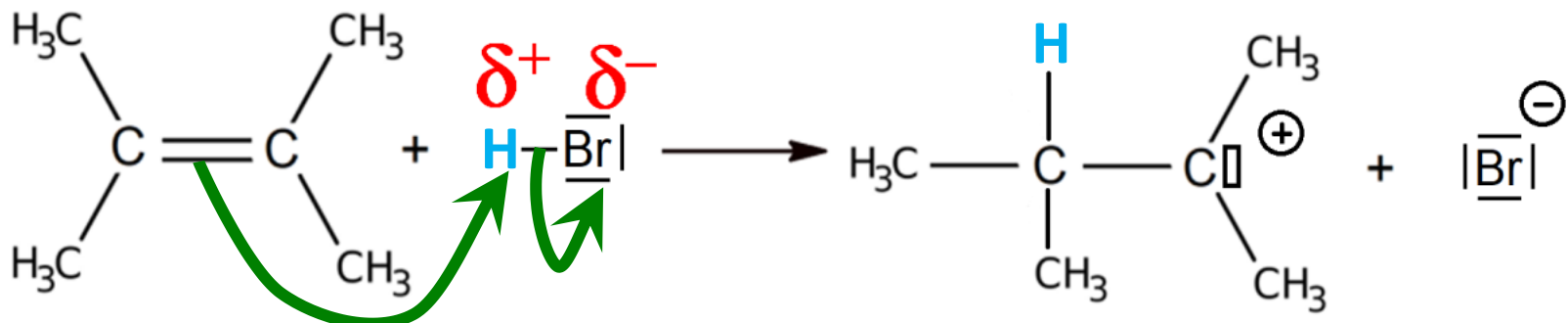
1^{ère} étape : **Attaque du H de l'halogénure d'hydrogène** par l'alcène



Cette étape forme un **carbocation** (IR plan avec lacune électronique sur l'atome de carbone = espèce **INSTABLE**)

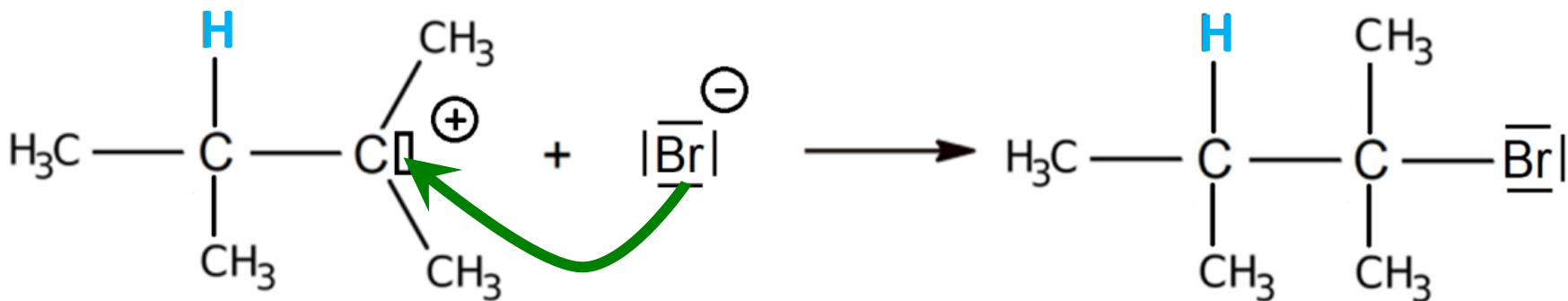
2) Mécanisme réactionnel

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



Cette étape forme un **carbocation** (IR plan avec lacune électronique sur l'atome de carbone = espèce **INSTABLE**)

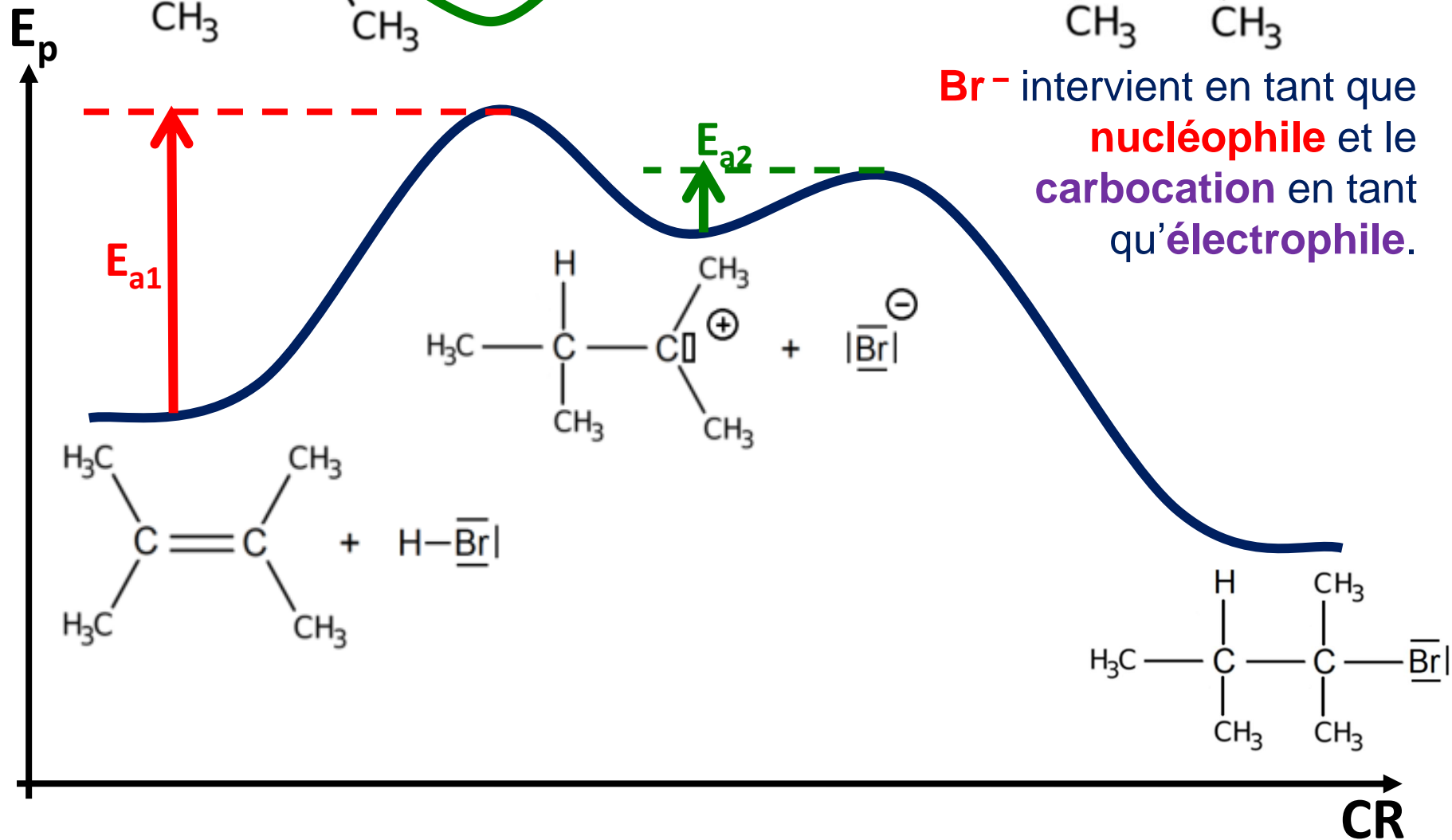
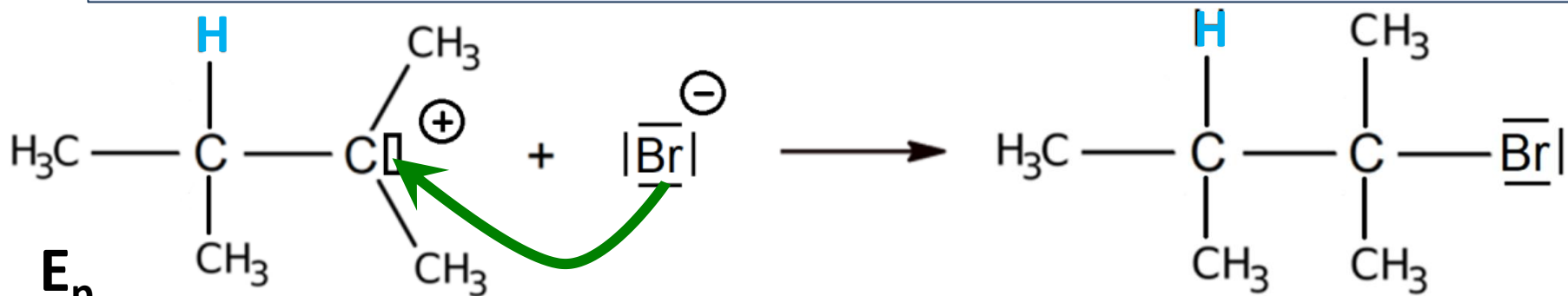
2^{ème} étape : **Attaque du carbocation** par l'ion halogénure

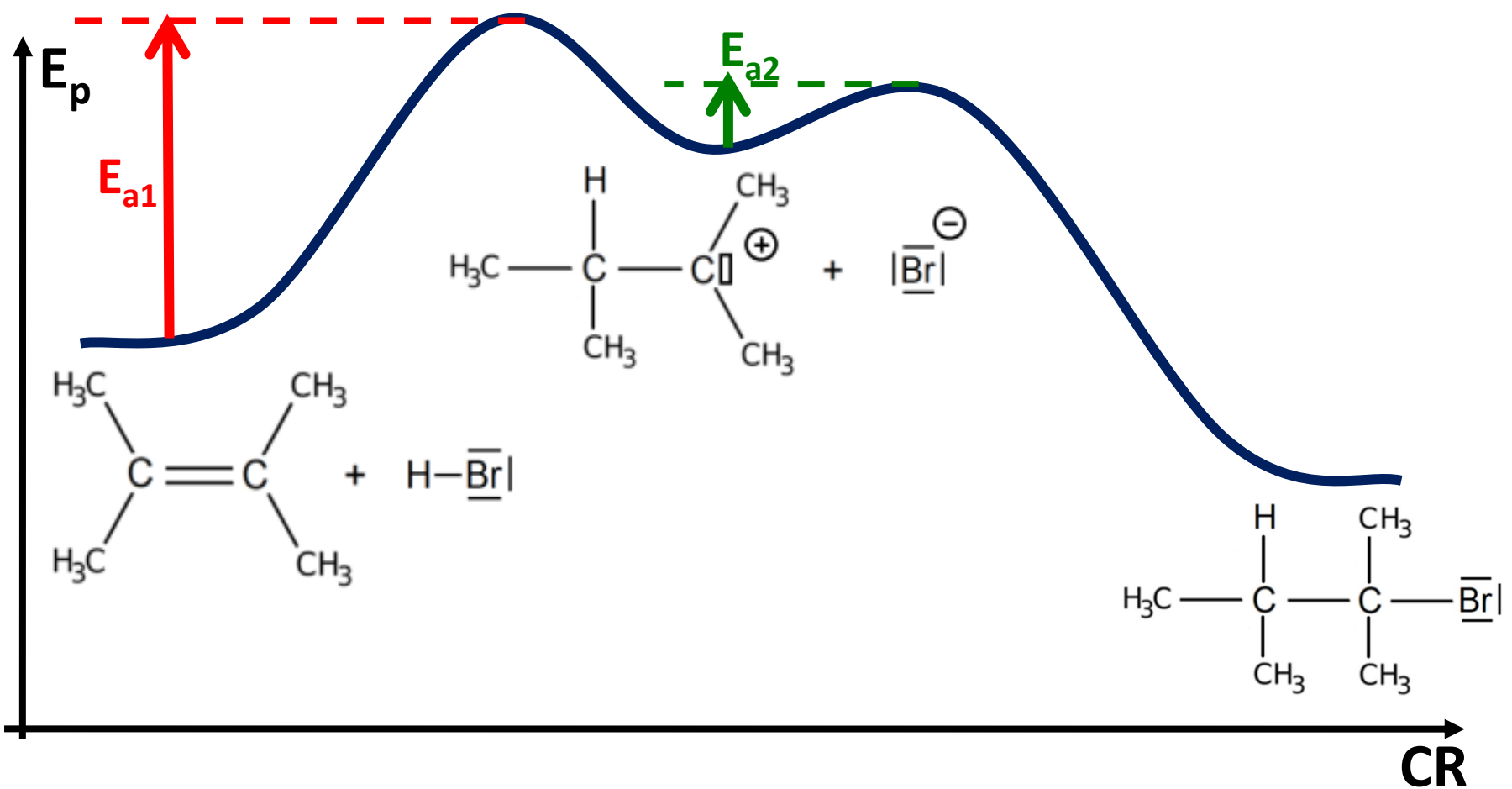


Br⁻ intervient en tant que **nucléophile** et le **carbocation** en tant qu'**électrophile**.

Quelle est l'allure du profil réactionnel ?

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





- Le 1^{er} acte élémentaire est **endothermique** et le 2nd est **exothermique** ;
- La réaction globale est **exothermique** ;
- **Le 1^{er} acte élémentaire constitue l'étape cinétiquement déterminante** ;
 donc la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de cet acte élémentaire :

$$v = v_1 = k_1 \times [Alcène] \times [HX]$$

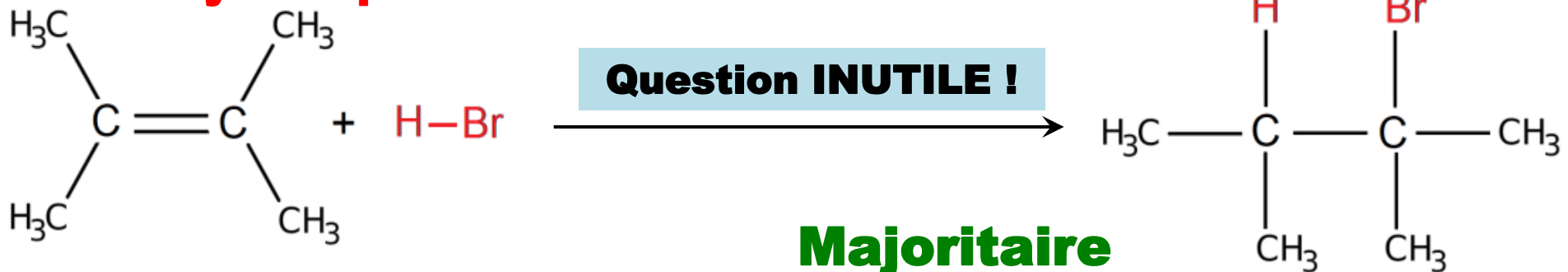
- Le 1^{er} acte élémentaire est **endothermique** et le 2nd est **exothermique** ;
- La réaction globale est **exothermique** ;
- **Le 1^{er} acte élémentaire constitue l'étape cinétiquement déterminante** ;
donc la vitesse de la réaction est égale à la vitesse de cet acte élémentaire :

$$v = v_1 = k_1 \times [\text{Alcène}] \times [\text{HX}]$$

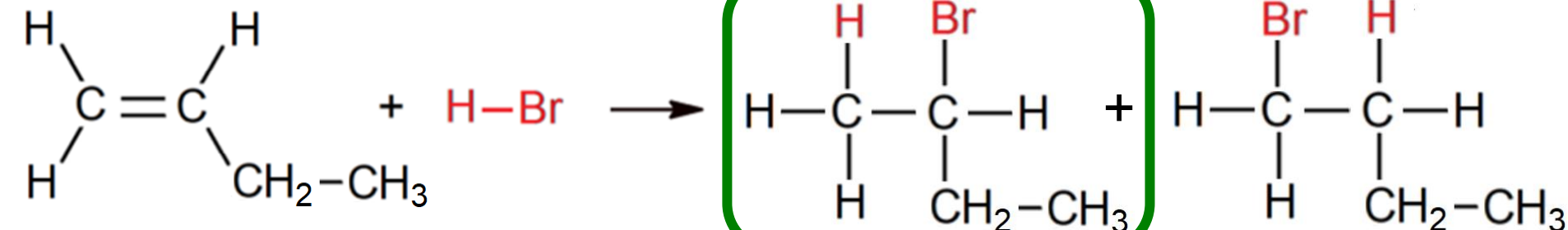
3) Régiosélectivité de la réaction

Où s'additionnent H et X sur des alcènes dissymétriques ?

Alcène symétrique



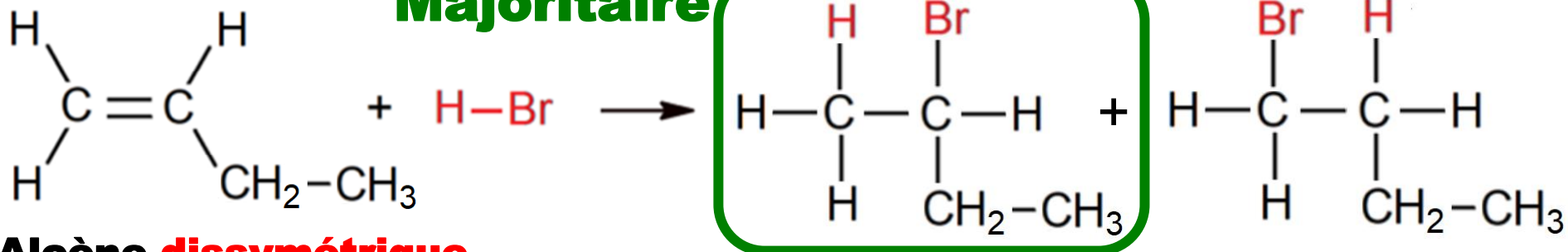
Majoritaire



Alcène dissymétrique

3) Régiosélectivité de la réaction

Majoritaire



Alcène dissymétrique

☛ **Définition** : Une réaction **REGIOSELECTIVE** est une *réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs ISOMERES DE POSITION* mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

☛ **Application** : L'hydrohalogénéation sur un dérivé éthylénique dissymétrique est régiosélective

Explication : Différentes classes de carbocations ...

<p>Structure of a primary carbocation: a central carbon atom with a positive charge and an empty p-orbital, bonded to two hydrogen atoms and one hydrogen atom.</p>	<p>Structure of a primary carbocation: a central carbon atom with a positive charge and an empty p-orbital, bonded to one hydrogen atom, one hydrogen atom, and one methyl group (H₃C).</p>	<p>Structure of a secondary carbocation: a central carbon atom with a positive charge and an empty p-orbital, bonded to one hydrogen atom, one methyl group (H₃C), and one methyl group (-CH₃).</p>	<p>Structure of a tertiary carbocation: a central carbon atom with a positive charge and an empty p-orbital, bonded to one hydrogen atom, one methyl group (H₃C), and two methyl groups (H₃C).</p>
346 kJ.mol ⁻¹	188 kJ.mol ⁻¹	73 kJ.mol ⁻¹	0 kJ.mol ⁻¹

☛ **Définition** : Une réaction **REGIOSELECTIVE** est une *réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs ISOMERES DE POSITION* mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

☛ **Application** : L'hydrohalogénéation sur un dérivé éthylénique dissymétrique **est régiosélective**

Explication :

Différentes classes de carbocations ...

1-

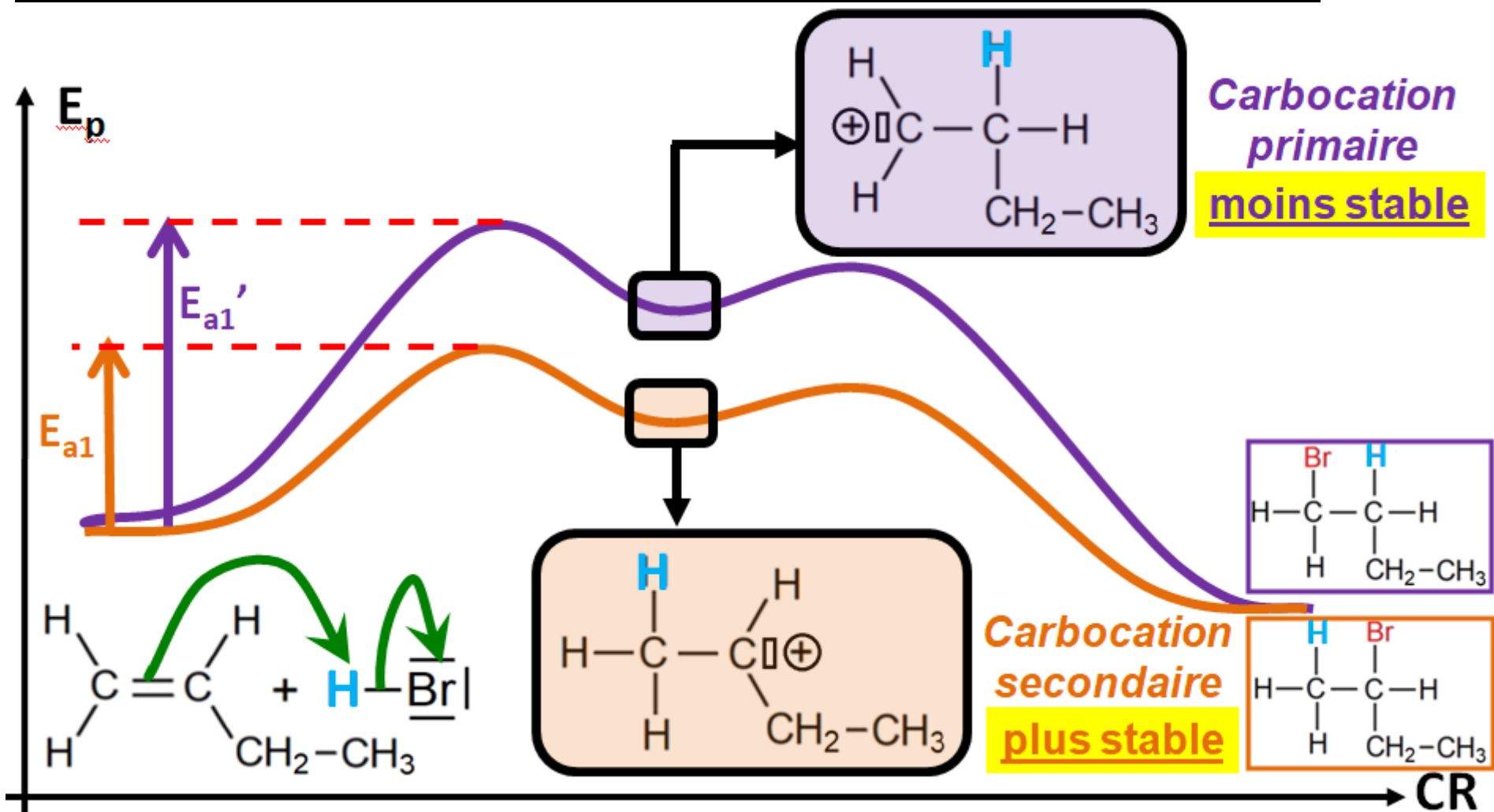
<p>Structure of a primary carbocation (1°) with a methyl group and two hydrogens attached to the positively charged carbon.</p> <p>Iaire</p>	<p>Structure of a secondary carbocation (2°) with a methyl group, a hydrogen atom, and another methyl group attached to the positively charged carbon.</p> <p>Iaire</p>	<p>Structure of a tertiary carbocation (3°) with three methyl groups attached to the positively charged carbon.</p> <p>IIaire</p>	<p>Structure of a quaternary carbocation (4°) with four methyl groups attached to the positively charged carbon.</p> <p>IIIaire</p>
346 kJ.mol ⁻¹	188 kJ.mol ⁻¹	73 kJ.mol ⁻¹	0 kJ.mol ⁻¹



Carbocations de + en + stables car énergie de + en + faible

Plus un carbocation possède de groupes alkyles, plus il est stable car les nuages électroniques de ces groupes peuvent se déformer pour aller combler la lacune du carbocation (les groupes **alkyles** sont dits **inductifs donneurs**).

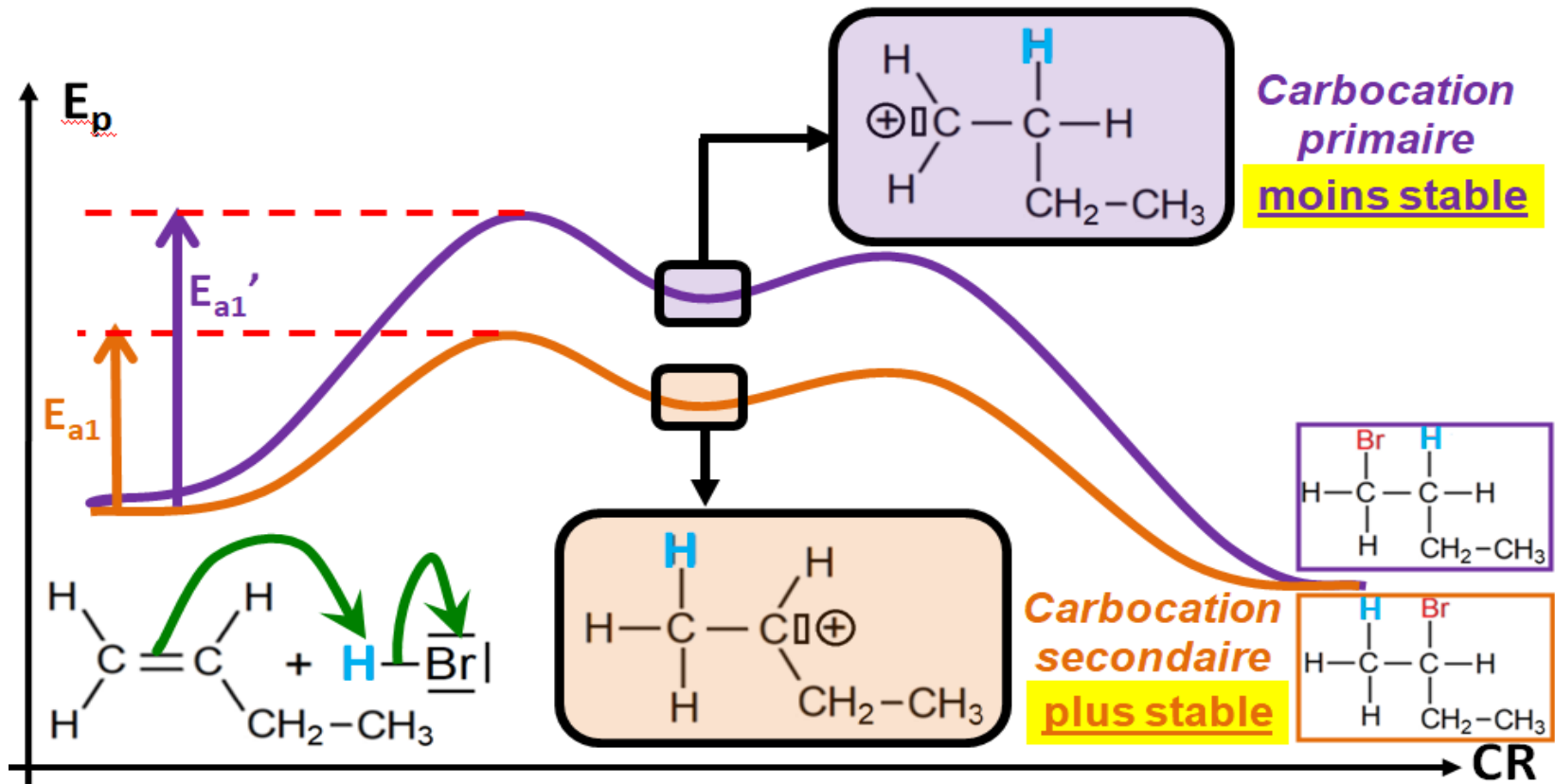
2- Ecrire la 1^{ère} étape du mécanisme réactionnel lors de l'hydrohalogénéation du but-1-ène puis justifier la formation préférentielle d'un des 2 isomères de position.



$$E_{a1} < E_{a1}'$$

Donc le carbocation secondaire se forme plus vite que le carbocation primaire.

➔ On obtient donc majoritairement le 2-bromobutane issu du carbocation secondaire.



$$E_{a1} < E_{a1}'$$

Donc le **carbocation secondaire** se forme plus vite que le **carbocation primaire**.

➔ **On obtient donc majoritairement le 2-bromobutane** issu du **carbocation secondaire**.

Règle de **MARKOVNIKOV**

Lors de l'addition d'un halogénure d'hydrogène H - X sur un composé éthylnique dissymétrique, **le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable**.

$$E_{a1} < E_{a1}'$$

Donc le carbocation secondaire se forme plus vite que le carbocation primaire.

➔ On obtient donc majoritairement le 2-bromobutane issu du carbocation secondaire.

Règle de MARKOVNIKOV

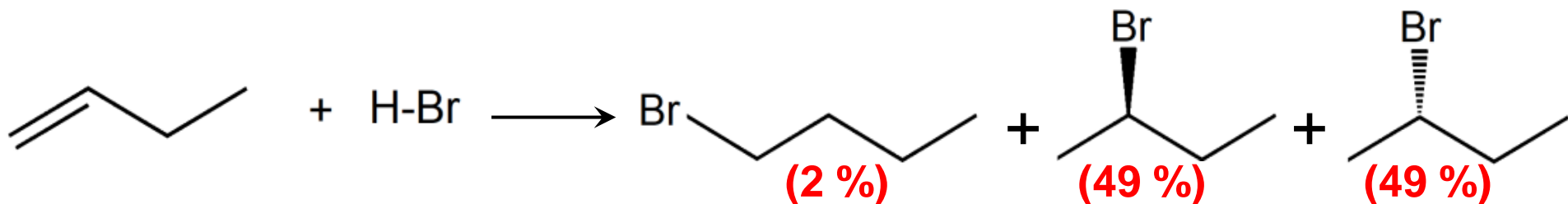
Lors de l'addition d'un halogénure d'hydrogène H - X sur un composé éthy-lénique dissymétrique, le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable.



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

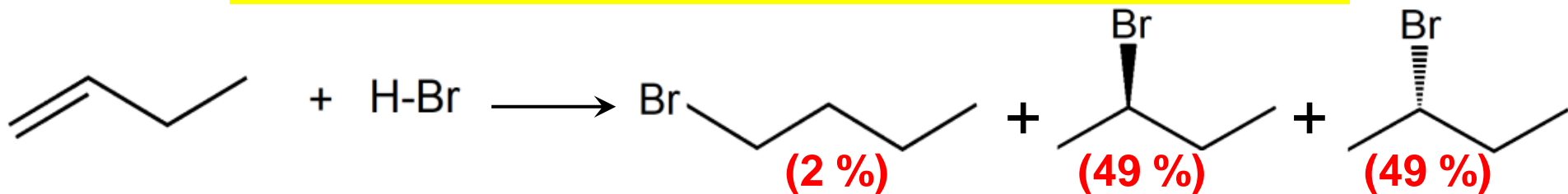
4) Stéréosélectivité de la réaction

Comment s'additionnent spatialement H et X ?



4) Stéréosélectivité de la réaction

Comment s'additionnent spatialement H et X ?

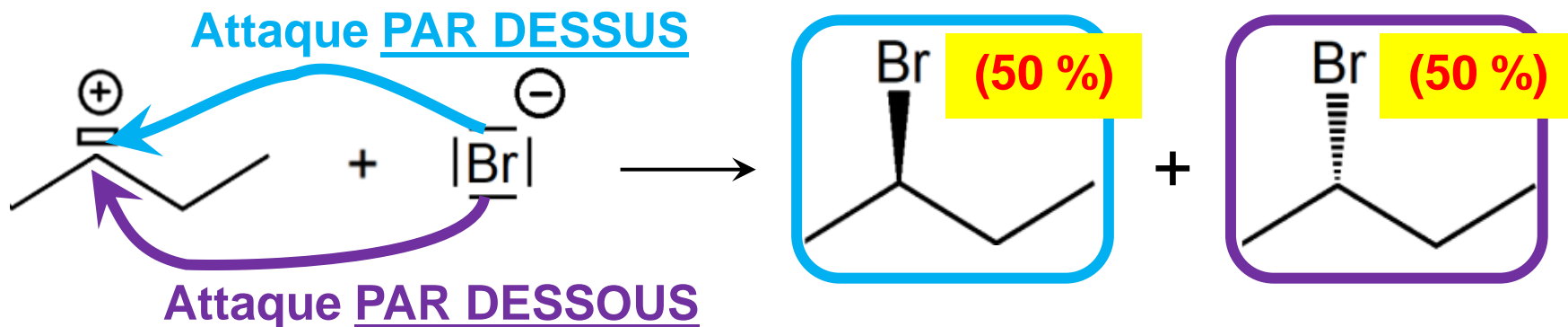


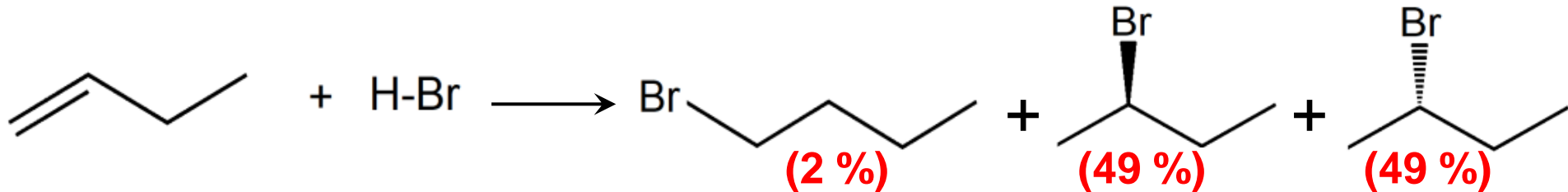
☛ **Définition** : Une réaction **STEREOSELECTIVE** est une *réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs STEREOISOMERES DE CONFIGURATION* mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

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

Cette réaction **n'est pas stéréosélective**

Explication : On justifie qu'il se forme autant des deux énantiomères du 2-bromobutane en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel



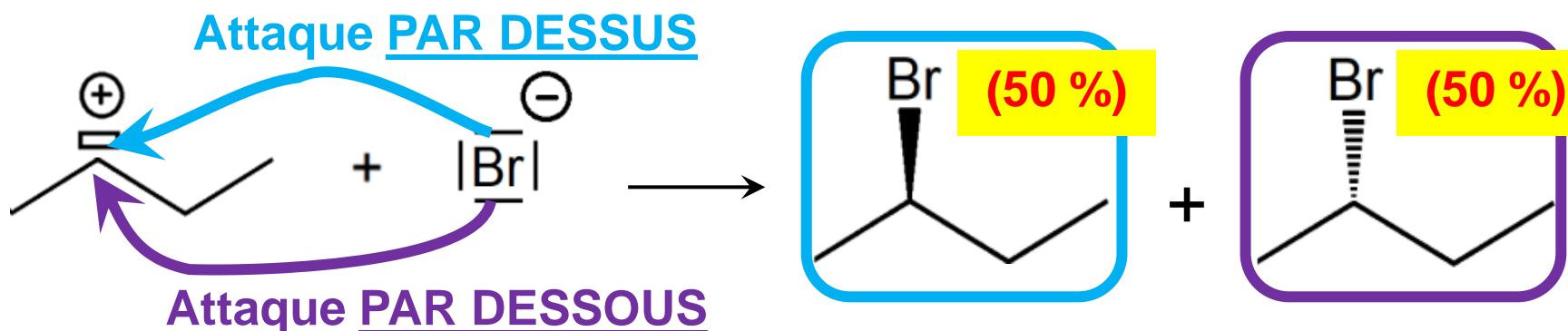


➤ **Définition** : Une réaction **STEREOSELECTIVE** est une *réaction qui peut conduire à la formation de plusieurs STEREOISOMERES DE CONFIGURATION* mais qui ne forme préférentiellement que l'un d'eux.

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

Cette réaction **n'est pas stéréosélective**

Explication : On justifie qu'il se forme autant des deux énantiomères du 2-bromobutane en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel



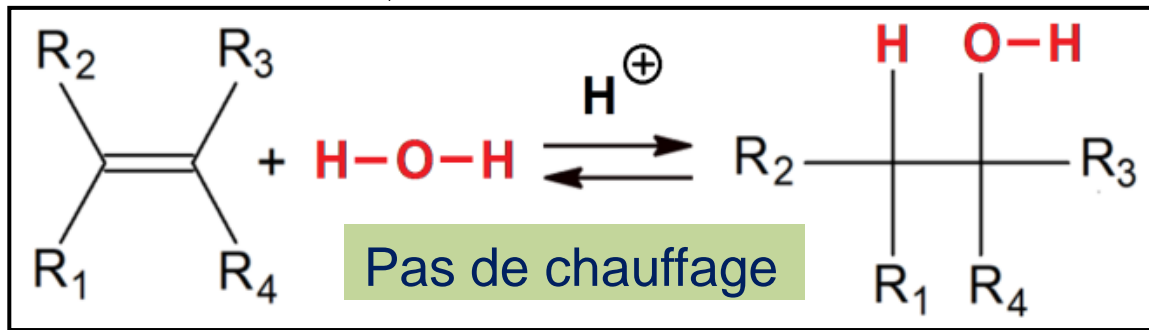
Lors du 2^{ème} acte élémentaire, **l'attaque de l'ion halogénure est équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation** : les deux énantiomères du 2-bromobutane sont donc formés en **égales proportions**.

Explication : On justifie qu'il se forme autant des deux énantiomères du 2-bromobutane en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel

Lors du 2^{ème} acte élémentaire, **l'attaque de l'ion halogénure est équiprobable d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation** : les deux énantiomères du 2-bromobutane sont donc formés en **égales proportions**.

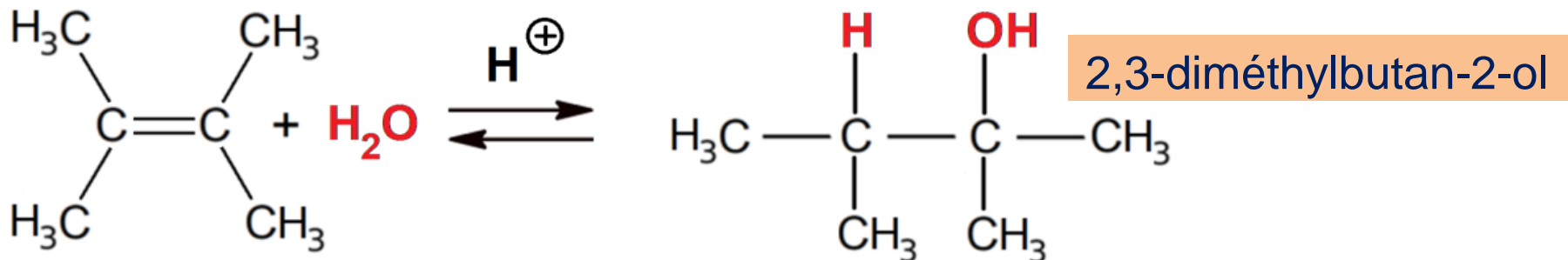
III- HYDRATATION : Addition électrophile d'eau sur un dérivé éthylénique

1) Bilan de la réaction



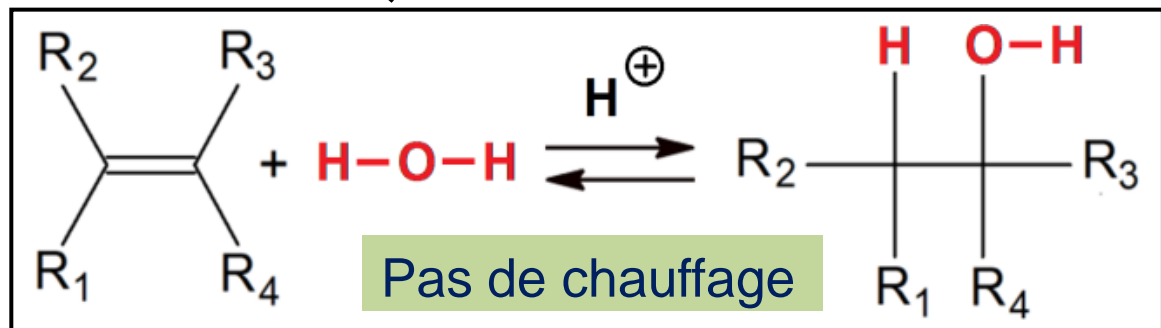
Milieu acide utilisé
= H_2SO_4 dilué
(surtout pas HCl !)

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.



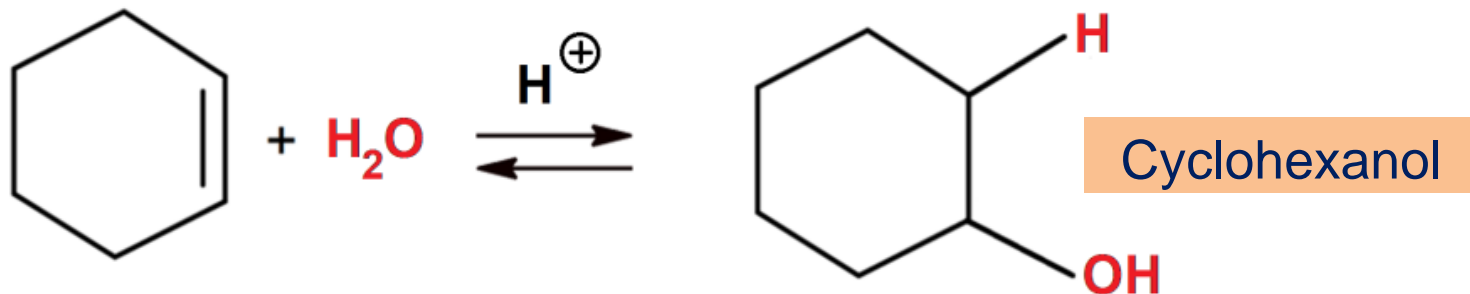
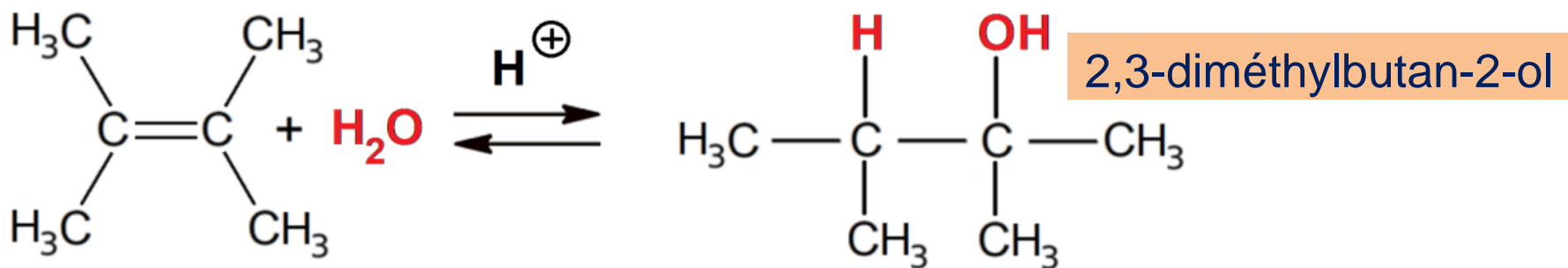
III- HYDRATATION : Addition électrophile d'eau sur un dérivé éthylénique

1) Bilan de la réaction

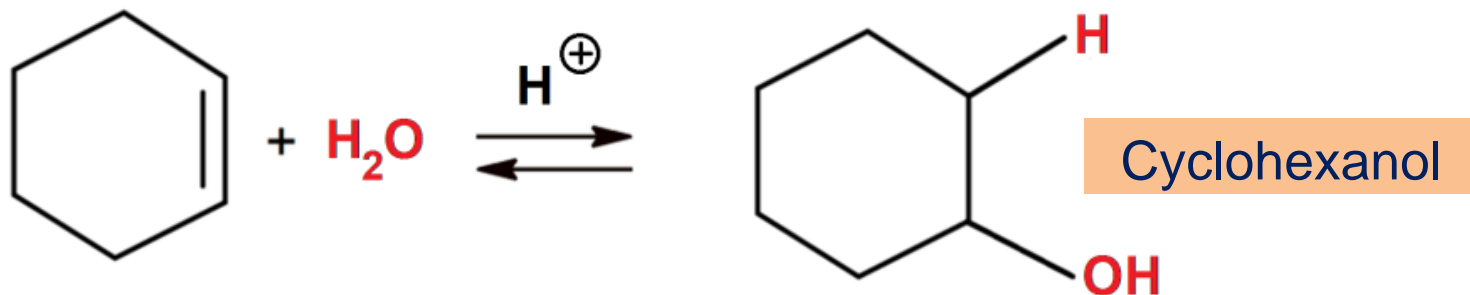
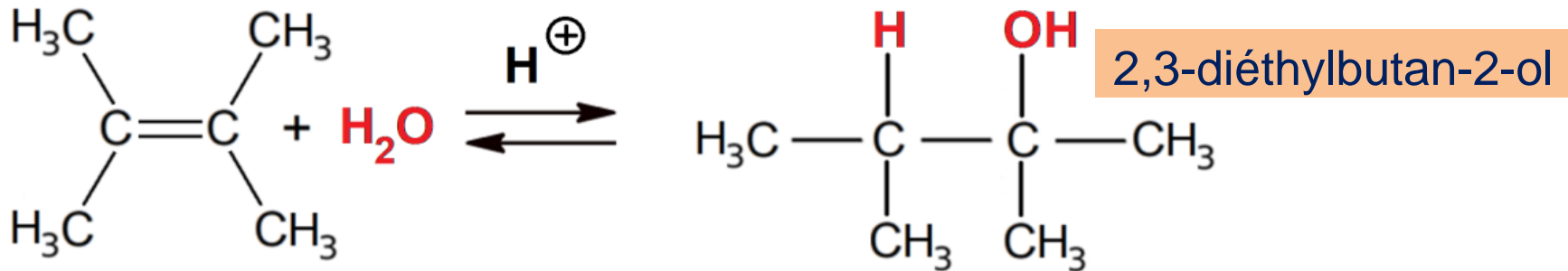


Milieu acide utilisé =
 H_2SO_4 dilué
(surtout pas HCl !)

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.

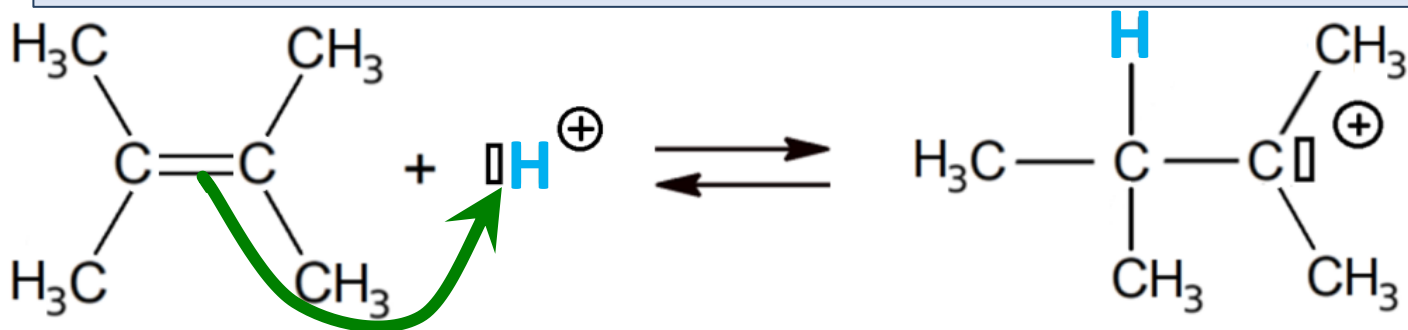


Application 3 : Dessiner puis nommer le composé obtenu par action de l'eau en milieu acide sulfurique sur le 2,3-diméthylbut-2-ène puis sur le cyclohexène.



2) Mécanisme réactionnel

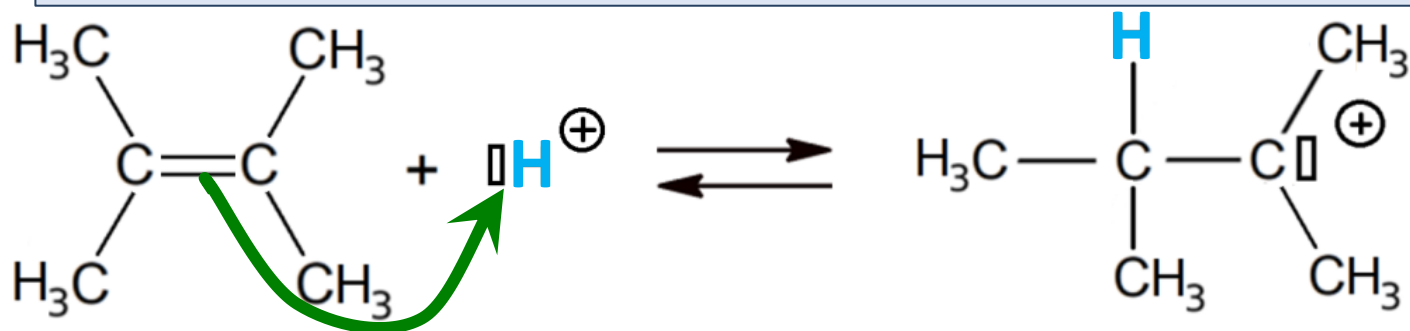
1^{ère} étape : **Attaque** par l'alcène du **H⁺** libéré par l'acide fort



- Cette étape forme un **carbocation** qui est une espèce **INSTABLE** : c'est donc l'**étape cinétiquement déterminante**
- C'est l'ion **H⁺** qui joue le rôle d'**électrophile**

2) Mécanisme réactionnel

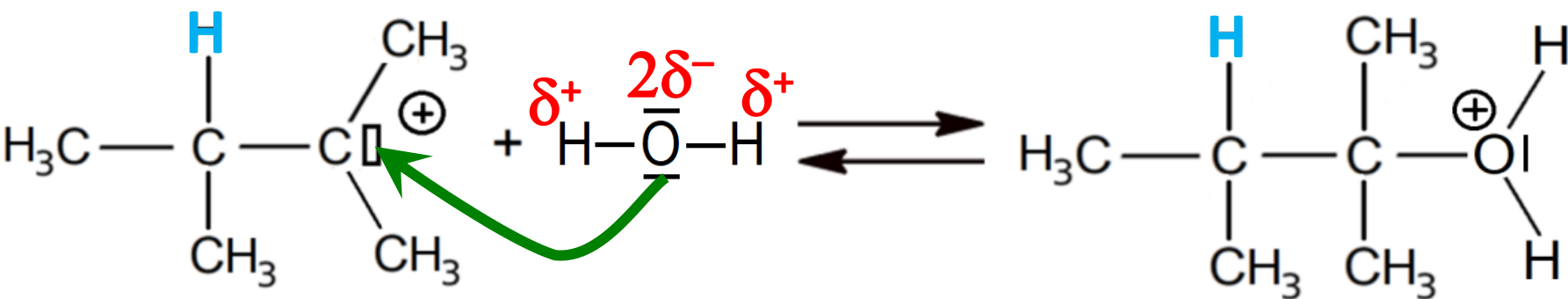
1^{ère} étape : **Attaque** par l'alcène du **H⁺ libéré par l'acide fort**



- Cette étape forme un **carbocation** qui est une espèce **INSTABLE** : c'est donc l'**étape cinétiquement déterminante**

- C'est l'ion **H⁺** qui joue le rôle d'**électrophile**

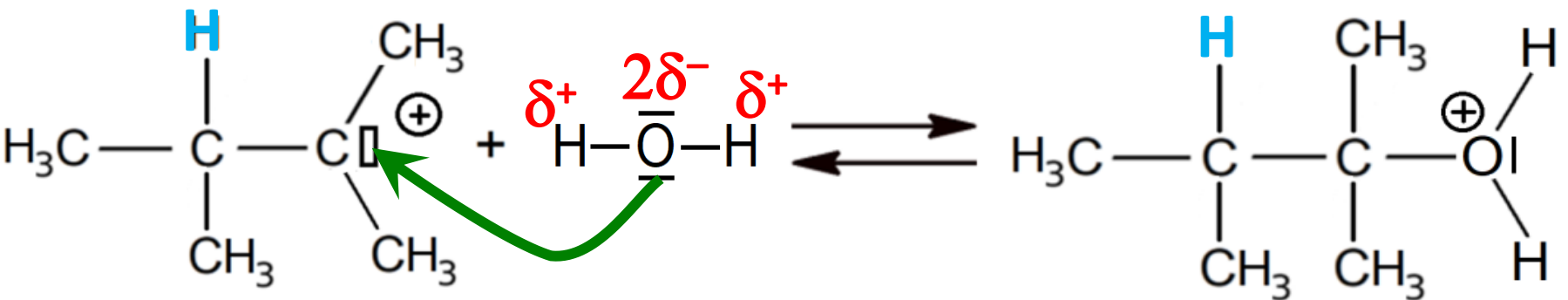
2^{ème} étape : **Attaque du carbocation** par la molécule d'eau



- Cette étape forme un ion **alkyloxonium**

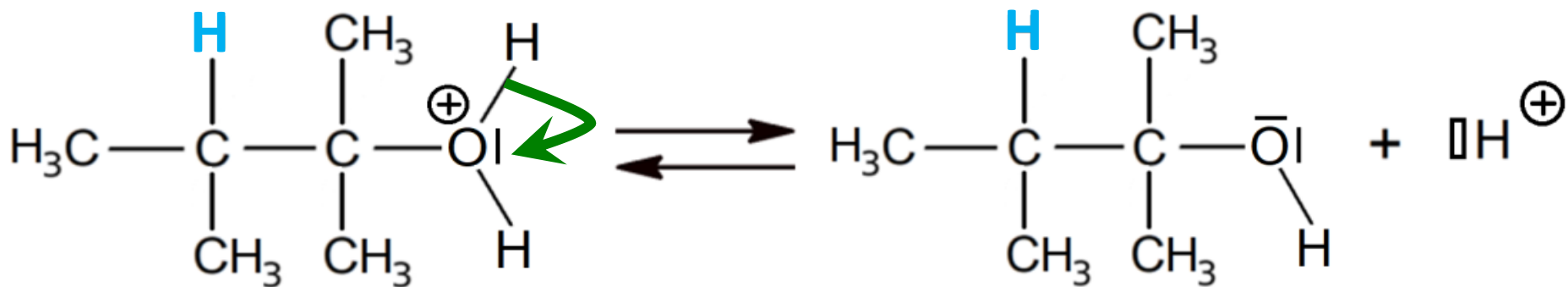
- **L'eau** intervient en tant que **nucléophile** via son **oxygène** chargé **2 δ⁻**.

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



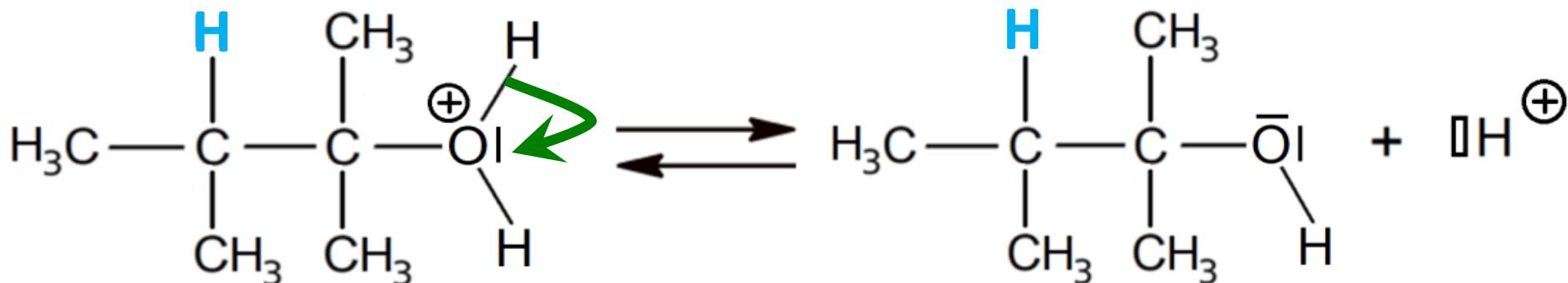
- Cette étape forme un ion **alkyloxonium**
- **L'eau** intervient en tant que **nucléophile** via son **oxygène** chargé **2 δ⁻**.

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



Réaction acido-basique au cours de laquelle se forme l'alcool et qui **régénère l'ion H⁺** qui joue donc bien le **rôle de catalyseur**

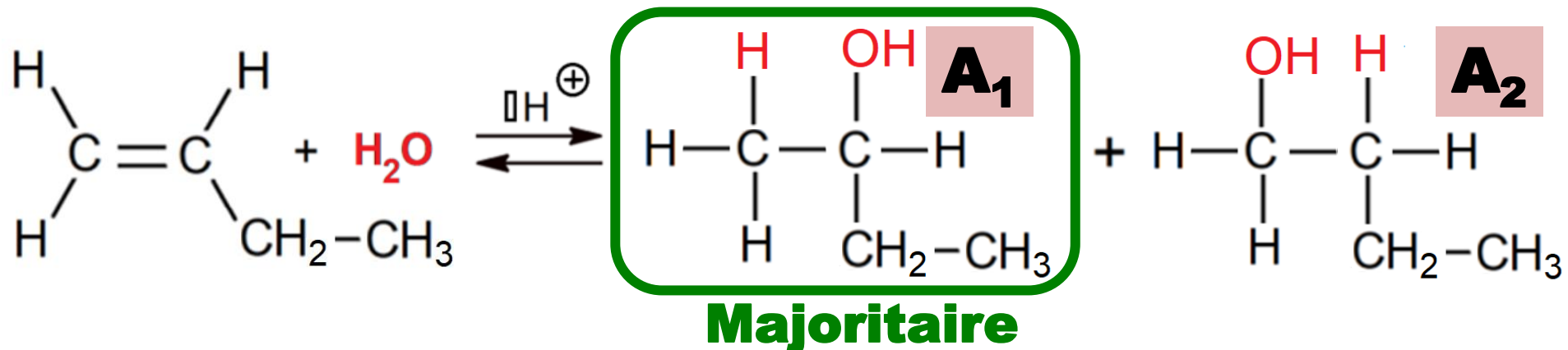
3^{ème} étape : **Déprotonation** de l'ion alkyloxonium



Réaction acido-basique au cours de laquelle se forme l'alcool et qui **régénère l'ion H⁺** qui joue donc bien le **rôle de catalyseur**

3) Régiosélectivité de la réaction

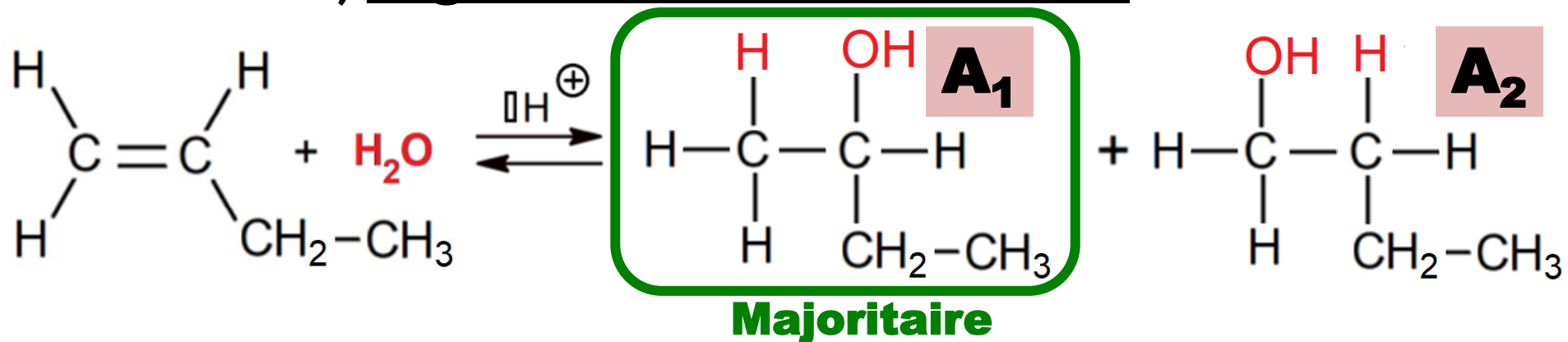
Où s'additionnent H et OH sur des alcènes dissymétriques ?



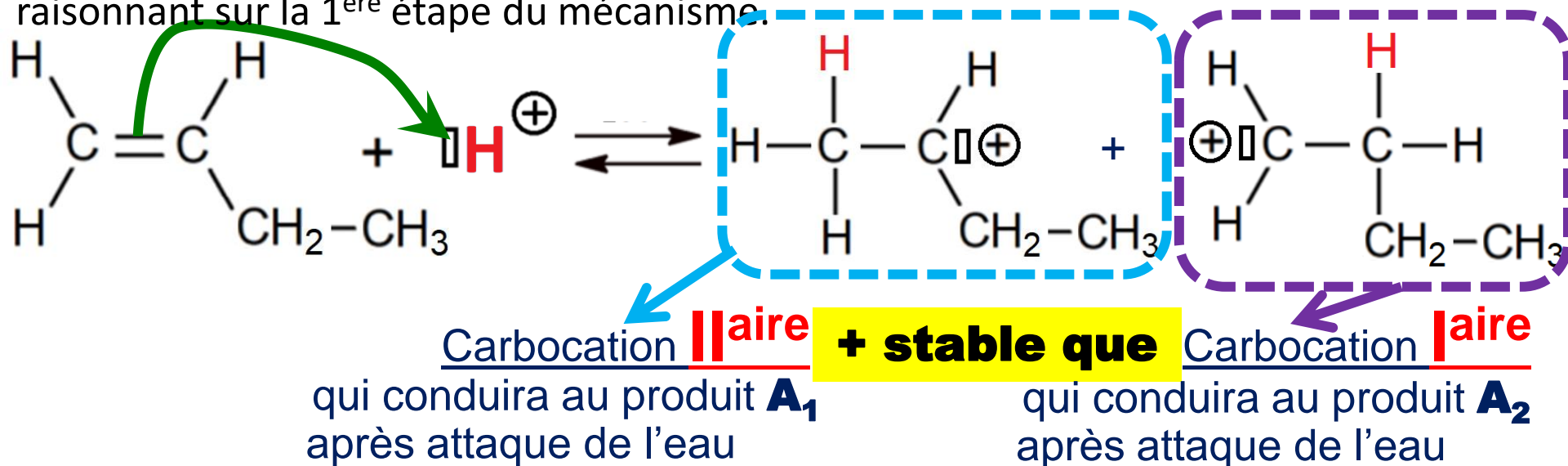
3^{ème} étape : **Déprotonation** de l'ion alkyloxonium

Réaction acido-basique au cours de laquelle se forme l'alcool et qui **régénère l'ion H⁺** qui joue donc bien le rôle de catalyseur

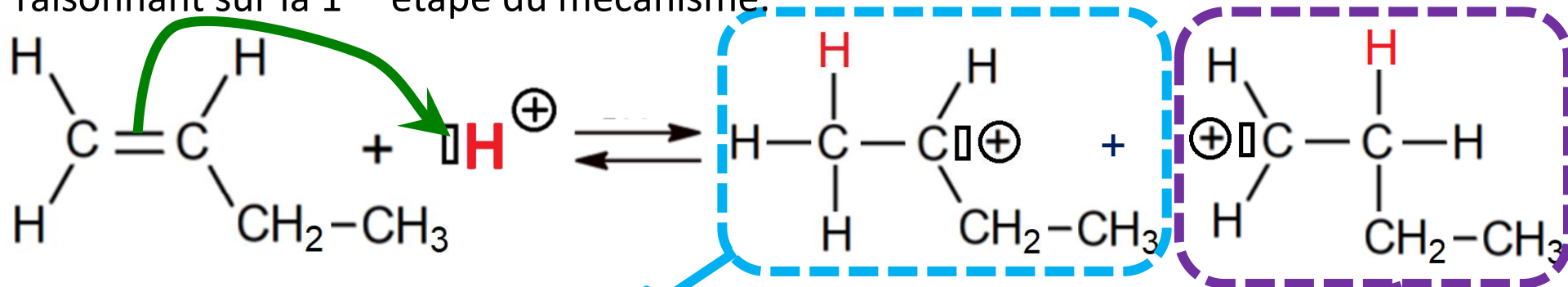
3) Régiosélectivité de la réaction



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.



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



Carbocation **II**aire **+ stable que** Carbocation **I**aire
qui conduira au produit **A₁** après attaque de l'eau qui conduira au produit **A₂** après attaque de l'eau

➔ **A₁ sera donc MAJORITAIRE**

☛ **Conclusion** : L'hydratation sur un dérivé éthylénique dissymétrique **est régiosélective**
Elle vérifie toujours la **règle de MARKOVNIKOV** : **l'alcool obtenu** majoritairement lors de l'hydratation d'un dérivé éthylénique dissymétrique **est celui issu du carbocation le plus stable**.

4) **Stéréosélectivité de la réaction**

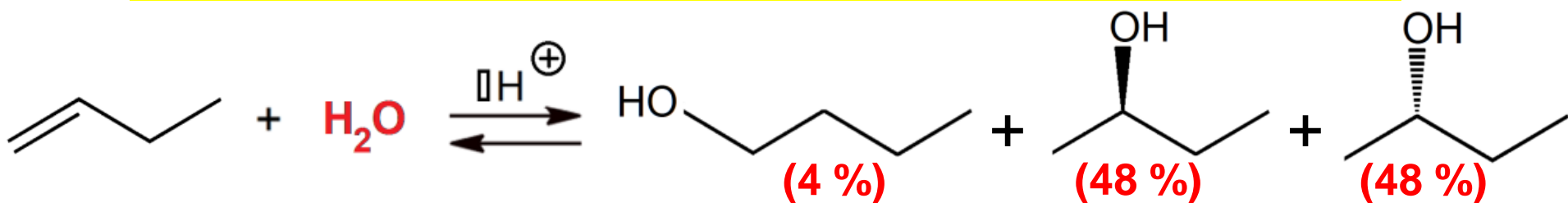
Comment s'additionnent spatialement H et OH ?

☛ **Conclusion** : L'hydratation sur un dérivé éthylénique dissymétrique **est régiosélective**

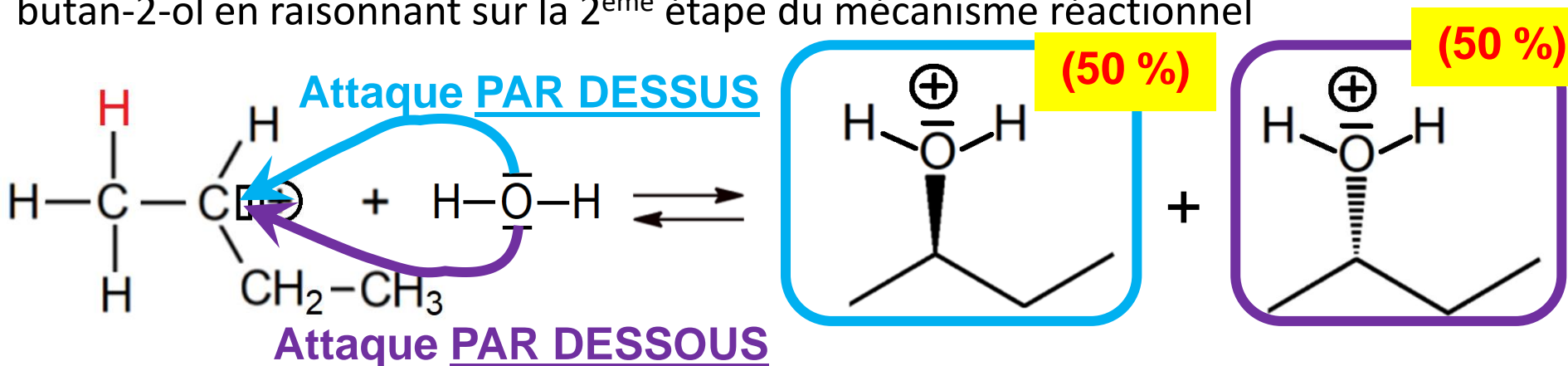
Elle vérifie toujours la **règle de MARKOVNIKOV** : l'alcool obtenu majoritairement lors de l'hydratation d'un dérivé éthylénique dissymétrique **est celui issu du carbocation le plus stable**.

4) **Stéréosélectivité de la réaction**

Comment s'additionnent spatialement H et OH ?

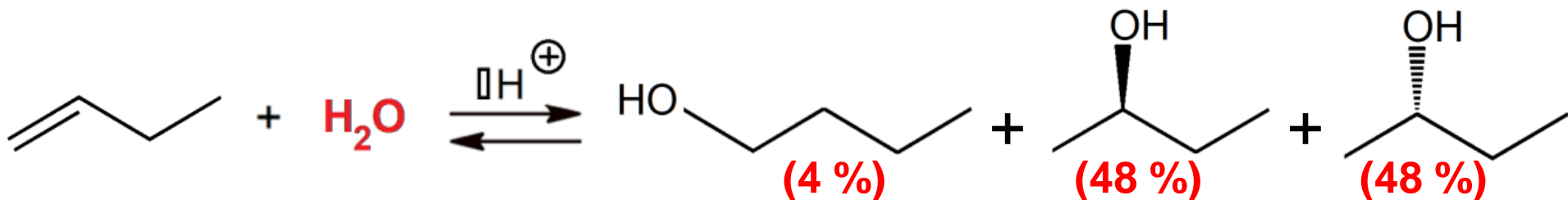


Explication : On justifie qu'il se forme autant des deux énantiomères du butan-2-ol en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel

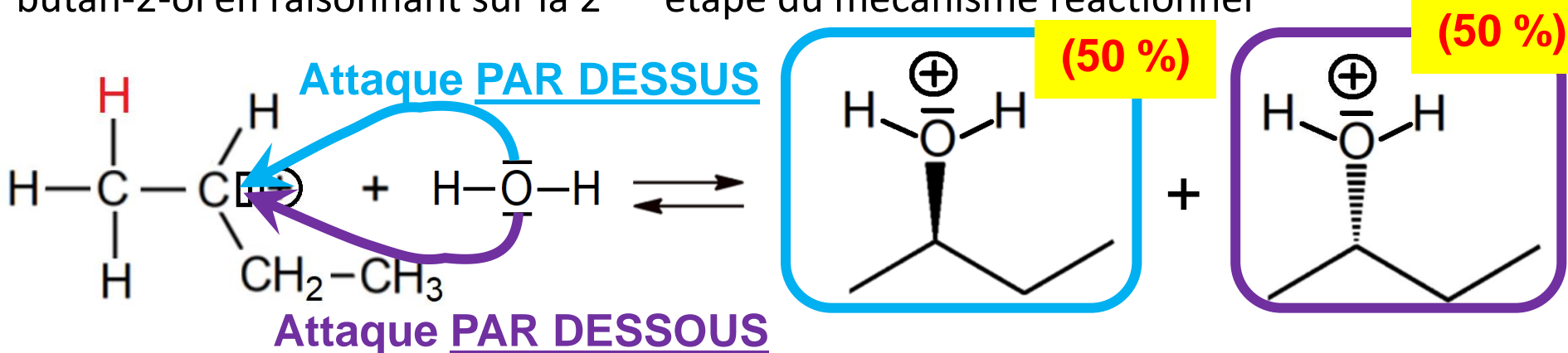


4) Stéréosélectivité de la réaction

Comment s'additionnent spatialement H et OH ?



Explication : On justifie qu'il se forme autant des deux énantiomères du butan-2-ol en raisonnant sur la 2^{ème} étape du mécanisme réactionnel



Si on obtient autant des deux énantiomères du butan-2-ol, c'est que *l'attaque de H_2O a autant de chance de se faire des 2 côtés du plan du carbocation.*

☛ **Conclusion :** L'hydratation sur un dérivé éthylénique dissymétrique **n'est pas stéréosélective** car *l'attaque de l'eau est équiprobable d'un côté ou de l'autre* du plan du carbocation.