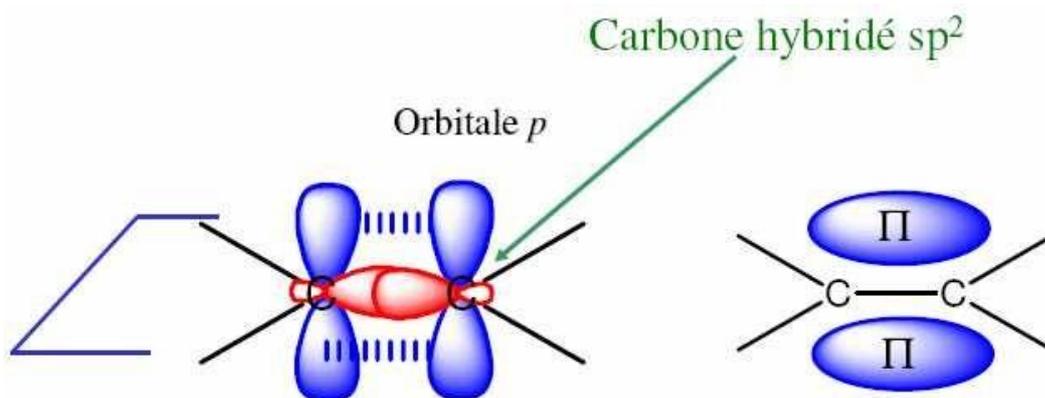


Réactions d'addition électrophile

I. INTRODUCTION

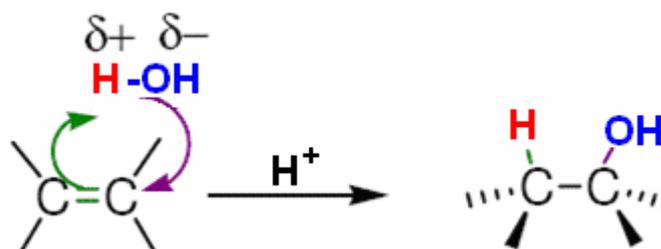
L'addition électrophile est une réaction dans laquelle un alcène (centre riche en électrons) réagit comme nucléophile avec une espèce chimique électrophile (un cation ou une molécule présentant une lacune électronique)

Les alcènes peuvent subir des réactions d'addition (ouverture de la double liaison C=C par rupture de la liaison π). La liaison π est plus fragile que la liaison σ , c'est un site très réactif, de forte densité électronique. De plus, le nuage électronique de la liaison π , situé au-dessus et au-dessous du plan de la molécule est polarisable et peut réagir avec des espèces électrophiles.



Les principales réactions d'addition électrophile sur les alcènes sont :

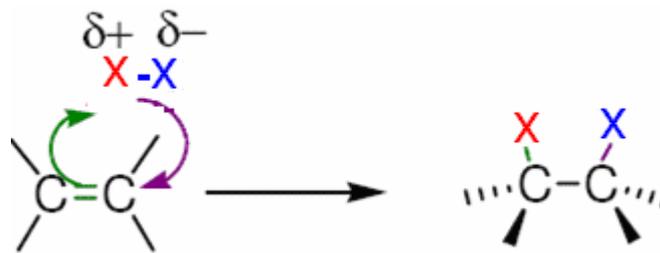
- Réactions d'**hydratation** :



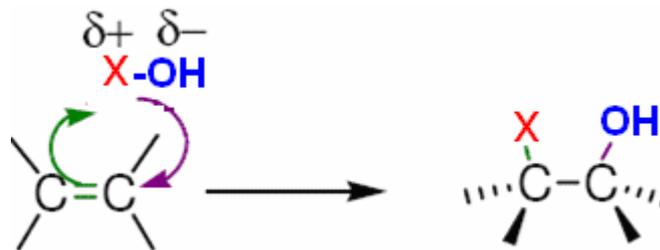
- Réactions d'**hydrohalogénéation** :



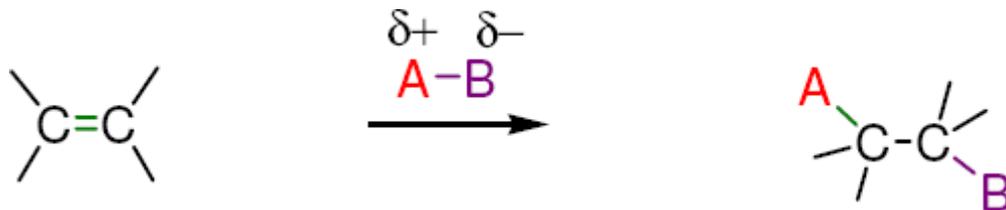
- Réactions de **dihalogénéation** :



- Réactions d'**addition d'acides hypohalogéneux** :

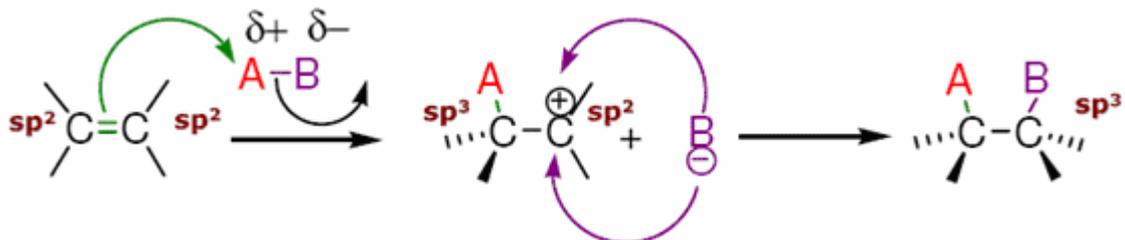


D'une manière générale, le bilan d'une réaction d'addition électrophile s'écrit



Cette réaction a lieu en **2 étapes** :

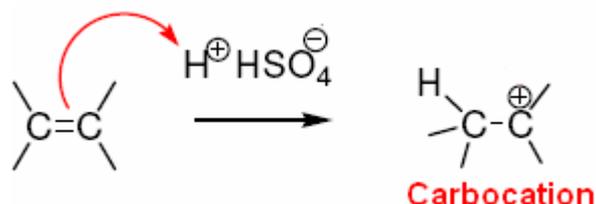
- Une **étape lente** qui correspond à l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif (A-B) : ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable: un **carbocation** plan.
- Une **étape rapide** qui correspond à l'attaque du nucléophile B⁻ sur le carbocation.



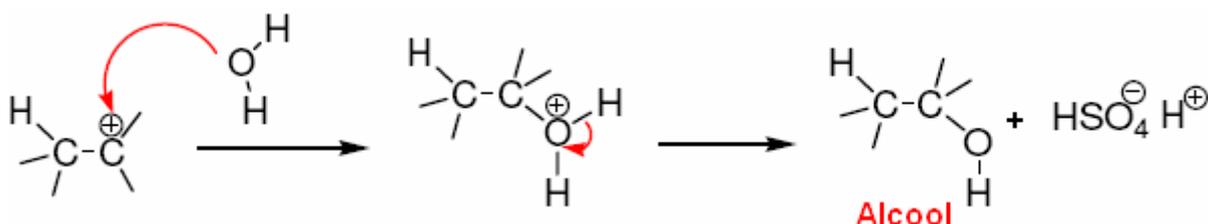
II. RÉACTIONS D'HYDRATATION sur les ALCÈNES

1) **Mécanisme de la réaction** : En présence de catalyseur acide, l'eau peut s'additionner sur les alcènes (hydratation) pour conduire à des alcools :

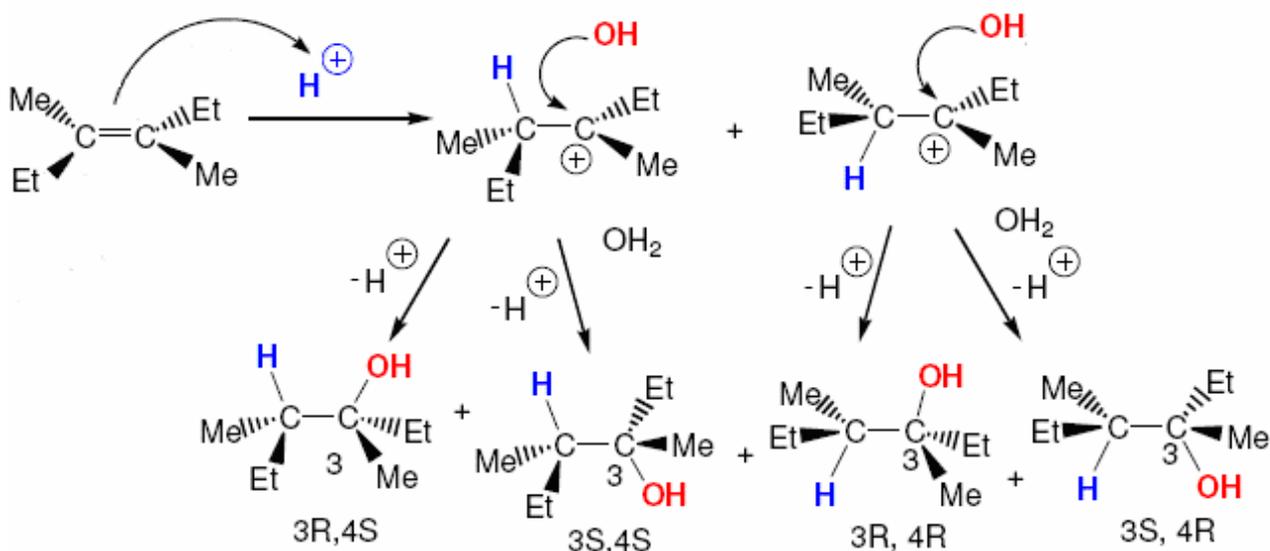
1^{ère} étape : Formation du carbocation (**CC**) intermédiaire :



2^{ème} étape : Le (**CC**) réagit avec l'eau. La régénération du catalyseur par déprotonation de l'intermédiaire formé, conduit à la formation de l'alcool :



Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène



2) **Régiosélectivité et Stéréosélectivité** :

- o La réaction d'hydratation d'un alcène dissymétrique est **régiosélective** ; elle se fait préférentiellement avec fixation de H sur le carbone le moins substitué, de manière à former le carbocation le plus stable : les **effets inductifs donneurs des groupements CH₃** stabilisent le carbocation (**Règle de Markovnikov**).

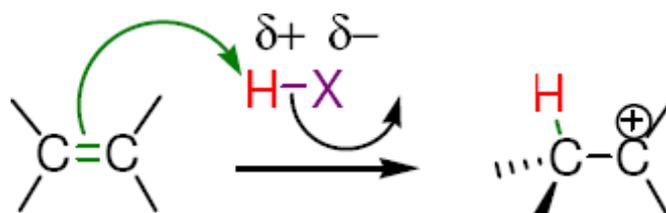
Règle de Markovnikov: lors de l'addition électrophile ionique d'un composé $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

- On n'observera aucune **stéréosélectivité** de la réaction car le carbocation pourra être attaqué d'un côté ou de l'autre du plan.

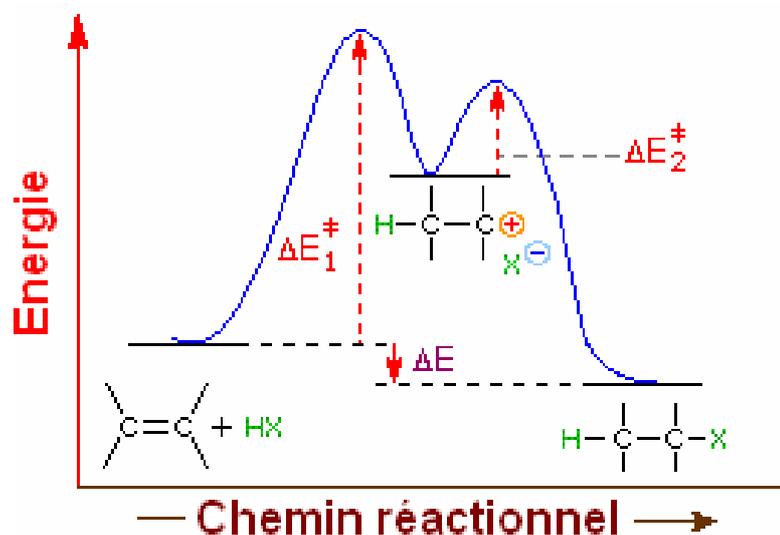
III. RÉACTIONS D'HYDROHALOGÉNATION sur les ALCÈNES

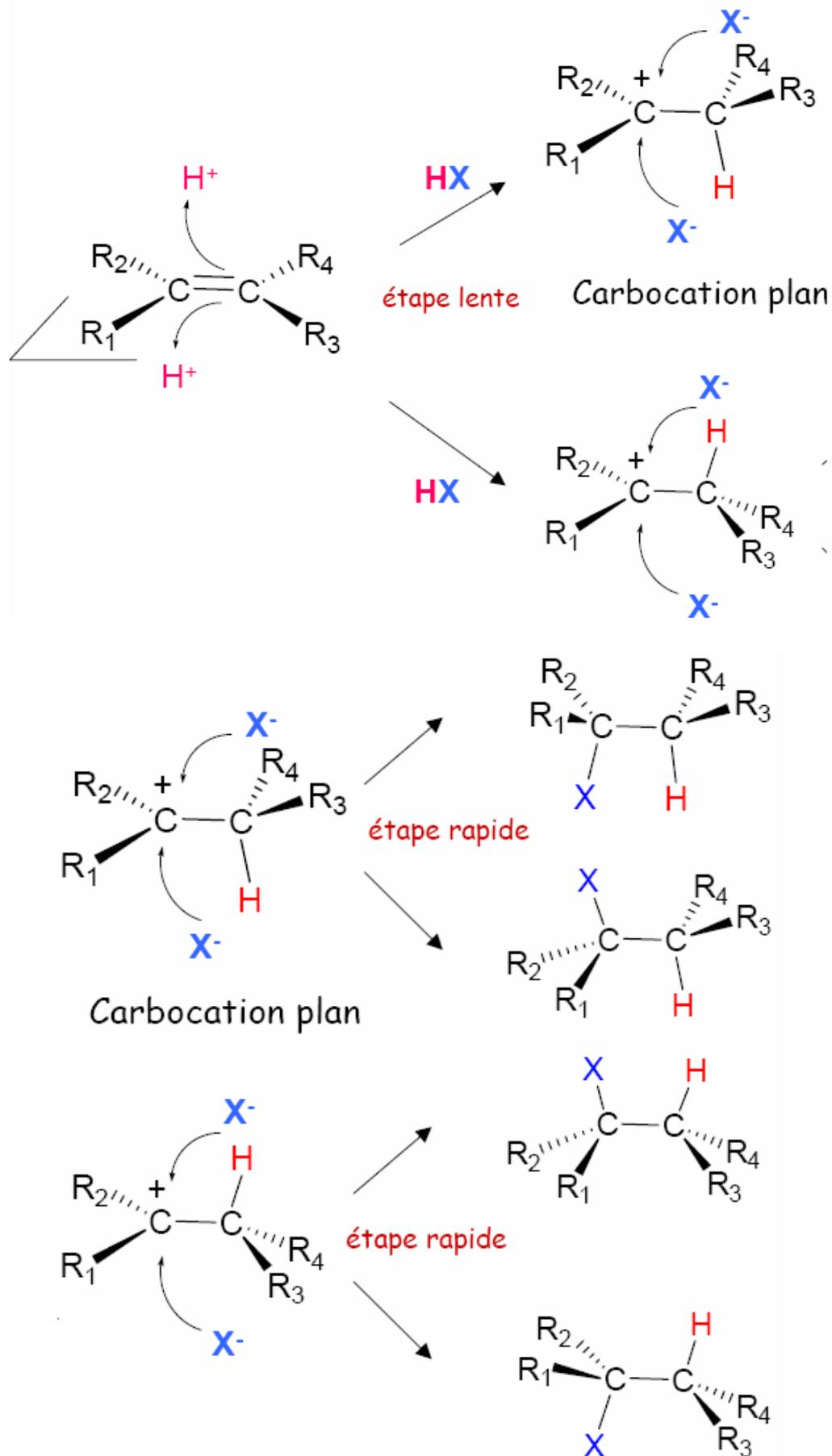
1) Mécanisme de la réaction : Les différents acides halohydriques HX (chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique) s'additionnent sur les alcènes pour donner des dérivés monohalogénés.

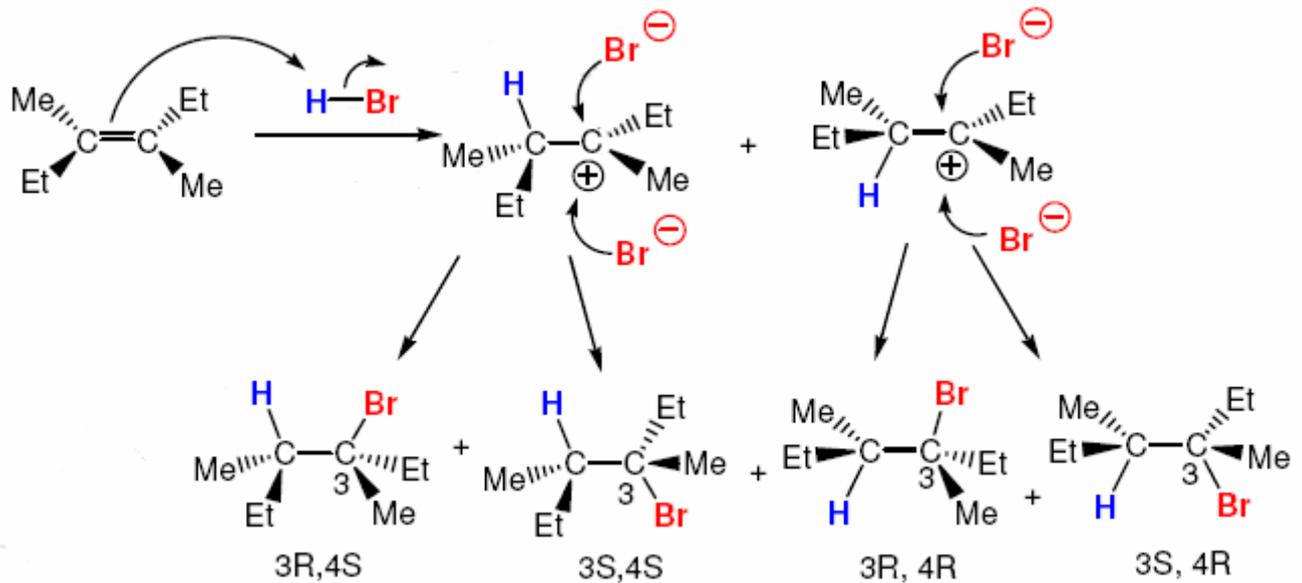
1^{ère} étape : L'électrophile H^+ réagit sur les électrons π de la double liaison pour conduire à un carbocation (**CC**) intermédiaire :



2^{ème} étape : L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :





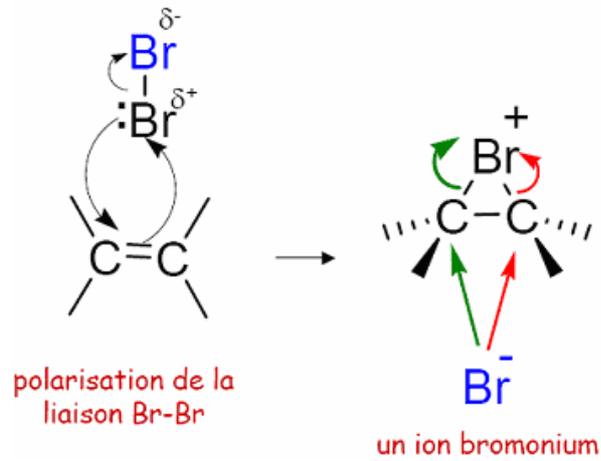
Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène**2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :**

- **L'hydrohalogénéation** d'un alcène dissymétrique obéit à la règle de Markovnikov, le proton se fixe sur le carbone le moins substitué (le plus hydrogéné) de manière à former le carbocation le plus stable : **les effets inductifs donneurs des méthyles** stabilisent carbocation). La réaction est **régiosélective**.
- On obtient tous les stéréoisomères possibles. La réaction est **non-stéréosélective**.
- On obtient les mêmes isomères de configuration à partir du **(Z)-3,4-diméthylhex-3-ène** : la réaction est **non-stéréospécifique**.

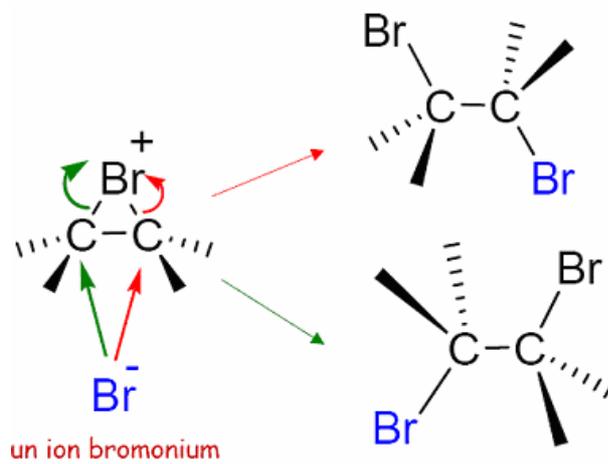
IV. RÉACTIONS de DIHALOGÉNATION sur les ALCÈNES

- 1) Mécanisme de la réaction :** Lorsqu'un dihalogène X_2 (Cl_2 , Br_2 , I_2) est proche du champ des électrons π d'une double liaison, il se polarise ; ce qui explique l'apparition d'une extrémité électrophile de la molécule d'halogène.

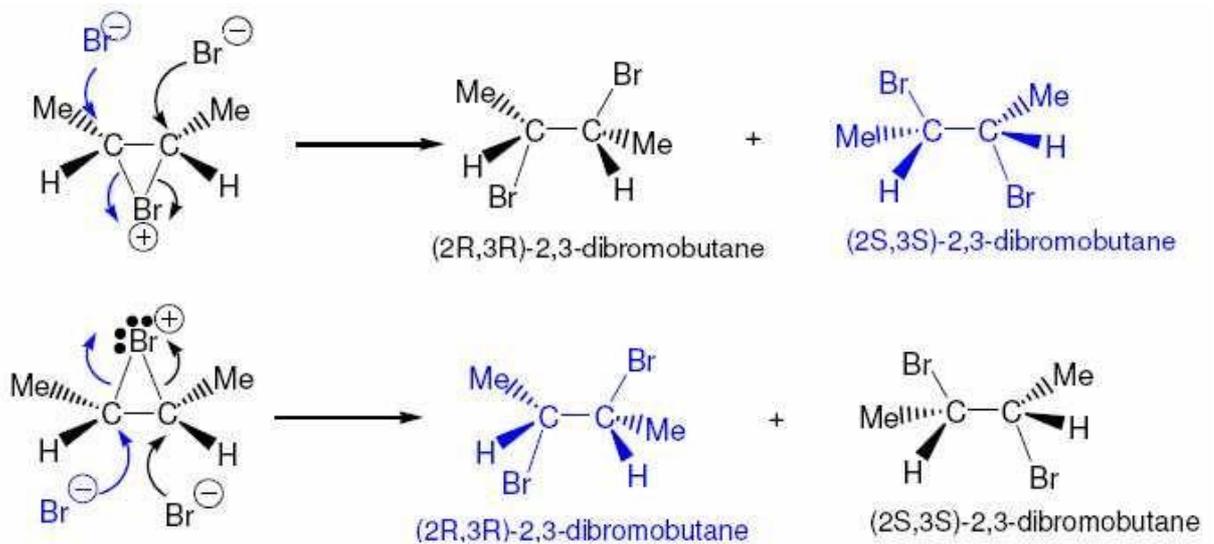
1^{ère} étape : L'atome de brome (X^+) vient former sur le substrat un **pont halonium** (bromonium) par dessus la liaison C-C :

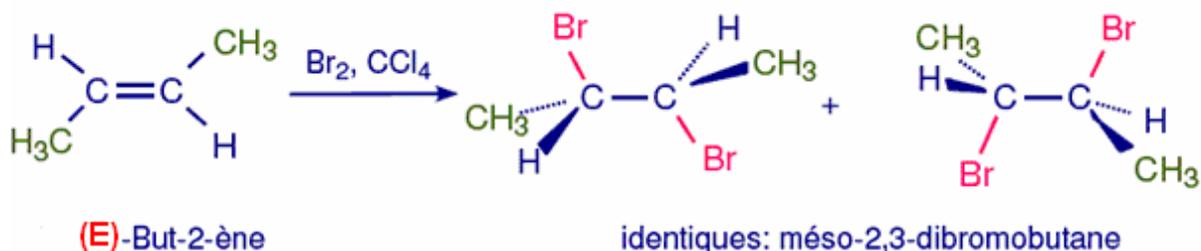
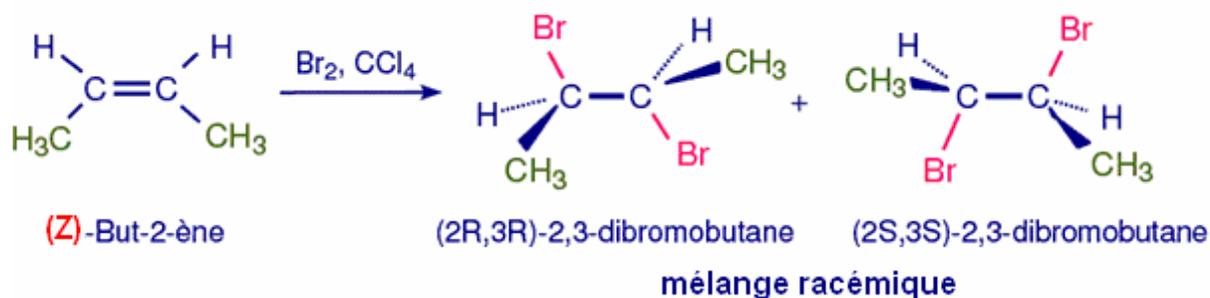


2^{ème} étape : L'halogénure (X^-) libéré, attaque l'intermédiaire réactionnel en **anti**, générant ainsi un composé dihalogéné (dibromé) :



Exemple 1 : Bromation stéréosélective du but-2-ène :



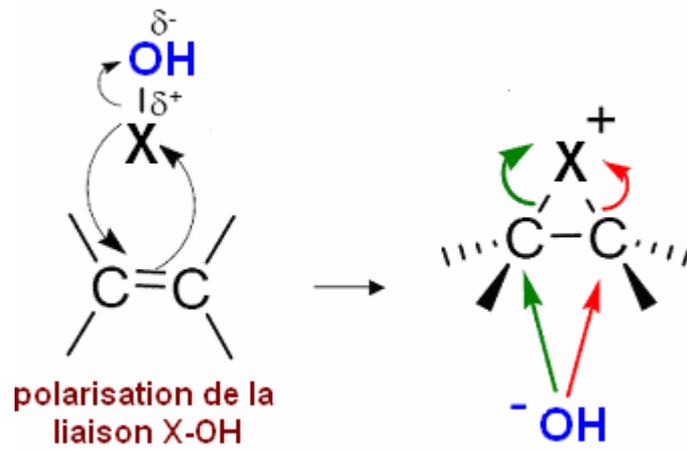
Exemple 2 : Bromation stéréospécifique du (Z) et (E) but-2-ène :**2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :**

- **La dihalogénéation** est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.
- Puisque la rotation autour de C-C est impossible à cause du pont halonium, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "**anti**" au pont. **La dihalogénéation** est donc une réaction **stéréosélective**.
- On obtient des produits différents à partir des deux diastéréoisomères de départ (Z et E): la réaction est **stéréospécifique**.

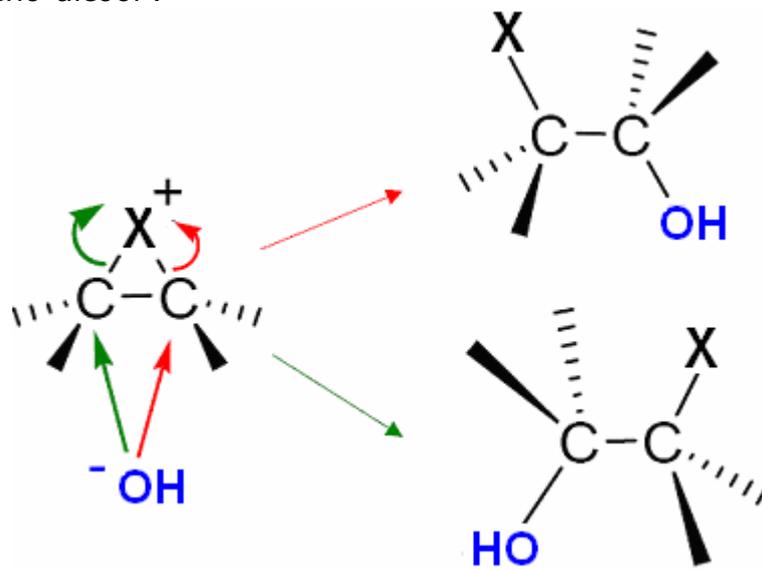
V. ADDITION D'ACIDES HYPOHALOGÉNEUX sur les ALCÈNES

- 1) Mécanisme de la réaction :** Selon le même principe que les dihalogènes X_2 , les acides hypohalogéneux (HO-X) se polarisent et s'additionnent aux alcènes pour former des halogéno-alcools appelés : halohydrines.

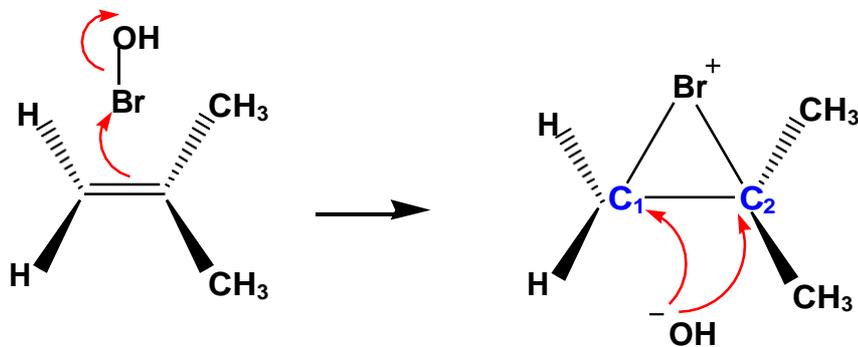
1^{ère} étape : L'atome de brome (X^+) vient former sur le substrat un **pont halonium** par dessus la liaison C-C :



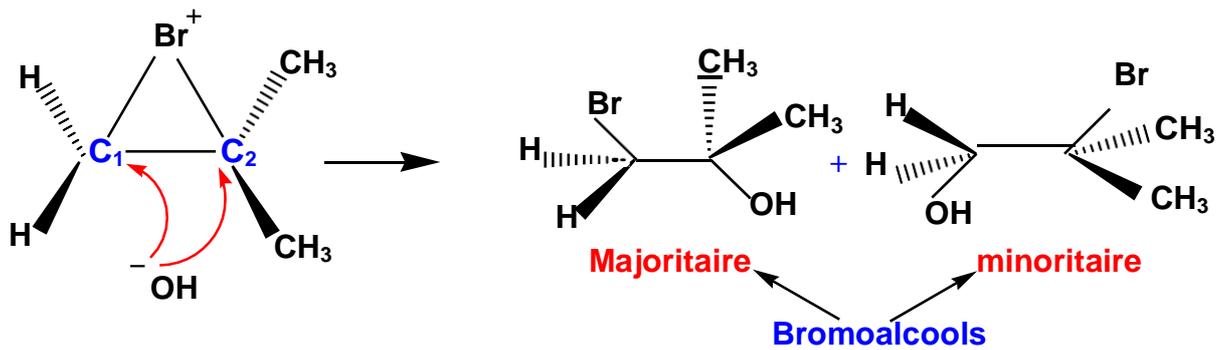
2^{ème} étape : L'ion (OH⁻) attaque le pont halonium en **anti**, générant ainsi un halogéno-alcool :



Exemple :



L'attaque de OH⁻ se fait de préférence en C₂ car c'est le carbone le plus substitué



2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

- L'addition des acides hypohalogénés est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison $\text{C}=\text{C}$.
- Puisque la rotation autour de $\text{C}-\text{C}$ est impossible, le nucléophile ne peut attaquer que d'un seul côté de la double liaison : c'est-à-dire de façon antipériplanaire "**anti**" au pont halonium. La réaction est **stéréosélective**.