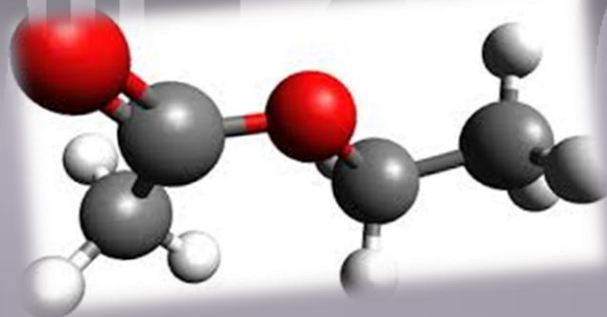


# CHIMIE ORGANIQUE



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.

# Cours anticipé : Les additions électrophiles sur liaison C=C

I. Mécanisme général

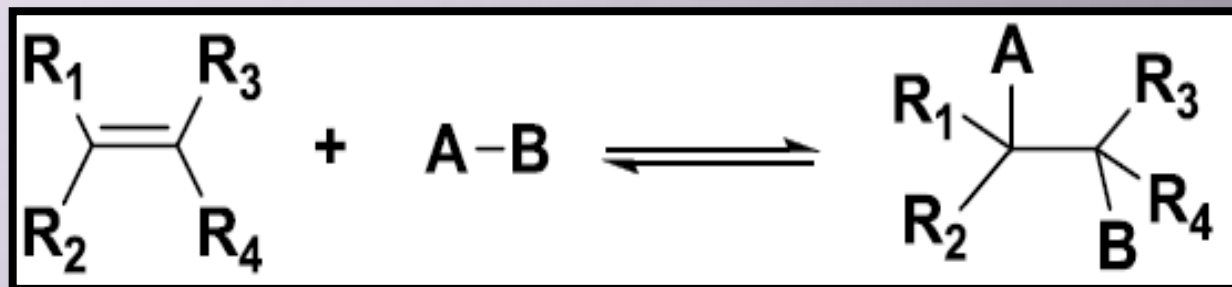
II. Dihydrogénation :  $H_2$

III. Dihalogénéation :  $Br_2$

IV. Hydrohalogénéation :  $HBr/HCl$

V. QCM d'entraînement

# I. Mécanisme général

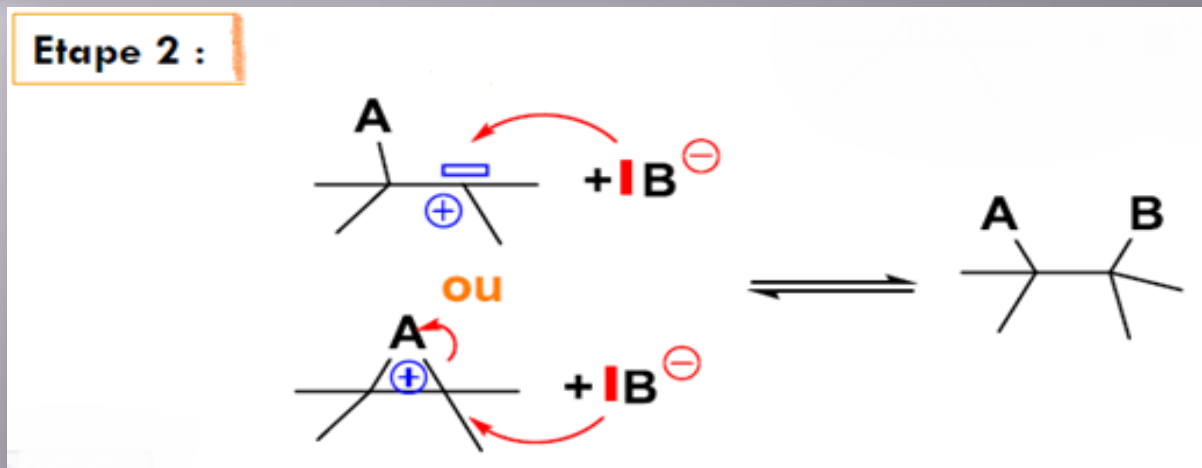
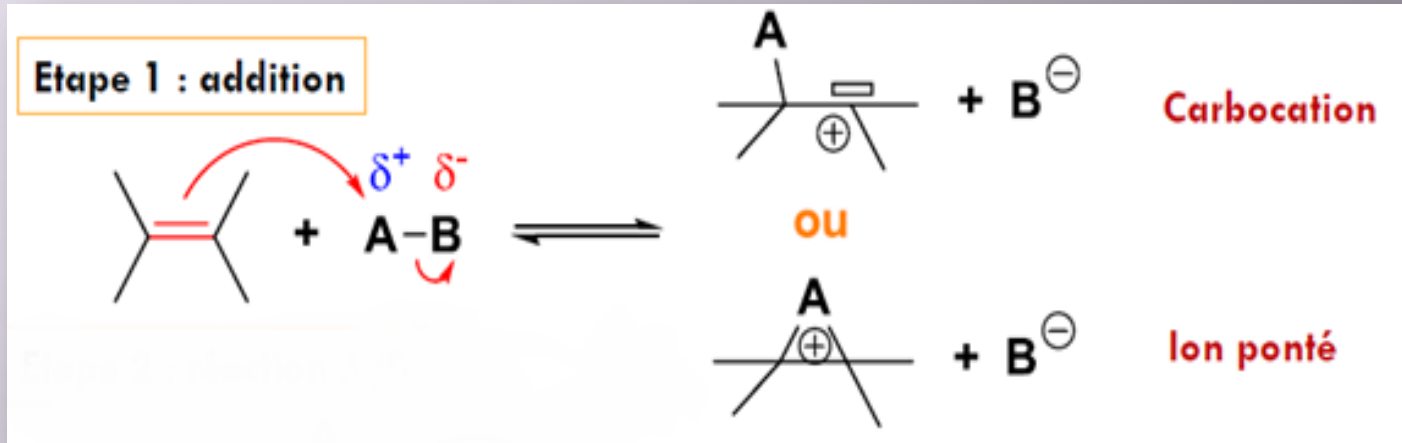


Réaction d'addition au cours de laquelle un groupe électrophile ( $A_E$ ), va attaquer le site nucléophile, riche en électrons : la liaison  $\pi$  !

Elle se fait en deux étapes

**→ On casse une liaison  $\pi$  pour former 2 liaisons  $\sigma$  .**

# I. Mécanisme général



Attaque du nucléophile !

# I. Mécanisme général

- ❖ **Régiosélectivité** : En cas d'alcène et du composé A-B (*ex* : H-Br) dissymétriques.
- ❖ **Stéréosélective** : une réaction est stéréosélective si elle conduit à la formation de stéréo-isomères dans des proportions différentes. On ne parle de stéréosélectivité que si il y a présence de 1 ou plusieurs C\*.

Pour une molécule à n carbones asymétriques on a au maximum 2<sup>n</sup> stéréo-isomères.

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

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

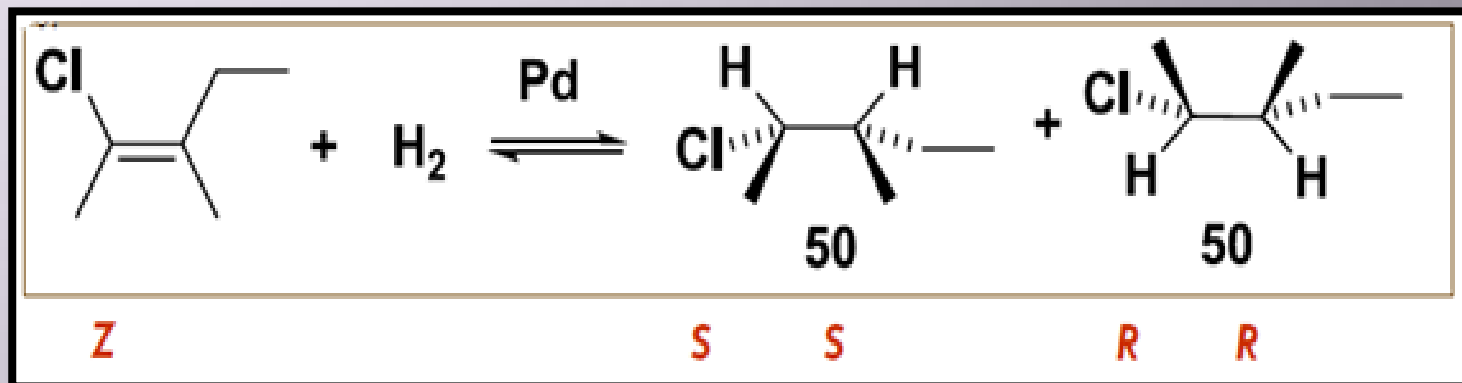
Catalyse hétérogène par des métaux :

- Palladium (**Pd**)
- Platine (**Pt**)
- Nickel (**Ni**)

**INDISPENSABLE !!!**

Il s'agit également d'une réaction de **réduction** car on forme des liaisons C-H

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

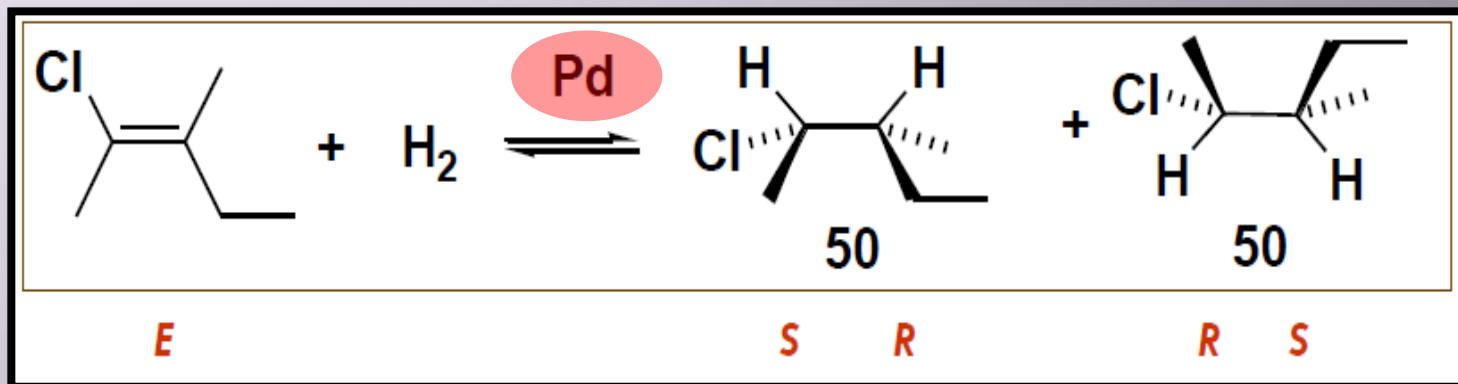


**Addition du H<sub>2</sub> en SYN !**

Equiprobabilité d'attaquer des deux côtés car la double liaison est plane.

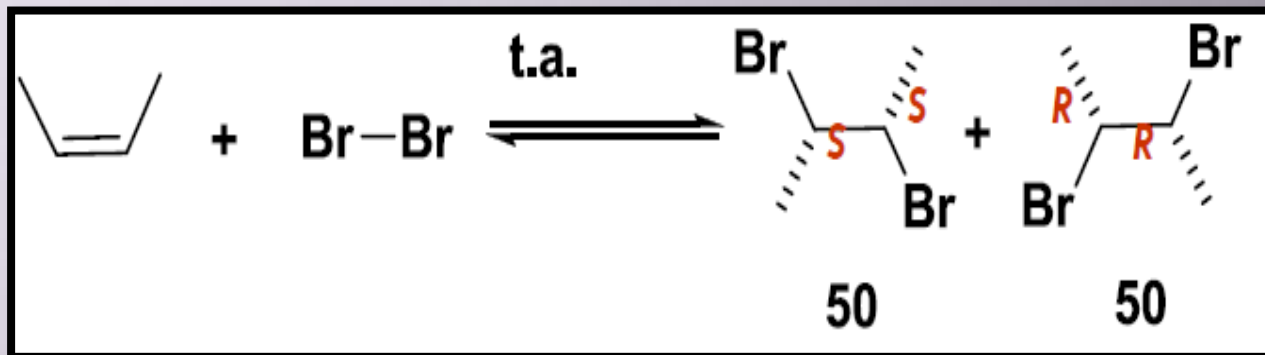
Cette réaction est non régiosélective (H<sub>2</sub>), stéréosélective et stéréospécifique !

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



En changeant la configuration du substrat, on change la configuration des stéréo-isomères formés on dira que la réaction est **stéréospécifique syn**.

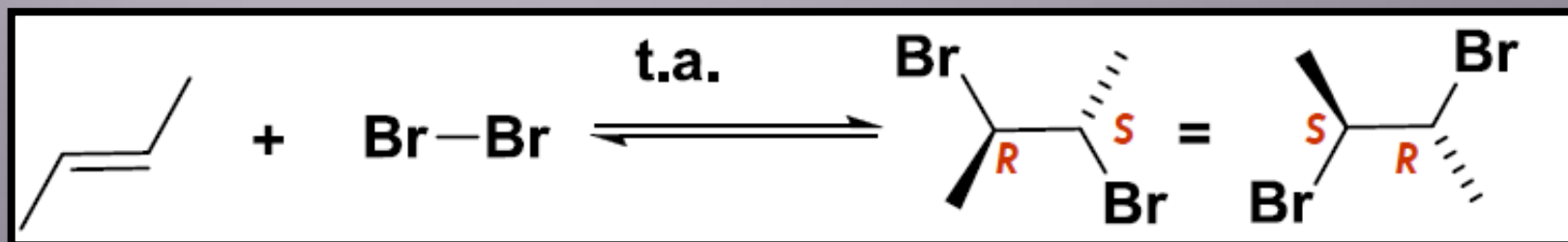
# III. Dihalogénation : Br<sub>2</sub>



**Addition du Br<sub>2</sub> en Anti !**

Br<sub>2</sub> n'est pas polarisé mais polarisable

Cette réaction est non régiosélective (Br<sub>2</sub>), stéréosélective et stéréospécifique !

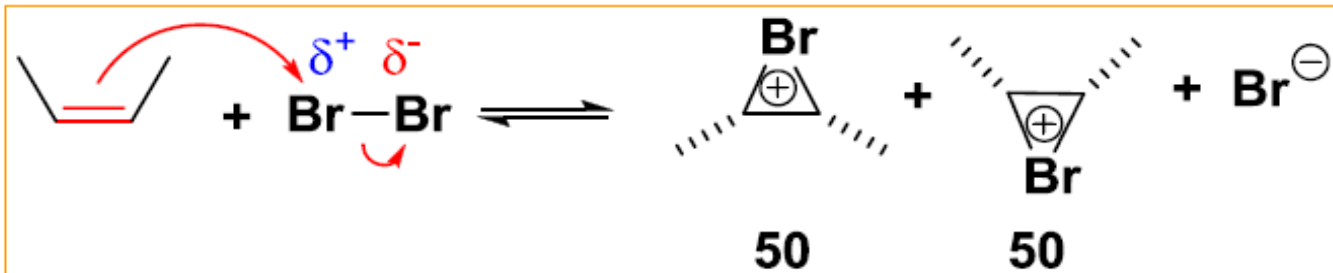


# III. Dihalogénation : Br<sub>2</sub>

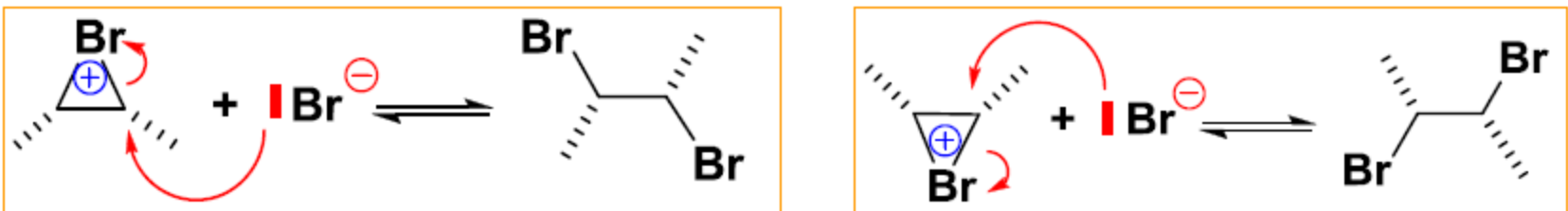
Avec **Br<sub>2</sub>** le mécanisme passe par un **ion ponté** car le brome est suffisamment volumineux.

Le Br exerce de forts effets inductifs sur les 2 carbones du cycle qui deviennent électrophiles.  
Cela favorise l'attaque du deuxième Br.

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



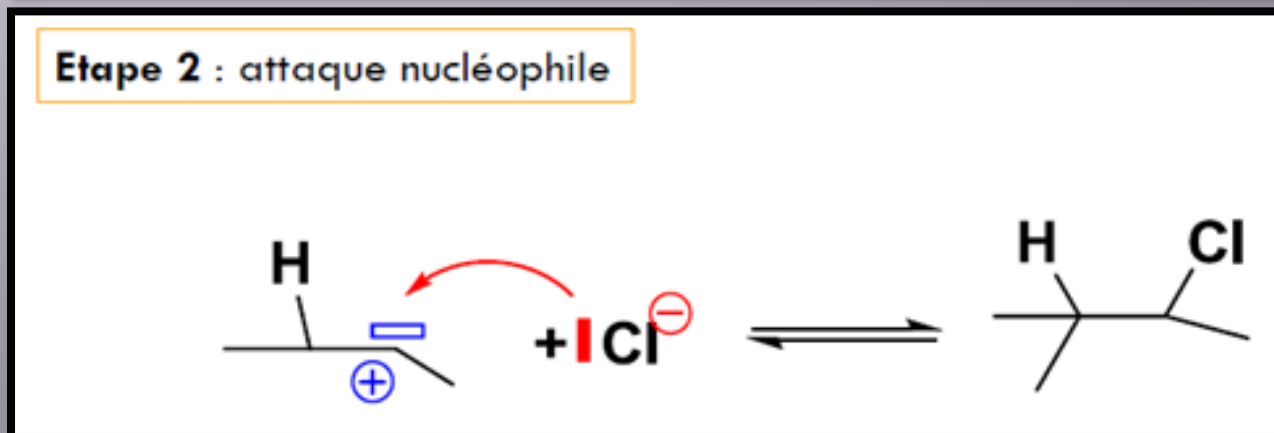
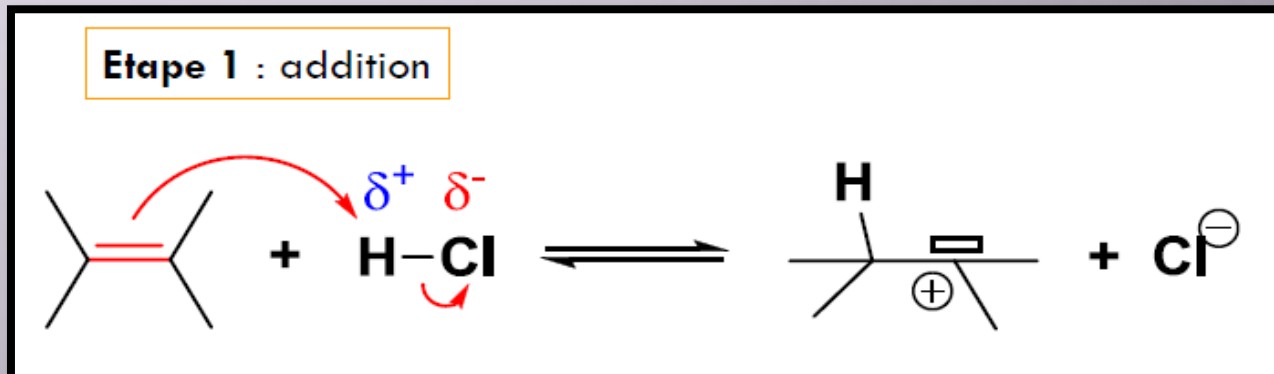
**Etape 2** : ouverture de l'ion ponté bromonium par l'ion bromure : S<sub>N</sub>2



# IV. Hydrohalogénéation : HBr/HCl

Puisque le proton  $H^+$  est très petit, un mécanisme avec un ion ponté n'est pas envisageable.

➤ Un Mécanisme par passage avec carbocation va avoir lieu.



# IV. Hydrohalogénéation : HBr/HCl

Les Hydrohalogénations sont **régiosélectives** suivant la règle de Markovnikov.

**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. »



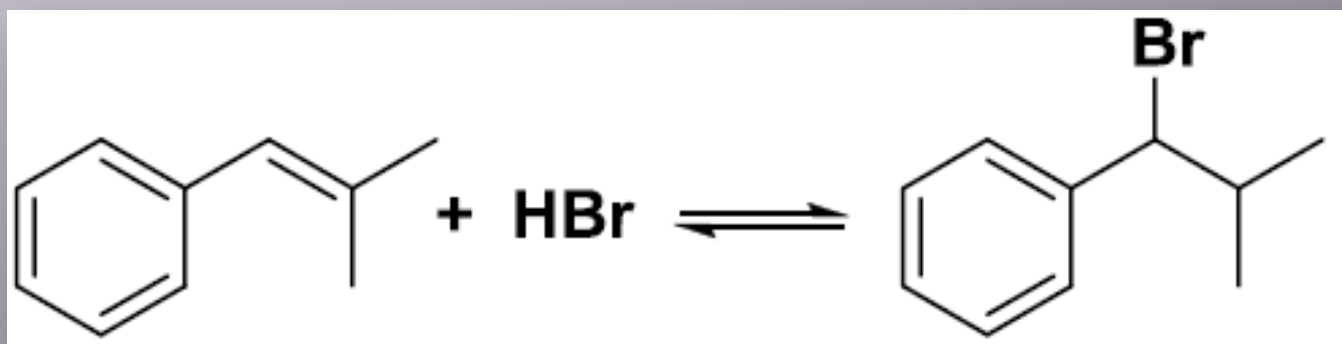
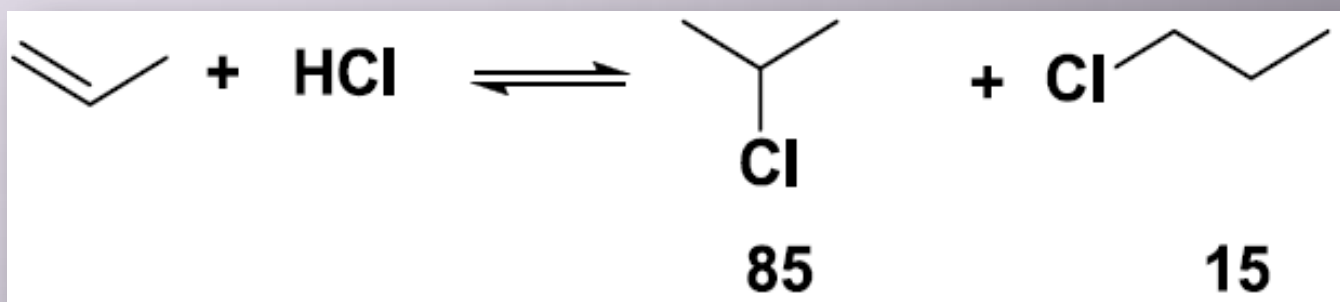
**En français :**



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

# IV. Hydrohalogénéation : HBr/HCl

Exemple :



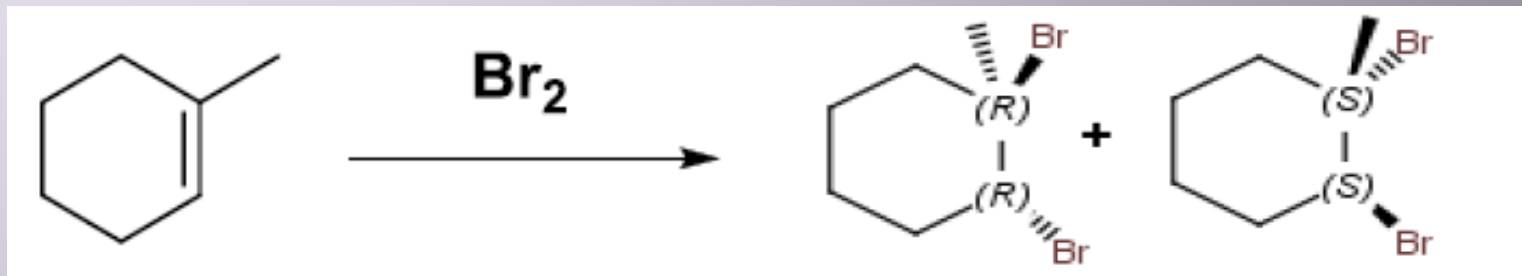
# IV. Hydrohalogénéation : HBr/HCl

## Stéréosélectivité :

- 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 !

QUESTIONS ??

# V. QCM d'entraînement

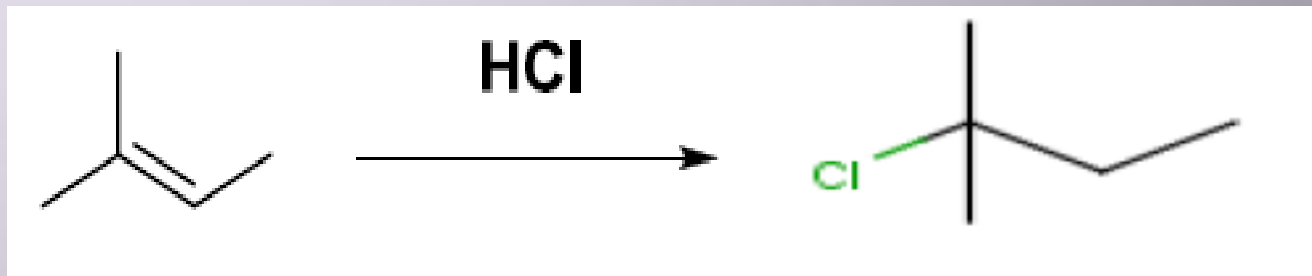


## Dihalogénéation

Cette réaction est non régiosélective ( $\text{Br}_2$ ), stéréosélective et stéréospécifique en anti !

Les Br sont bien opposés (avant/arrière)

# V. QCM d'entraînement



## Hydrohalogénéation

Cette réaction est régiosélective et non stéréosélective

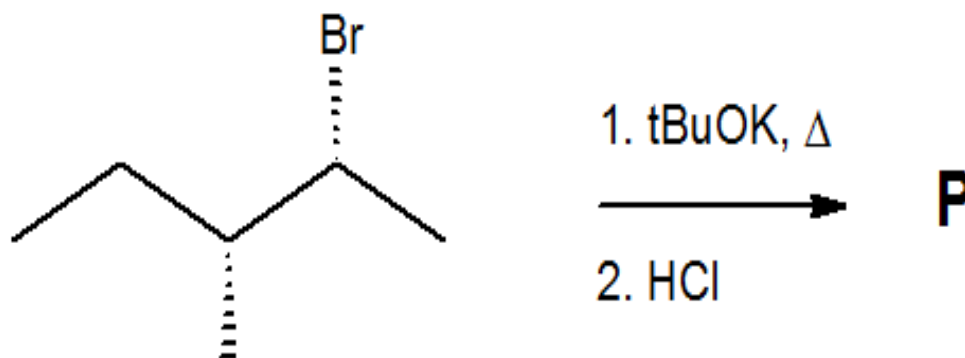
Pas de carbone asymétrique ici

## Règle de Markovnikov :

**On forme le dérivé halogéné le plus substitué**

# V. QCM d'entraînement

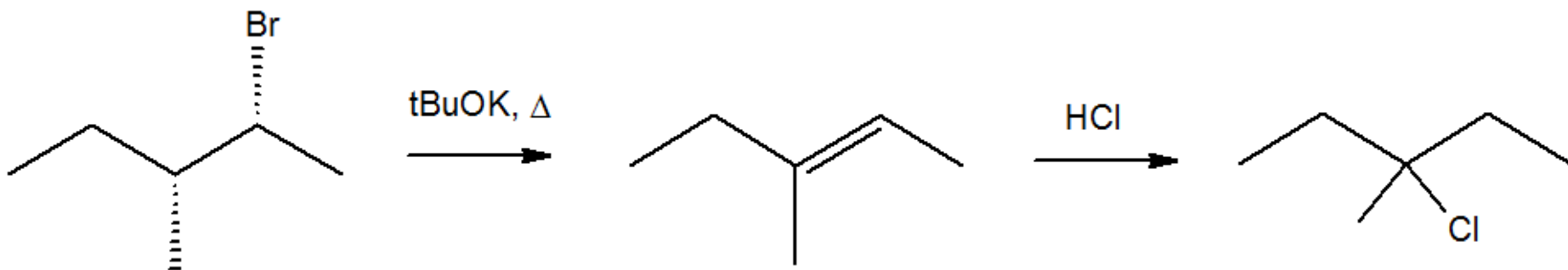
Concernant les réactions ci-dessous, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s)



- A. La réaction 1 suit majoritairement un mécanisme de type E1
- B. La réaction 1 conduit majoritairement au (*E*)-3-méthylpent-2-ène
- C. Le mécanisme de la réaction 2 passe par un ion ponté
- D. La réaction 2 conduit majoritairement à un seul composé **P** achiral
- E. A, B, C et D sont fausses

# V. QCM d'entraînement

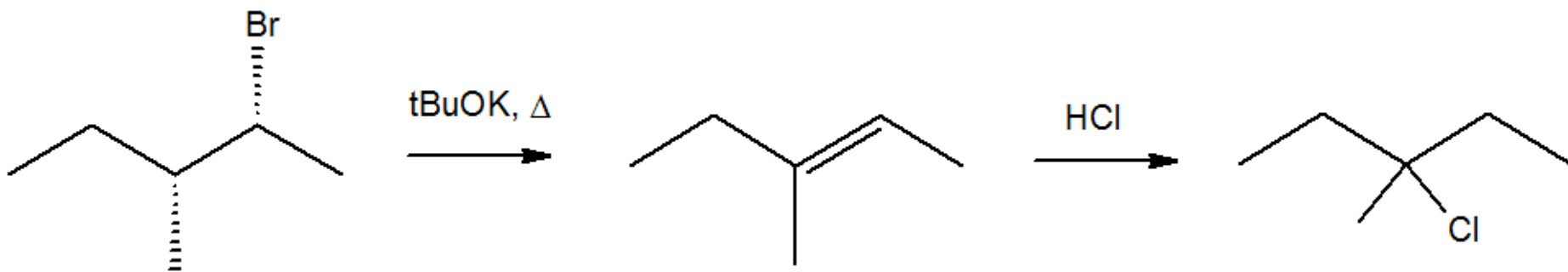
Concernant les réactions ci-dessous, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s)



- A. La réaction 1 suit majoritairement un mécanisme de type E1
- B. La réaction 1 conduit majoritairement au (E)-3-méthylpent-2-ène
- C. Le mécanisme de la réaction 2 passe par un ion ponté
- D. La réaction 2 conduit majoritairement à un seul composé **P** achiral
- E. A, B, C et D sont fausses

# V. QCM d'entraînement

Concernant les réactions ci-dessous, indiquez la ou les proposition(s) exacte(s)



- A. La réaction 1 suit majoritairement un mécanisme de type E1  
C'est une E2, présence de la Base Forte tBuOK
- B. La réaction 1 conduit majoritairement au (E)-3-méthylpent-2-ène
- C. Le mécanisme de la réaction 2 passe par un ion ponté  
Une hydrohalogénéation ne passe jamais par un ion ponté
- D. La réaction 2 conduit majoritairement à un seul composé **P** achiral
- E. A, B, C et D sont fausses

# FIN



Le Tutorat est gratuit. Reproduction et vente sont interdites.