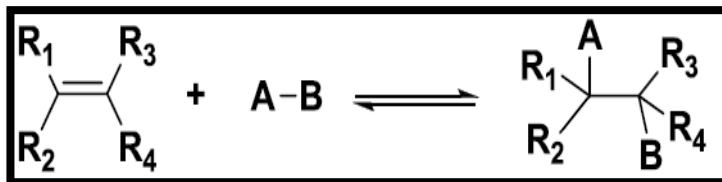


# Additions électrophiles

## I/ Mécanisme général

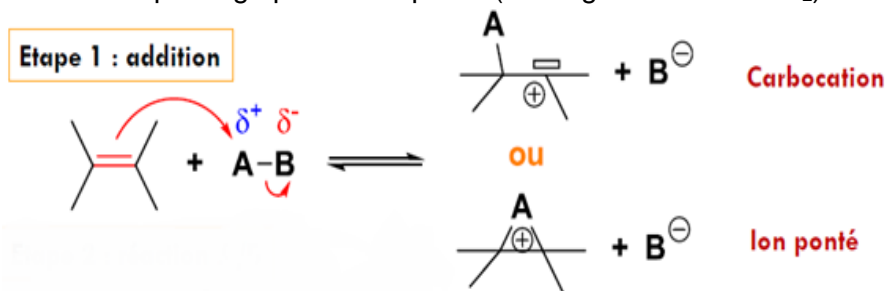


Lors d'une addition, on brise une liaison  $\Pi$  pour former deux liaisons  $\sigma$ .

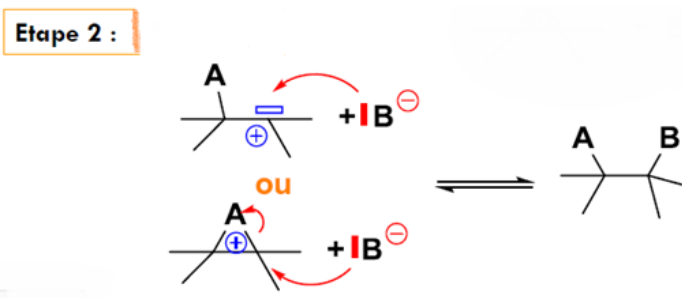
Cette addition se fait en 2 étapes :

**Etape 1 : Attaque de la double liaison (riches en électrons  $\rightarrow$  nucléophile) par l'électrophile.**

On peut alors avoir 2 mécanismes : soit passage par un carbocation plan, soit passage par un ion ponté (dihalogénéation avec  $Br_2$ )



**Etape 2 : Attaque du nucléophile sur le carbocation ou l'ion ponté suivant un mécanisme de réaction acido-basique**



### Régiosélectivité :

Ces réactions d'additions sont régiosélectives si l'**alcène** et le **composé A-B** sont dissymétriques

$\rightarrow$  Les réactions d'hydrohalogénéation peuvent donc être régiosélectives ( $H-Br$ ) tandis que celles de dihalogénéation ( $Br-Br$ ) ne le seront jamais (on ne peut pas choisir préférentiellement un  $Br$  ou l'autre)

### Stérosélectivité :

Ces réactions d'additions sont stéréosélectives si, comme toutes réactions, elles conduisent à la **formation de stéréo-isomères dans des proportions différentes.**

Rappel: Pour  $n$   $C^*$  on peut avoir  $2^n$  stéréo-isomères maximum.

⚠ Si on ne forme pas de carbone asymétrique, il n'y a pas de question de stéréosélectivité !

## II/ Dihydrogénation : H<sub>2</sub>

### A) Introduction

Cette réaction est favorisée thermodynamiquement, toutefois il y a un **blocage cinétique** et elle ne peut avoir lieu sans la présence d'un catalyseur.

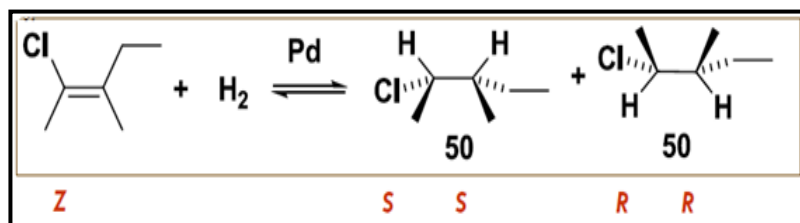
On utilise l'un des catalyseurs suivant :

- Palladium (Pd)
  - Platine (Pt)
  - Nickel (Ni)
- } ⚠ Ils sont **indispensables** pour que la réaction ait lieu !

### B) La réaction

La dihydrogénation est également une réaction de réduction puisqu'on forme des liaisons C – H. Au cours de cette réaction, on part d'un **alcène** et on forme un **alcane**.

(NB : les réactions avec les alcynes ne sont plus au programme)

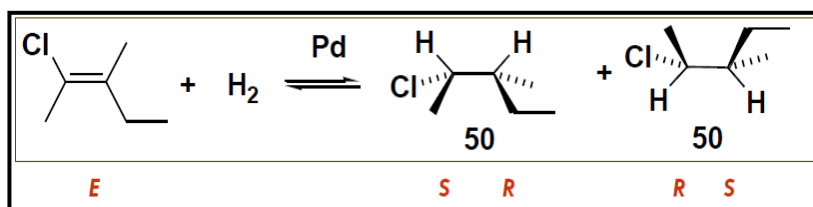


C'est une **addition en SYN** : les 2 H sont du même côté.

On attaque d'un côté de la double liaison, puis de l'autre.

Cette réaction est **non régiosélective**, **stéréosélective** et **stéréospécifique**.

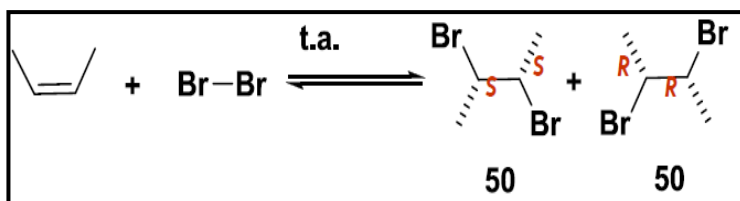
- **Non régiosélective** : H – H est symétrique, on ne peut pas choisir l'un ou l'autre des H préférentiellement
- **Stéréosélective** : on a formé 2 carbones asymétriques → 2<sup>2</sup> = 4 → Or on n'obtient que deux des 4 stéréo-isomères possibles.
- **Stéréospécifique** : si on part de l'alcène E, on forme les autres stéréo-isomères :



NB : Le prof choisit de mettre en arrière les substituants qui étaient en haut de la double liaison, et en avant ceux qui étaient en bas. L'important c'est que ce qui était du même côté reste du même côté.

## III/ Dihalogénéation Br<sub>2</sub>

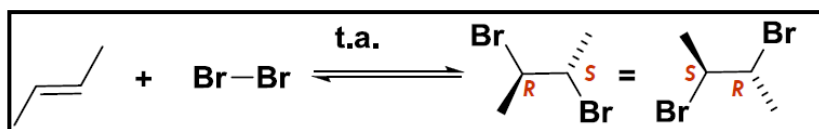
### A) Réaction



L'attaque des 2 Br se fait en **ANTI**

Cette réaction est **non régiosélective**, **stéréosélective** et **stéréospécifique**.

- **Non régiosélective** : Br - Br est symétrique, on ne peut pas choisir l'un ou l'autre des Br préférentiellement
- **Stéréosélective** : on a formé 2 carbones asymétriques  $\rightarrow 2^2 = 4 \rightarrow$  Or on n'obtient que deux des 4 stéréo-isomères possibles.
- **Stéréospécifique**: si on part de l'alcène E, on forme les autres stéréo-isomères :



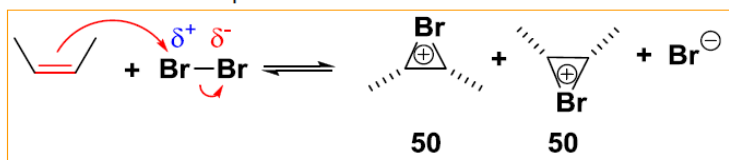
On dit que la molécule de Br<sub>2</sub> n'est pas polarisée ( $\Leftrightarrow$  les deux Br ont la même électronégativité donc il n'y en a pas un qui attirera les électrons plus que l'autre), mais est **polarisable** !

### B) Mécanisme

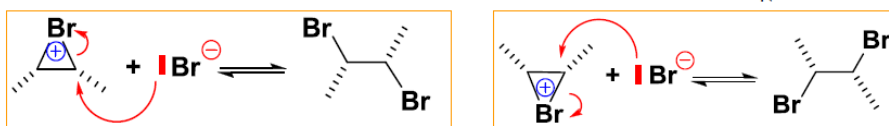
Ici, le Br étant suffisamment volumineux, on passe par un **ion ponté** !

➔ **Pourquoi ?** Le Br exerce de **forts effets inductifs attracteurs** sur les 2 carbones du cycle qui deviennent **électrophiles** : cela favorise l'attaque du deuxième Br.

➔ **Comment ?** **Etape 1** : addition électrophile sur les deux faces de la double liaison



**Etape 2** : ouverture de l'ion ponté bromonium par l'ion bromure : S<sub>N</sub>2



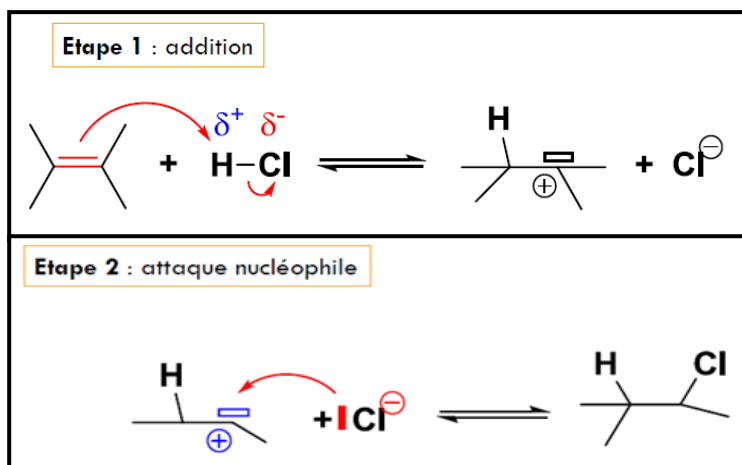
## IV/ Hydrohalogénéation HBr/HCl

### A) Définitions

Ici, le H étant trop petit pour passer par l'ion ponté, on passe par un **carbocation**.

Séréosélectivité :

- Si on ne forme **pas de C\* ou 1** seul, on n'a **pas de stéréosélectivité**
- Si on en forme **2**, il peut y avoir **stéréosélectivité** !



Les hydrohalogénations sont **régiosélectives**, suivant la règle de Markovnikov :

« Lors de l'addition d'un réactif  $A\delta^- - B\delta^+$  sur un composé éthylénique dissymétrique,  $A\delta^-$  se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone qui stabilise le mieux une charge positive. »

→ **On forme le dérivé halogéné le plus substitué ou conjugué !**

Généralement l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué, attention aux cas où le carbocation est stabilisé par mésomérie.

