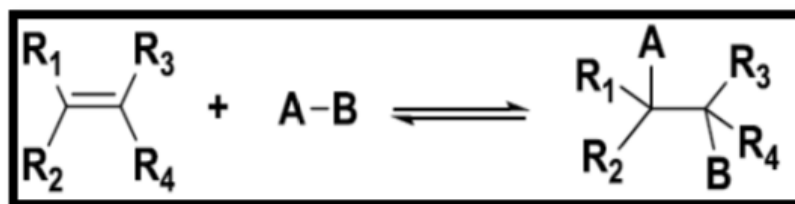


# Séance d'anticipation

## I/ Additions électrophiles

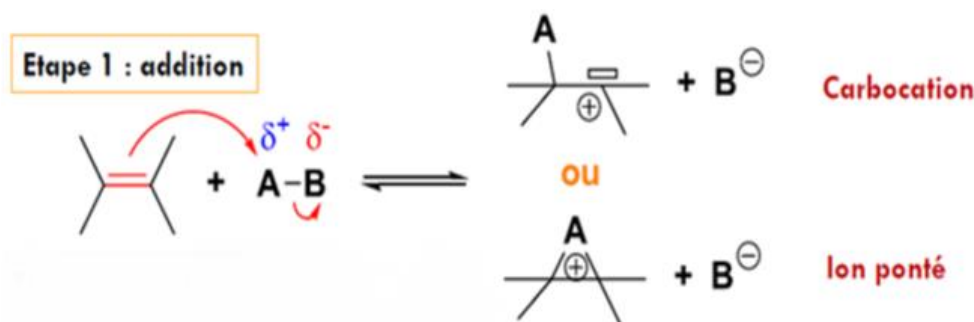
### A) Mécanisme général



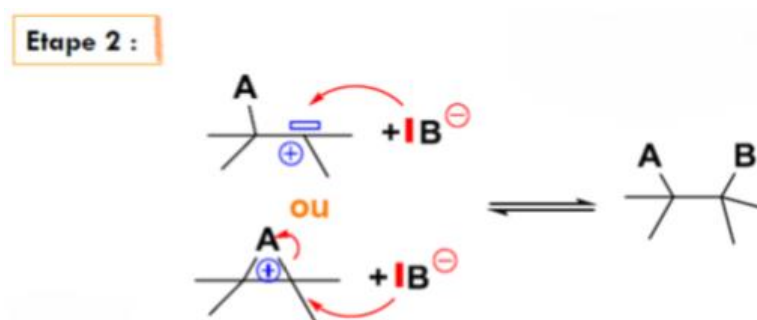
- ✓ Le principe d'une addition électrophile est de briser une liaison  $\Pi$  pour former deux liaisons  $\sigma$ .

L'addition se fait en **deux 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** (cf. *dihalogénéation avec  $Br_2$* ), ce qui dans les deux cas aboutit à un composé électrophile.



- ✓ **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

**Ergo** : 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*).

**Stéréosélectivité** : 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  $2n$  stéréoisomères maximum.

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

## B) La dihydrogénation

Cette réaction est **favorisée thermodynamiquement**, toutefois il y a un **blocage cinétique** (*les molécules ne parviennent pas à se rencontrer car le H<sub>2</sub> est un gaz*) et elle ne peut avoir lieu sans la présence d'un **catalyseur**.

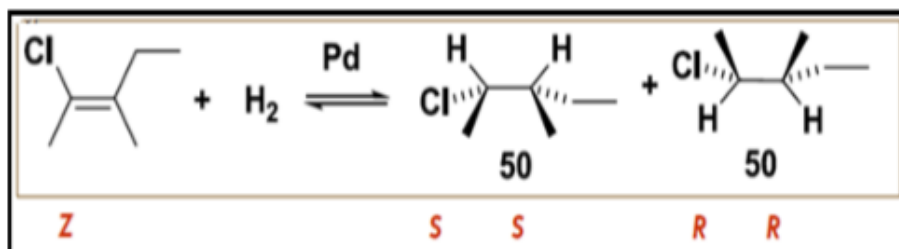
On utilise l'un des catalyseurs suivant :

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

**NB** : Il s'agit d'une **catalyse hétérogène**, puisqu'on utilise ici un métal. La présence de l'un de ces catalyseurs est **INDISPENSABLE** pour que le H<sub>2</sub> et l'alcène se rencontrent et que la réaction ait lieu.

La dihydrogénation est également une **réaction de réduction** puisqu'un forme des liaisons C – H.

Au cours de cette réaction, on part d'un alcène et on forme un alcane.

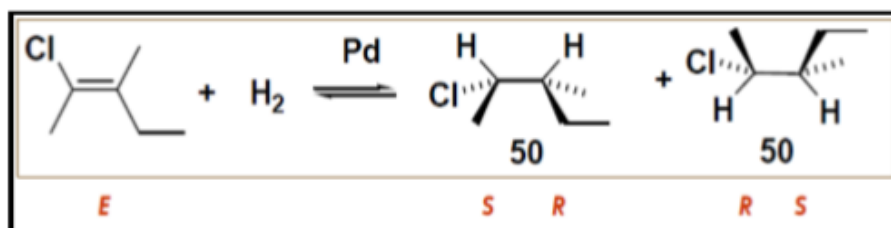


C'est une **addition en SYN** : les 2 H sont du même côté.

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

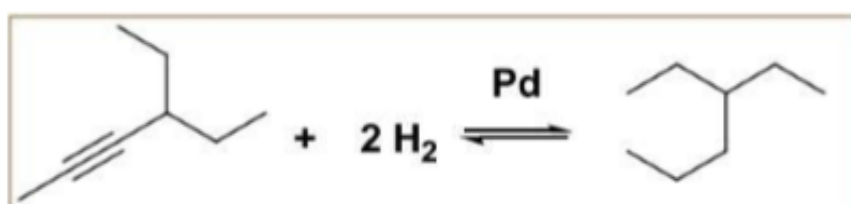
Cette réaction est **non régiosélective, stéréosélective et stéréospécifique**.

- **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. Or,  $2^2 = 4$ , ce qui fait que 4 stéréoisomères sont possibles. Pourtant, on n'obtient que deux des 4 stéréo-isomères possibles.
- **Stéréospécifique** : si on part de l'alcène E, on forme les autres stéréo-isomères :

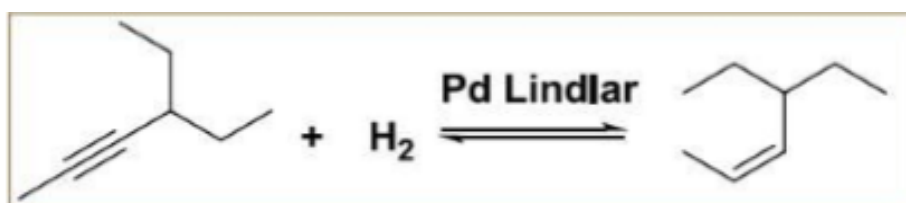


❖ Cas des alcynes :

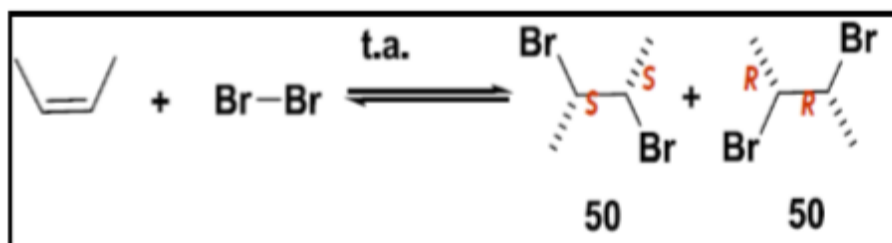
Pour obtenir un alcane à partir d'un alcyne, le principe est le même, à ceci près que l'on va devoir utiliser **deux fois plus de H<sub>2</sub>**.



Si l'on veut s'arrêter à l'alcène, on utilise un « catalyseur empoisonné », le palladium de Lindlar. On aura une stéréosélectivité (due à l'attaque en syn du H<sub>2</sub>) → formation de l'alcène Z (TOUJOURS +++).



### C) La dihalogénéation



L'attaque des 2 Br se fait en ANTI avec passage par un ion ponté (les bromes étant suffisamment volumineux).

Le Br exerce de forts effets inductifs attracteurs (rappel : ce sont des halogènes donc effet I) sur les 2 carbones du cycle formé par l'ion ponté. Ces carbones deviennent alors électrophiles : cela favorise l'attaque du deuxième Br.

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

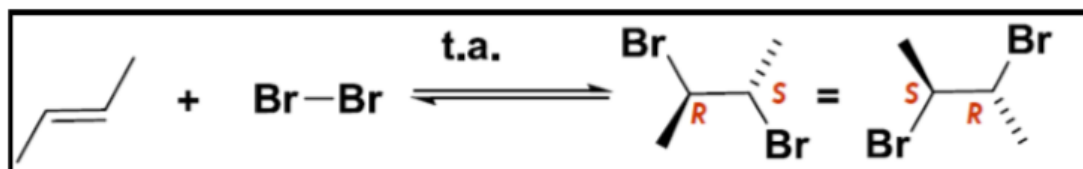


Etape 2 : ouverture de l'ion ponté bromonium par l'ion bromure :  $S_N2$



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.  
Or,  $2^2 = 4$ , ce qui nous donne quatre stéréoisomères possibles. Pourtant, 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** : La liaison  $Br_2$  est non polarisée (puisque les deux bromes ont la même électronégativité) mais **polarisable** (on peut induire un moment dipolaire qui va rendre la molécule très réactive).

**D) L'hydrohalogénéation** (non traité à la séance d'anticipation mais abordé avec certains groupes à la Tut'rentrée)

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

Cette réaction est **régiosélective** et respecte **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. »

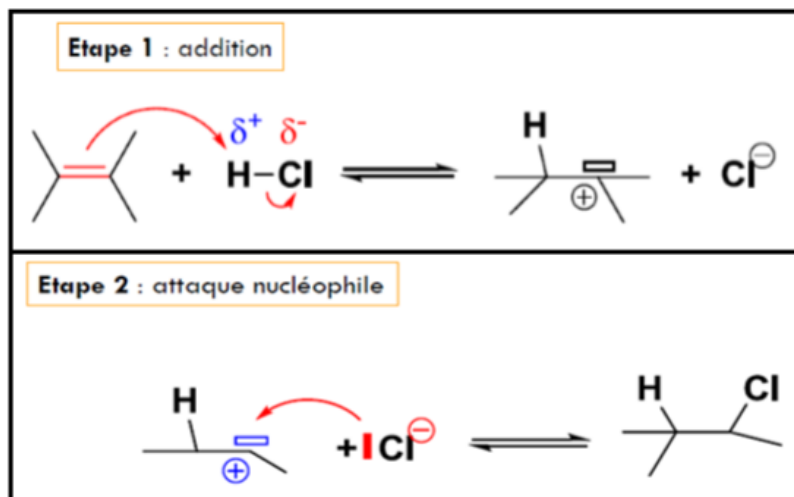
- On forme le dérivé halogéné **le plus substitué ou conjugué** ! Généralement l'hydrogène se fixe sur le carbone le moins substitué.

**Attention aux cas où le carbocation est stabilisé par mésomérie !!!**

**Stéréosélectivité :**

- **Si on ne forme pas de C\* ou 1 seul** → on n'a pas de stéréosélectivité (le carbocation peut s'attaquer d'un côté comme de l'autre de façon équiprobable)
- **Si on en forme 2** → il peut y avoir stéréosélectivité

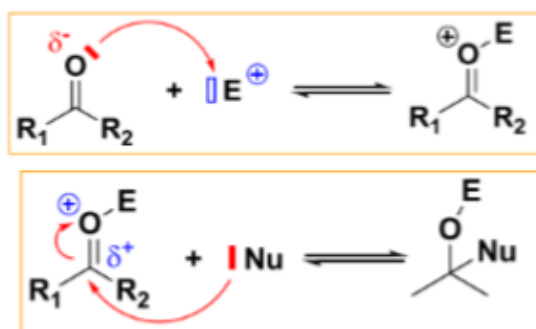
La réaction se déroule avec d'abord **attaque de la double liaison sur l'hydrogène** puis **attaque de l'halogène nucléophile sur le carbocation** :



## II/ Additions nucléophiles

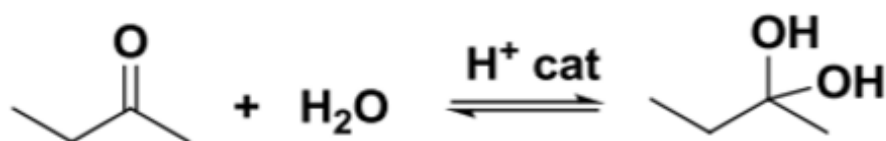
### A) Mécanisme général

L'addition nucléophile va nécessiter la présence d'une activation électrophile.



- ✓ L'électrophile se fixe sur l'oxygène via une réaction acido-basique, créant ainsi **un ion oxonium très réactif**.
- ✓ On va avoir formation sur le carbone d'un **site électrophile** que le nucléophile va pouvoir attaquer.
- ✓ La double liaison va quant à elle remonter sur l'oxygène, qui va alors retrouver son dnl.

## B) Hydratation des fonctions carbonyles



Cette réaction concerne à la fois **les cétones et les aldéhydes** : en présence **d'eau** (bon donneur de nucléophiles de type OH<sup>-</sup>), elles vont subir une **addition nucléophile** aboutissant à **un diol géminé**.

Cette réaction étant lente, elle nécessite **une catalyse acide OU basique** qui va jouer le rôle **d'activation électrophile**.

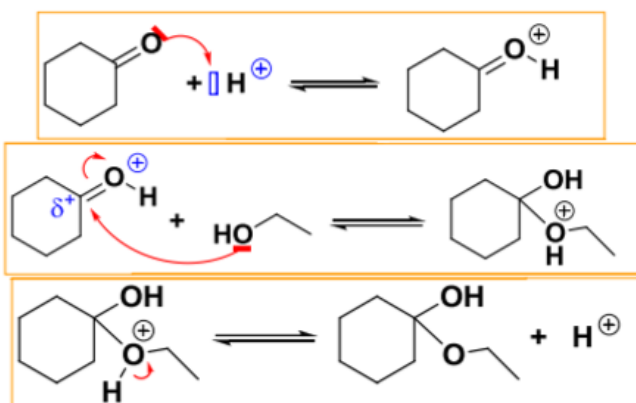
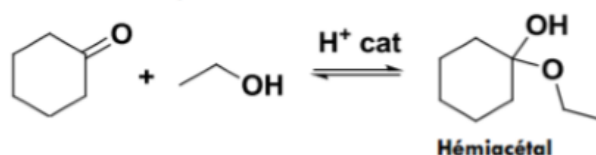
Réaction **renversible**, sous contrôle thermodynamique : les formes carbonyles et diols vont « coexister »

- ✓ La forme **céton**e sera plus stable que la forme diol : elle sera donc **majoritaire**
- ✓ La forme **aldéhyde** sera moins stable que la forme diol : elle sera donc **minoritaire**

## C) Hémiacétalisation

Cette **addition nucléophile** peut se faire sur **une aldéhyde ou une cétone** et implique la **présence d'un alcool**.

Cette réaction nécessite **une catalyse acide** qui va permettre **une activation électrophile**.

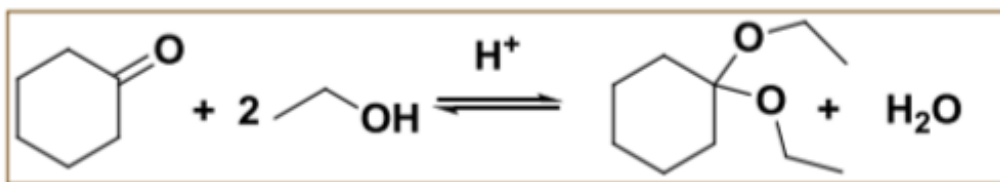


- **Formation de l'ion oxonium** grâce à l'activation électrophile par les protons
- **Attaque de l'alcool nucléophile** sur le carbone électrophile
- **Rabat de la double liaison et restitution du catalyseur acide**

**NB** : On retrouve cette réaction dans les sucres (voir Biochimie)

## D) Acétalisation

Un excès d'alcool peut entraîner **une réaction de type SN1** aboutissant à la formation **d'une fonction acétal et d'une molécule d'eau**.



Cette réaction d'addition nucléophile nécessite également **une catalyse acide**, ainsi qu'**une fonction alcool en plus**.

Là encore, on aura passage par **un ion oxonium** et la réaction sera sous contrôle thermodynamique, donc **renversible**.

