

## Chapitre V : Réactions d'addition électrophile

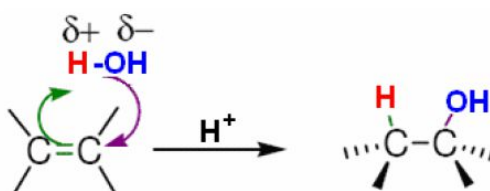
### I. INTRODUCTION :

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).

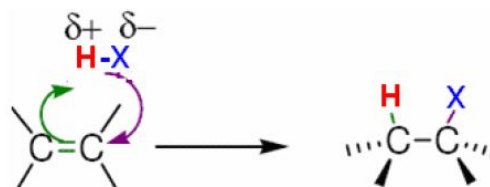
Les alcènes peuvent subir des réactions d'addition (ouverture de la double liaison C=C par rupture de la liaison  $\pi$ ). La liaison  $\pi$  est plus fragile que la liaison  $\sigma$ , c'est un site très réactif, de forte densité électronique.

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

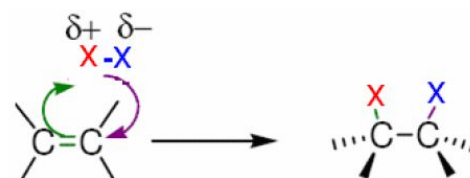
- Réactions d'**hydratation** :



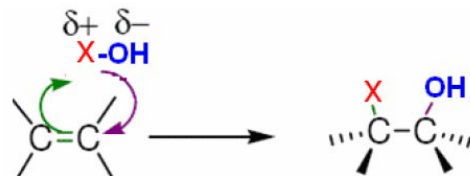
- Réactions d'**hydrohalogénéation** :



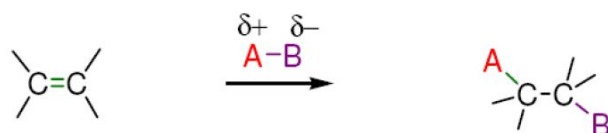
- Réactions de **dihalogénéation** :



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

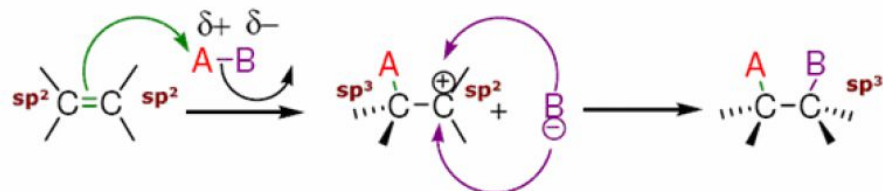


D'une manière générale, le bilan d'une réaction d'addition électrophile s'écrit :



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

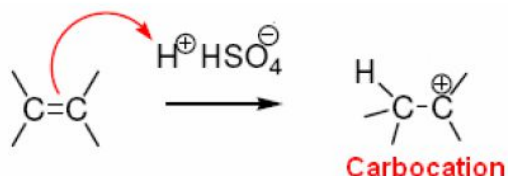
- Une **étape lente** qui correspond à l'attaque nucléophile de l'alcène sur le site électrophile du réactif (A-B) : ce qui conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel instable : un **carbocation** plan.
- Une **étape rapide** qui correspond à l'attaque du nucléophile B<sup>-</sup> sur le carbocation.



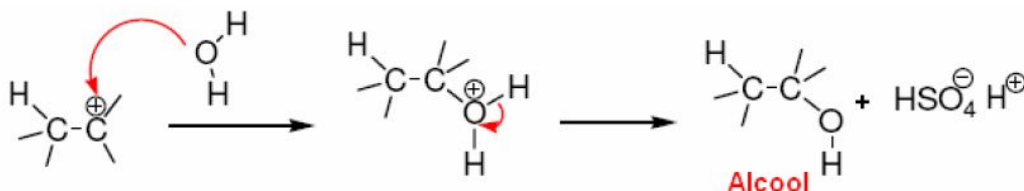
## II. RÉACTIONS D'HYDRATATION sur les ALCÈNES :

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

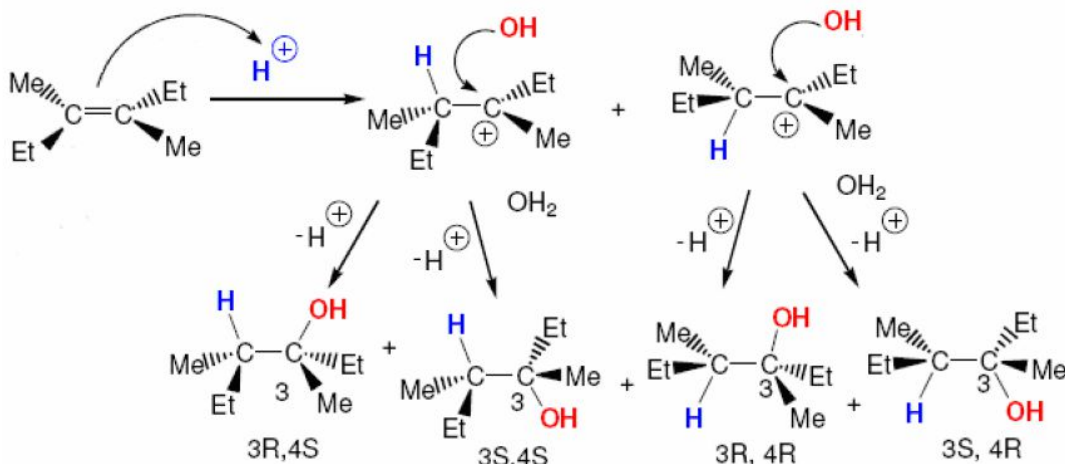
**1<sup>ère</sup> étape** : Formation du carbocation (**CC**) intermédiaire :



**2<sup>ème</sup> 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 :

- ❖ 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 CH<sub>3</sub>** stabilisent le carbocation (**Règle de Markovnikov**).

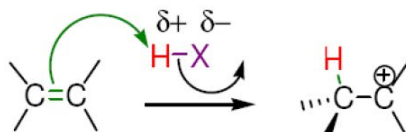
**Règle de Markovnikov:** lors de l'addition électrophile ionique d'un composé A<sup>δ+</sup>-B<sup>δ-</sup> sur un alcène dissymétrique, B se fixe sur le carbone le plus substitué (le moins hydrogéné).

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

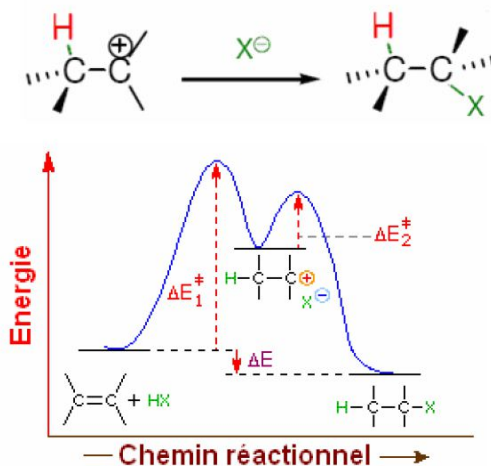
## III. RÉACTIONS D'HYDROHALOGÉNATION sur les ALCÈNES :

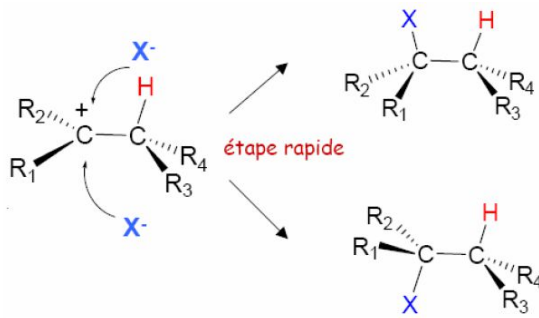
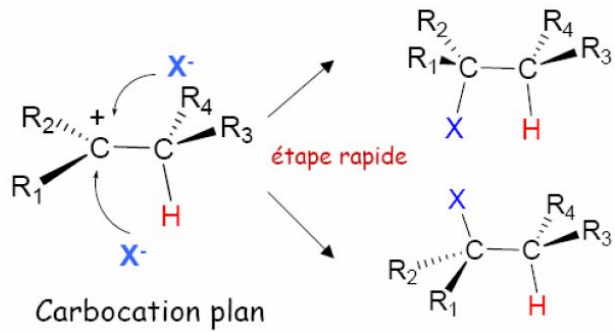
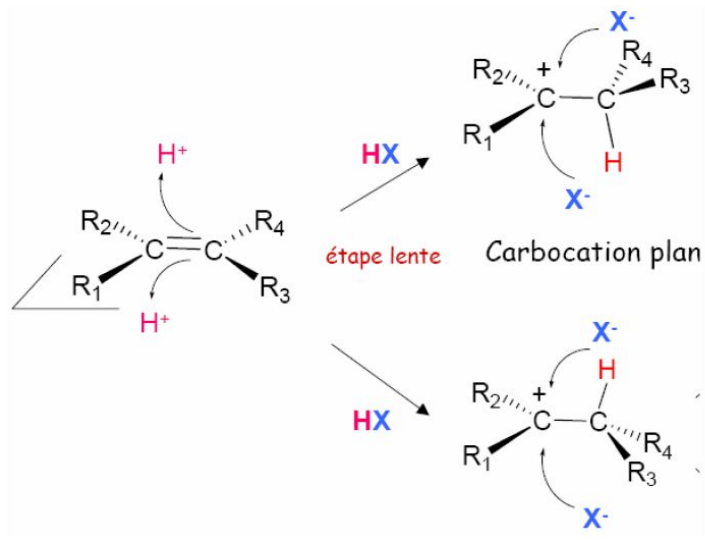
**1) Mécanisme de la réaction :** Les différents acides halohydriques HX (chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique) s'additionnent sur les alcènes pour donner des dérivés monohalogénés.

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

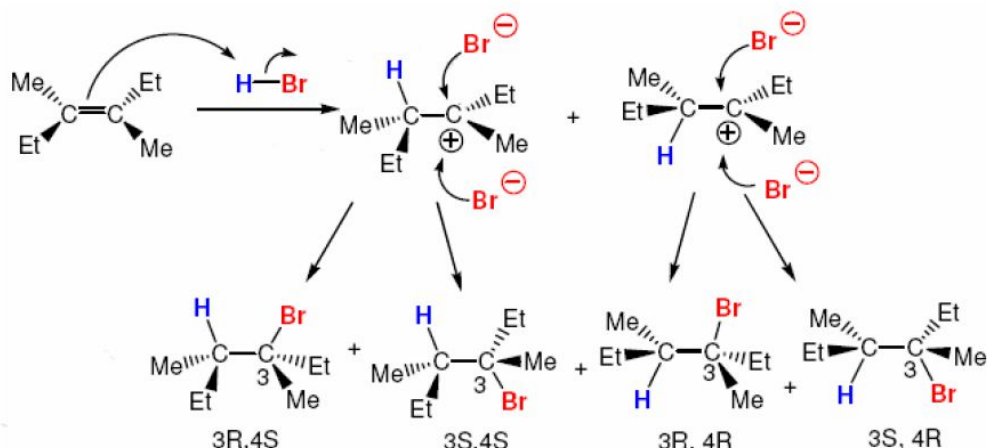


**2ème étape :** L'ion halogénure vient alors attaquer le carbocation pour finalement former la molécule halogénée :





**Exemple : (E)-3,4-diméthylhex-3-ène**



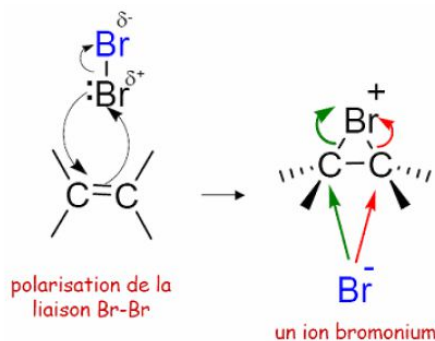
### 3) Régiosélectivité et Stéréosélectivité:

- 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**.

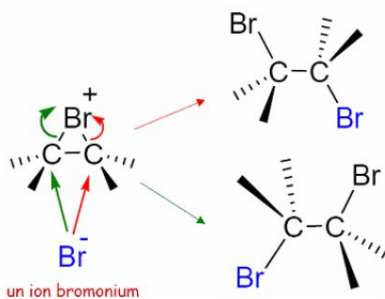
## IV. RÉACTIONS de DIHALOGÉNATION sur les ALCÈNES :

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

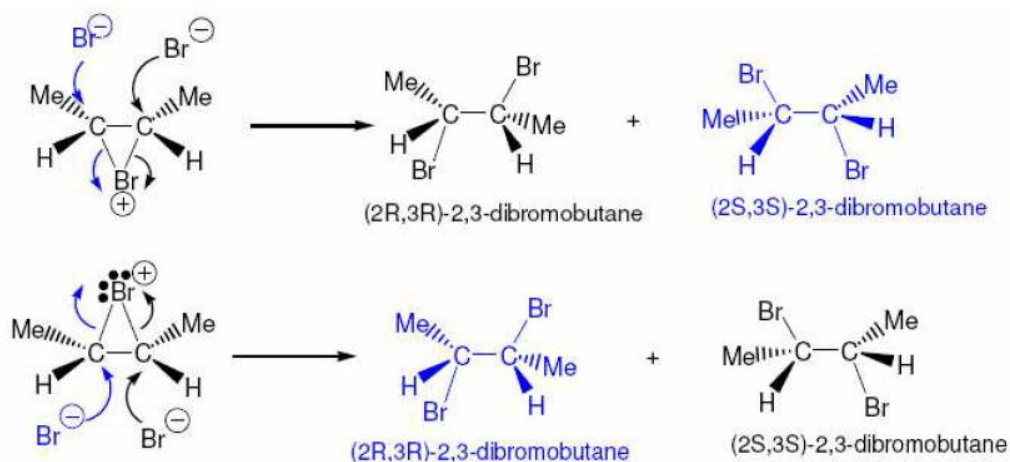
**1ère étape :** L'atome de brome ( $X^+$ ) vient former sur le substrat un **pont halonium** (bromonium) par-dessus la liaison C-C :



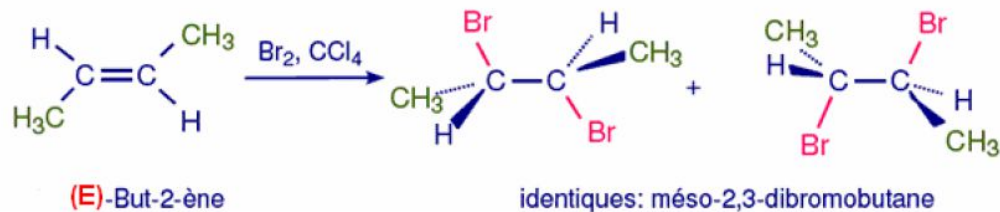
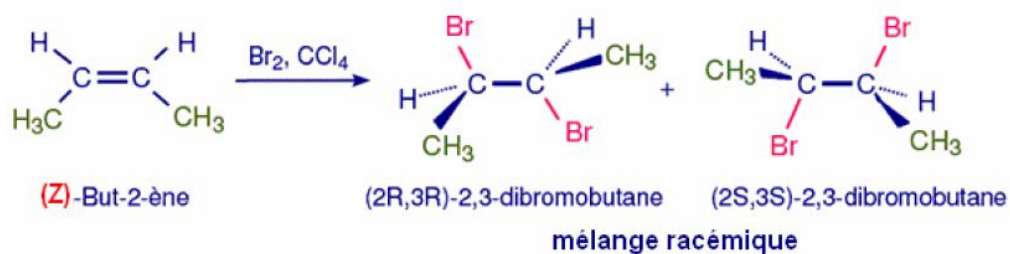
**2ème étape :** L'halogénure ( $X^-$ ) libéré, attaque l'intermédiaire réactionnel en **anti**, générant ainsi un composé dihalogéné (dibromé) :



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



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



**2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :**

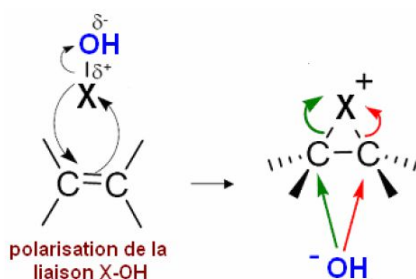
- ❖ La dihalogénéation est une réaction **non-régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison C=C.

- ❖ 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**.

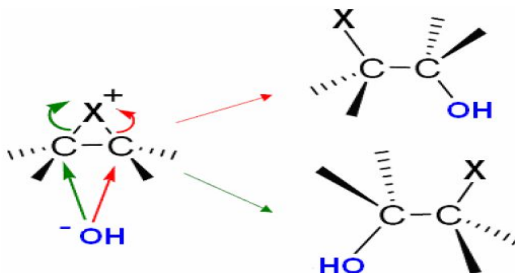
### V. ADDITION D'ACIDES HYPOHALOGÉNEUX sur les ALCÈNES :

**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.

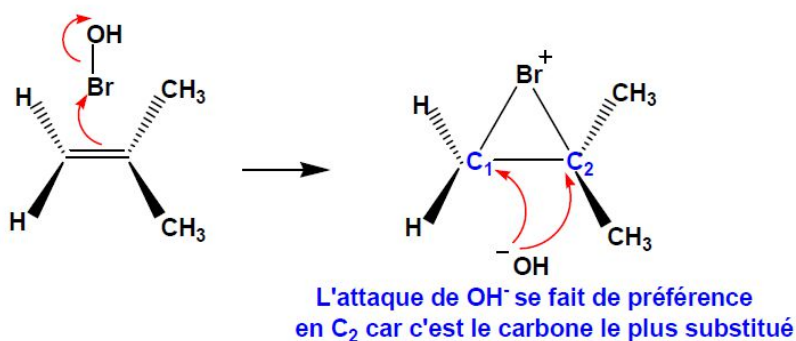
- **1ère étape :** L'atome de brome ( $X^+$ ) vient former sur le substrat un **pont halonium** par-dessus la liaison C-C :

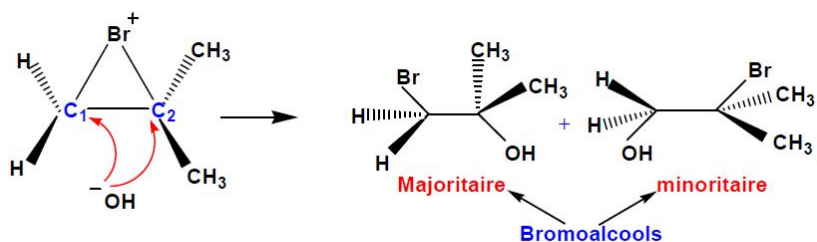


- **2ème étape :** L'ion ( $OH^-$ ) attaque le pont halonium en **anti**, générant ainsi un halogéno-alcool :



**Exemple :**





### 2) Régiosélectivité et Stéréosélectivité :

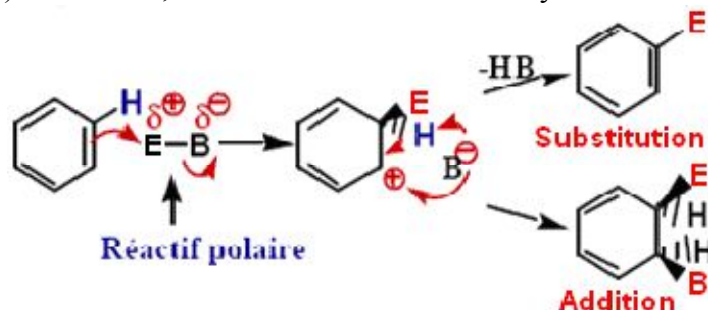
- ❖ L'addition des acides hypohalogéneux est une réaction **non régiosélective** pour un alcène symétrique, qui peut être attaqué d'un côté ou de l'autre de la liaison  $\text{C}=\text{C}$ .
- ❖ Puisque la rotation autour de  $\text{C}-\text{C}$  est impossible, le nucléophile ne peut attaquer que d'un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



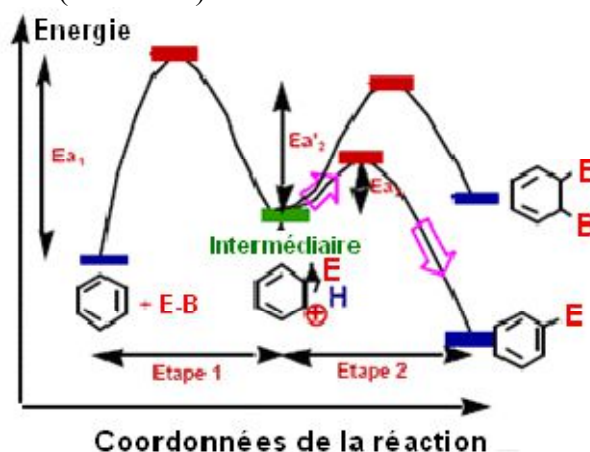
Chapitre VI : Réactions de Substitution Electrophile

I. INTRODUCTION :

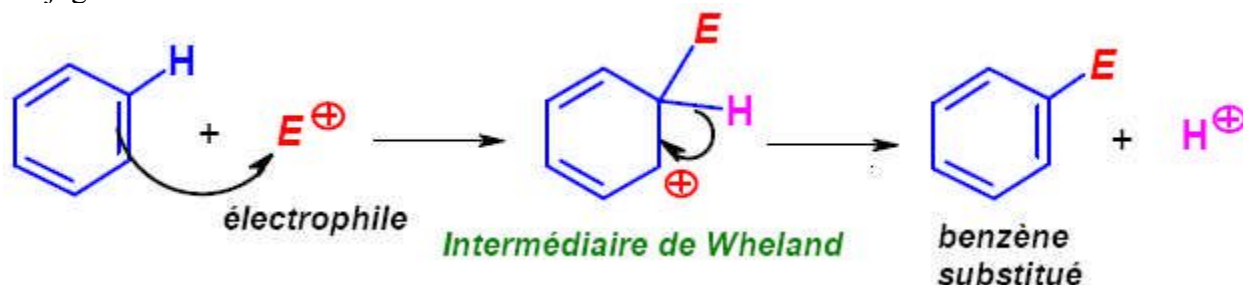
Bien que le benzène soit un composé insaturé, il donne difficilement des réactions d'addition (les arènes sont moins réactifs que les alcènes). Par contre, les réactions de substitution y sont faciles.



Les réactions d'addition sont défavorisées car le produit d'addition n'est plus aromatique (destruction d'une double liaison). De plus, dans la deuxième étape, l'élimination de H<sup>+</sup> (réaction 1) qui rétablit l'aromaticité est plus rapide que l'addition de B<sup>-</sup> sur le carbocation (réaction 2).



Les substitutions électrophiles concernent les composés aromatiques. Dans ces composés, la présence des électrons π délocalisés, fortement polarisables, confère au cycle aromatique, un caractère nucléophile. L'action des électrophiles sur ces composés conduit à des produits de substitution d'un hydrogène par l'électrophile E. Le système conjugué des 3 doublets électrons π est conservé.



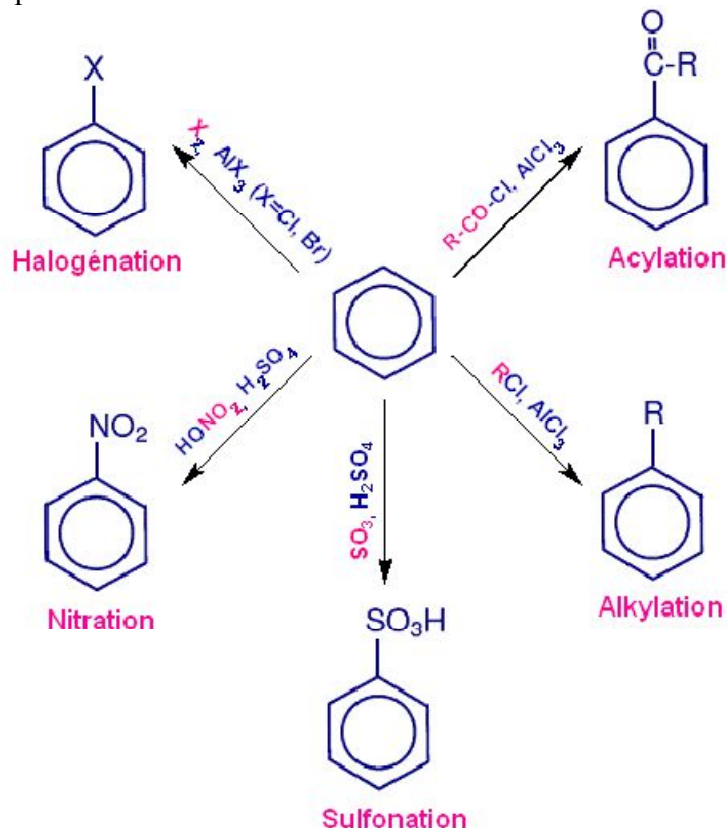
Le réactif peut être :

- un électrophile possédant une déficience électronique réelle,
- plus généralement, une molécule ayant un atome à caractère électrophile (un dérivé halogéné, un composé insaturé polarisé...)

Les réactions de substitution électrophile sont catalysées par des :

- acides protoniques forts ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )
- acides de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ) où le métal présente une lacune électronique.

Les diverses transformations que nous devons étudier sont rassemblées sur le schéma suivant :

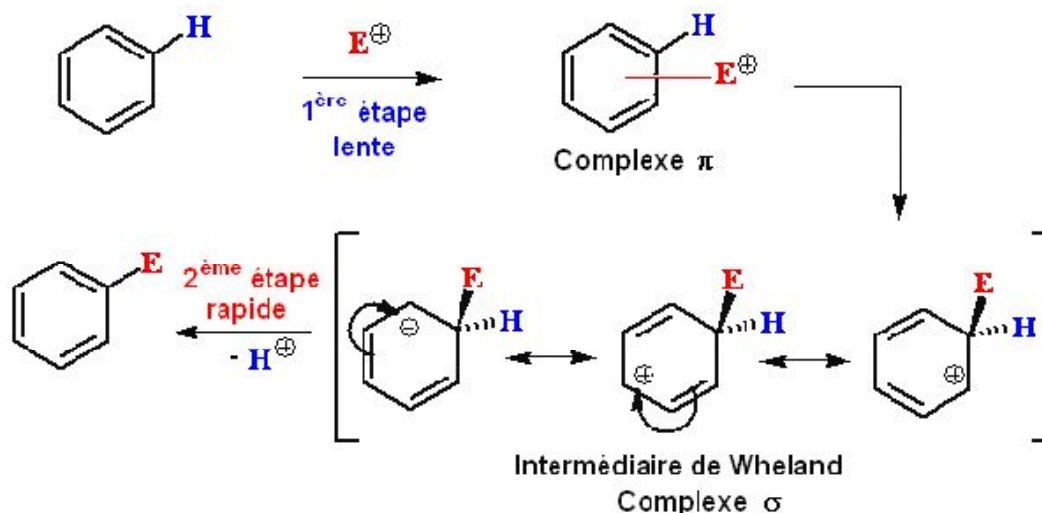


Le mécanisme est identique pour toutes ces réactions. Ce qui diffère d'une réaction à une autre, c'est la nature de l'électrophile.

## II. SUBSTITUTION ÉLECTROPHILE

**1) Mécanisme général de la substitution électrophile** : le mécanisme se déroule en 2 étapes principales, il se résume comme suit :

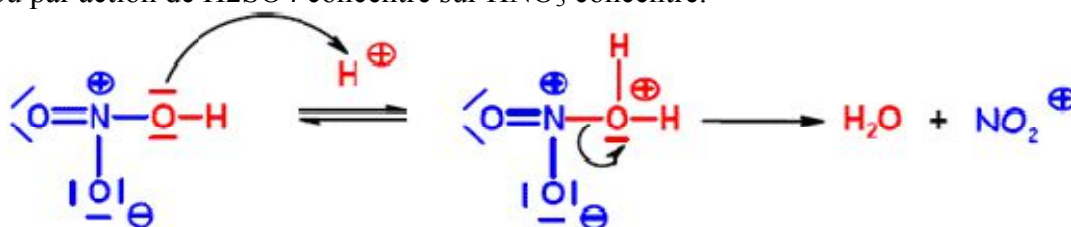
- formation d'un complexe sigma
- suivie d'une élimination qui restaure l'aromaticité du cycle.



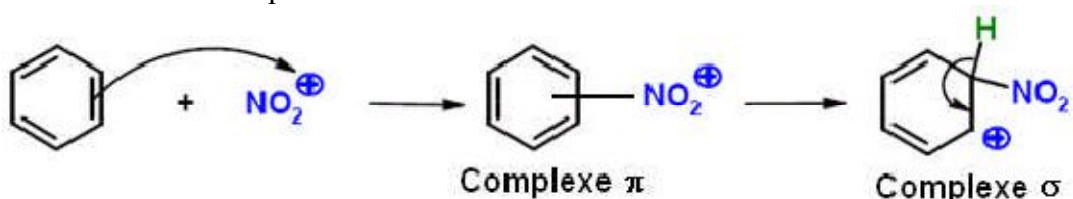
**Remarque :** Les différentes formes mésomères de l'ion intermédiaire formé, contribuent à la stabilité de l'espèce.

**2) Mécanisme de la Nitration :** introduction d'un groupement nitro ( $\text{NO}_2$ ) sur le noyau aromatique :

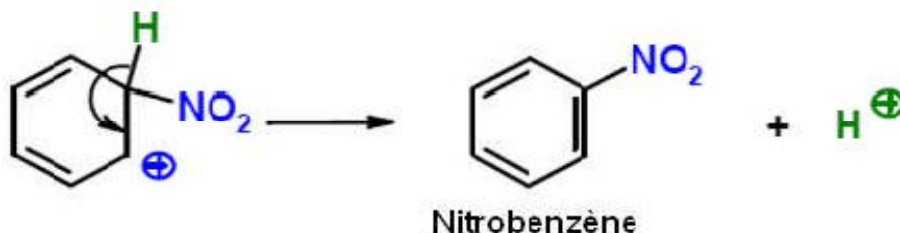
- **1ère étape :** formation du réactif électrophile : l'ion nitronium  $\text{NO}_2^+$  à partir de l'acide nitrique fumant  $\text{HNO}_3$  ou par action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sur  $\text{HNO}_3$  concentré.



- **2ème étape (lente) :** formation de l'intermédiaire de Wheland : Une fois l'électrophile  $\text{NO}_2^+$  formé, il attaque le noyau aromatique pour conduire à un "complexe  $\sigma$ ", peu stable, mais dont l'existence a été mise en évidence à très basse température.

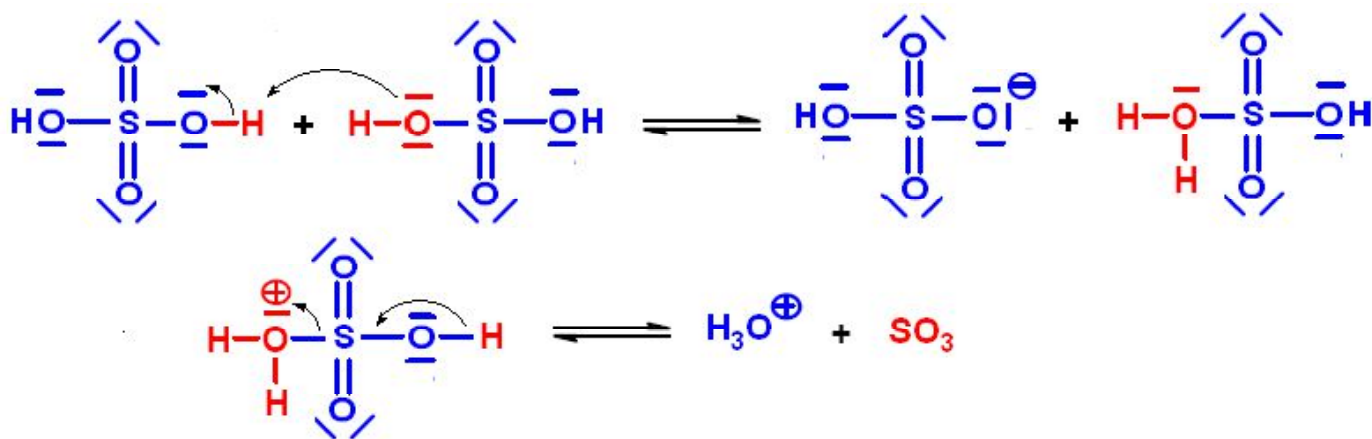


- **3ème étape (rapide) :** obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .

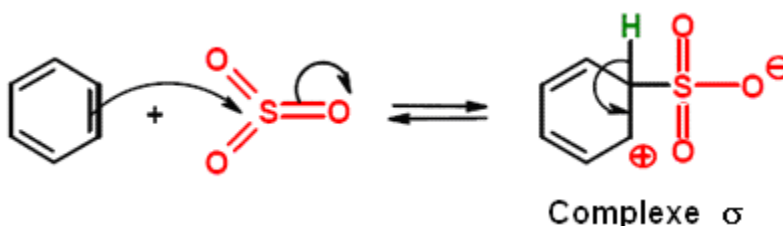


**3) Mécanisme de la Sulfonation :** introduction d'un groupement ( $\text{SO}_3$ ) sur le noyau aromatique :

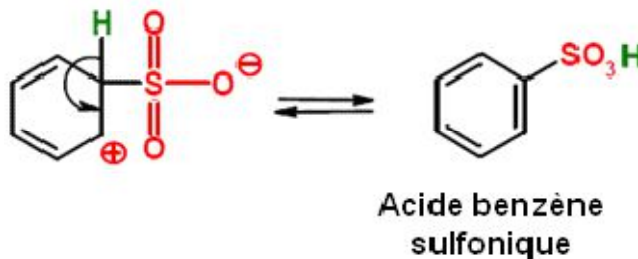
- **1ère étape :** formation du réactif électrophile neutre  $\text{SO}_3$  : l'électrophile  $\text{SO}_3$  est formé en milieu acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentré.



- **2ème étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



- **3ème étape** (rapide) : obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .



- 3) **Mécanisme de l'halogénéation**: Les halogènes sont  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{Br}^+$  et  $\text{I}^+$  et les produits obtenus sont respectivement le chlorobenzène, le bromobenzène, l'iodobenzène.

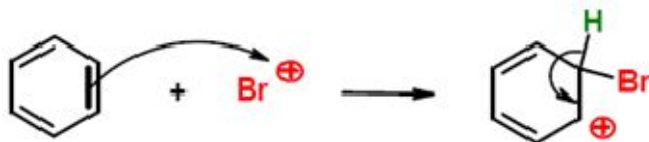
- Pour les réactions de chloration et de bromation, un catalyseur (acide de Lewis) est nécessaire pour polariser la liaison X-X et activer l'halogène en augmentant son électrophilie.
- Dans le cas de l'iodation, l'ion iodonium est formé à partir d'un agent oxydant tel :  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ...

**Cas de la Bromation:**

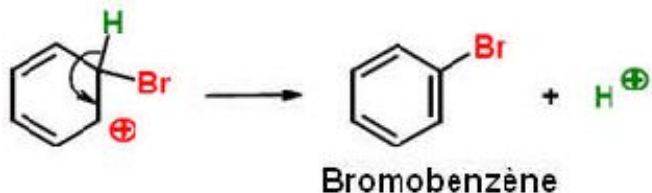
- **1ère étape** : formation du réactif électrophile  $\text{Br}^+$  :



- **2ème étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



- **3ème étape** (rapide): obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .



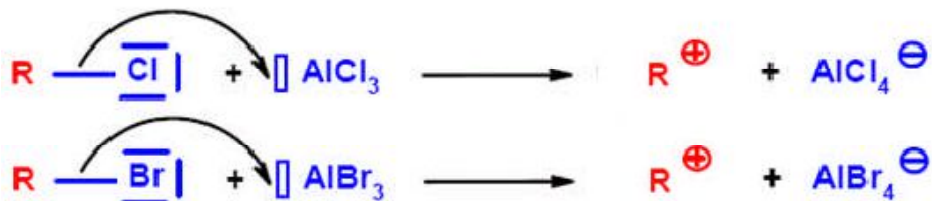
- **4ème étape** : Régénération du catalyseur :



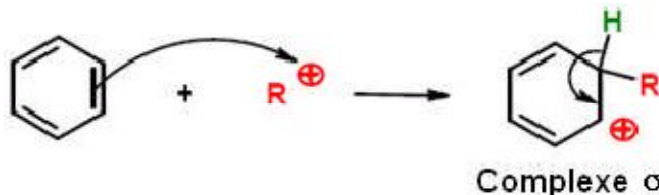
- 4) **Mécanisme de l'alkylation de Friedel – Crafts**: c'est la fixation d'une chaîne carbonée, linéaire ou ramifiée. L'électrophile  $\text{R}^+$  est un carbocation obtenu, à partir, d'un halogénure d'alkyle, d'un alcool ou d'un alcène.

**Remarque** : le carbocation intermédiaire qui se forme, peut subir un réarrangement (par migration d'un groupement) pour donner un carbocation plus stable.

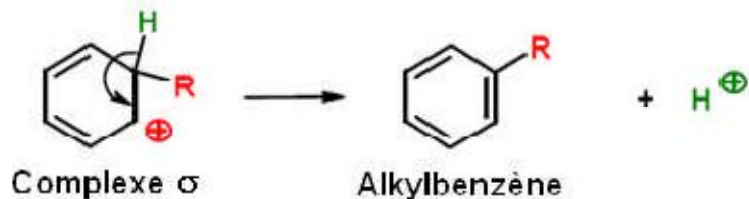
- **1ère étape** : formation du réactif électrophile  $\text{R}^+$  :  $\text{R}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$  est polarisée mais il n'y a jamais coupure spontanée en  $\text{R}^+$  et  $\text{X}^-$ . Un catalyseur, acide de Lewis, est nécessaire pour faciliter cette coupure.



- **2ème étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



- **3ème étape** (rapide): obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .

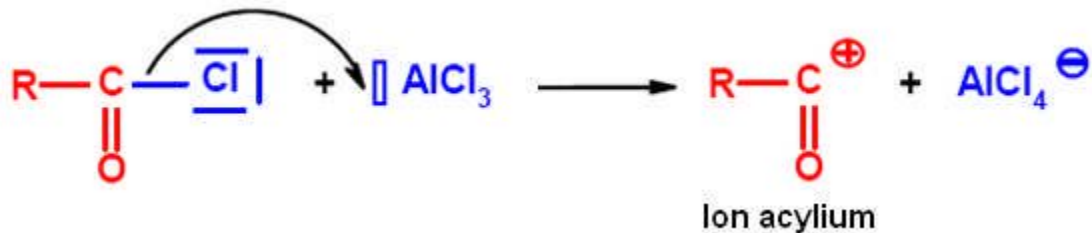


- **4ème étape** : Régénération du catalyseur :

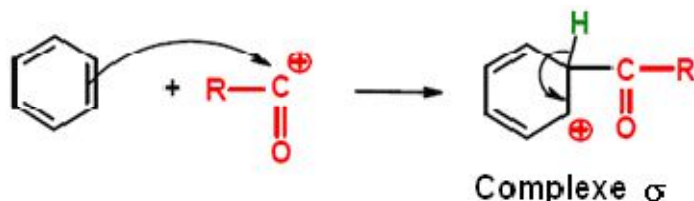


5) **Mécanisme de l'acylation de Friedel – Crafts**: L'électrophile est un carbocation acylium  $R-CO^+$  obtenu, à partir, d'un chlorure d'acide, ou d'un anhydride. L'acylation est une réaction semblable à l'alkylation, elle nécessite un catalyseur : acide de Lewis.

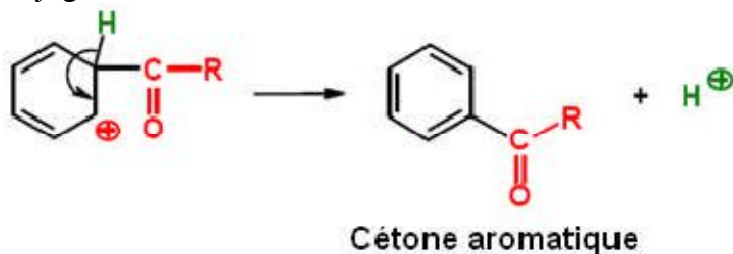
- **1ère étape** : formation du réactif électrophile  $R-CO^+$  :



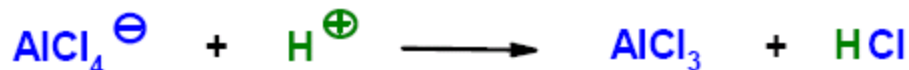
- **2ème étape** (lente) : formation de l'intermédiaire de Wheland :



- **3ème étape** (rapide) : obtention des produits de substitution : L'élimination rapide d'un proton permet de reformer le système conjugué des 3 doublets d'électrons  $\pi$ .



- **4ème étape** : Régénération du catalyseur :



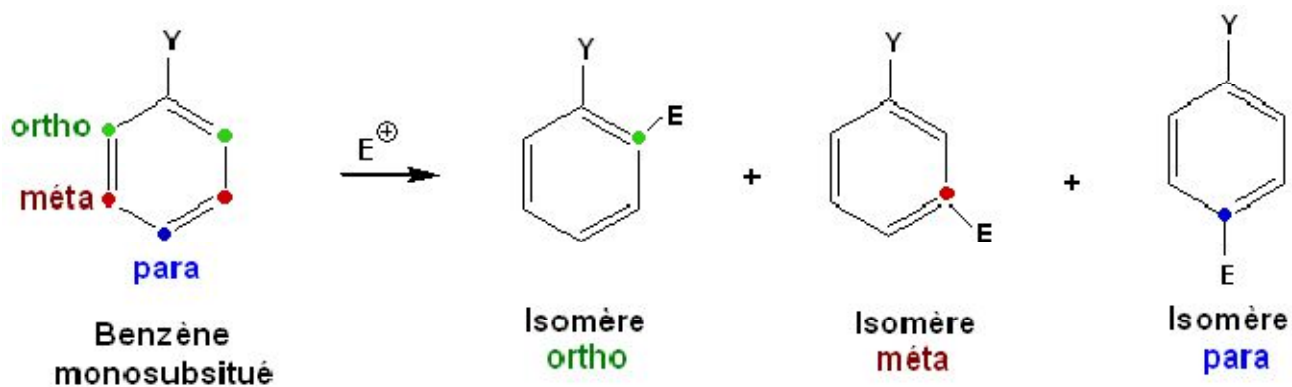
### III. POLYSUBSTITUTION ELECTROPHILE

#### 1) Effets d'orientation et d'activation d'un substituant déjà présent sur le cycle :

Lorsque l'on introduit un second électrophile (E) sur un cycle déjà substitué, deux questions s'imposent :

- La réaction est-elle favorisée ou défavorisée par la présence du premier groupement (Y), c'est-à-dire : la **vitesse** de la réaction, comparée à celle du benzène, augmente ou diminue ? C'est l'**activation**.
- Où se fixe le second substituant (E) : en position ortho, méta ou para ? C'est l'**orientation**.

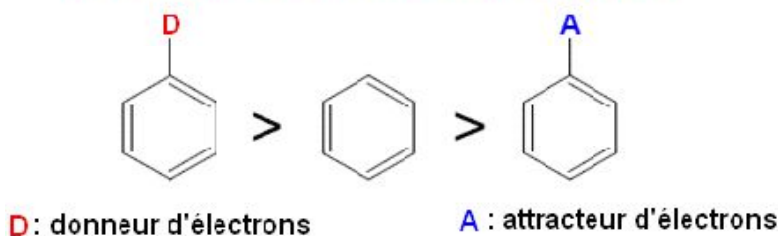
L'expérience montre que la réponse à ces deux questions ne dépend pas du substituant entrant (E) mais dépend du substituant fixé (Y).



Un groupement qui enrichit le noyau aromatique en électrons (**donneur d'électrons**) et qui rend le cycle plus réactif que le benzène (réaction plus rapide) est appelé **groupe activant**.

Un groupement qui diminue la densité électronique sur le noyau aromatique (**attracteur d'électrons**) et qui rend le cycle moins réactif que le benzène (vitesse plus petite) est appelé **groupe désactivant**.

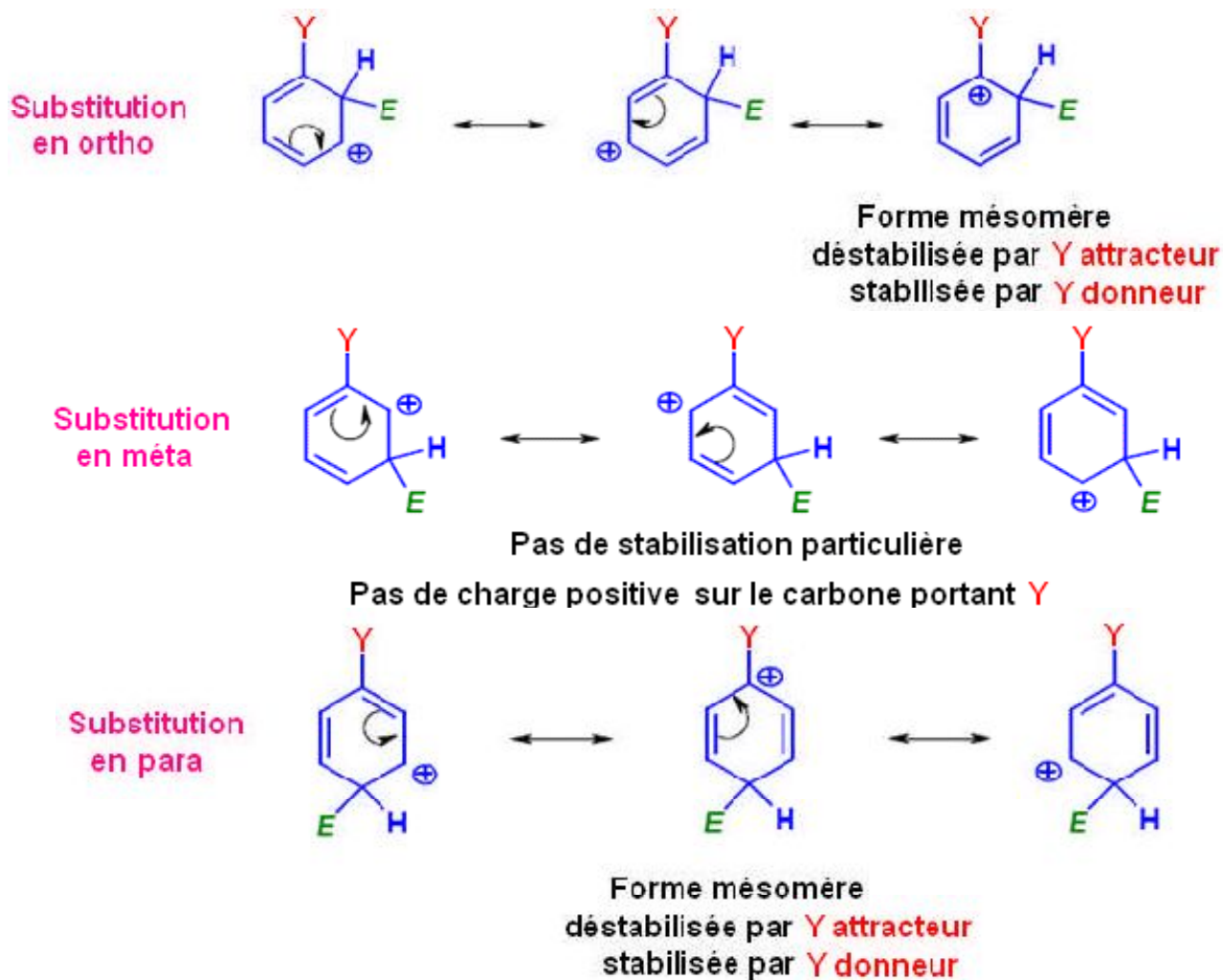
### Vitesse de la Substitution Electrophile



- L'**orientation** de la réaction sera donc déterminée par la stabilité relative des différents intermédiaires de Wheland.
- L'effet du substituant (**Y**) sur la **vitesse** sera fonction de son influence sur la stabilité de l'intermédiaire de Wheland.

### PolySubstitution

La **régiosélectivité** et la **vitesse** de la réaction sont imposées par la stabilité des intermédiaires de Wheland mis en jeu.



○ **Si (Y) est un donneur d'électrons (+I / +M) :**

Les deux intermédiaires de Wheland substitués en ortho et para sont les plus stables puisque l'effet donneur compense la charge positive qui apparaît sur le carbone portant le groupement donneur, ce qui n'est pas le cas pour l'intermédiaire méta, où le groupement donneur ne peut pas participer à la délocalisation.

Ces groupements sont **ortho et para-directeurs**.

○ **Si (Y) est un attracteur d'électrons (-I / -M) :**

Les intermédiaires ortho et para sont défavorisés par le fait que leur structure comporte une forme mésomère dans laquelle la charge positive est proche du groupe attracteur. C'est donc l'intermédiaire méta qui est le moins déstabilisé par l'effet électro-attracteur. Ces groupements sont **méta-directeurs**.

○ **Si (Y) est un halogène (-I / +M) :**

Les halogènes ont un comportement particulier, ils possèdent un effet (-I) qui appauvrit le cycle en électrons, donc **désactivants**, mais possèdent des doublets d'électrons libres qui peuvent stabiliser le complexe intermédiaire  $\sigma$  lorsque l'électrophile se fixe en **ortho ou en para**.



## 2) Les règles d'HOLLEMAN :

### Effets d'activation et d'orientation dans la substitution électrophile aromatique

Règles d'HOLLEMAN	
	Un groupement <b>donneur d'électrons</b> est <b>activant, ortho- et para-orienteur</b> l'orientation para étant en général favorisée.
	Un groupement <b>attracteur d'électrons</b> est <b>désactivant, méta-orienteur</b> .
	Les halogènes sont <b>désactivants, ortho- et para-orienteurs</b> .

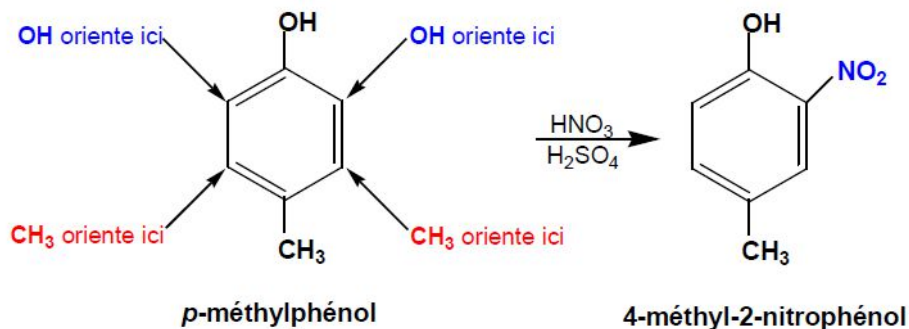
### Principaux groupements activants et désactivants

	Substituant	effet(s) électronique(s)	
<b>ortho et para</b>	-R	+I	<b>activation</b>
	$\left. \begin{array}{l} -OR \\ -NR_2 \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	+I et +M	
	-F, -Cl, -Br, -I	-I et +M	
<b>méta</b>	$\left. \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} \right\} R = H, \text{ alkyle, OH, OR}$	-I et -M	<b>désactivation</b>
	-CN, -NO <sub>2</sub> , -SO <sub>3</sub> H		
	$\left. \begin{array}{l} -CF_3 \\ -NR_3^+ \end{array} \right\} R = H \text{ et/ou alkyle}$	-I	

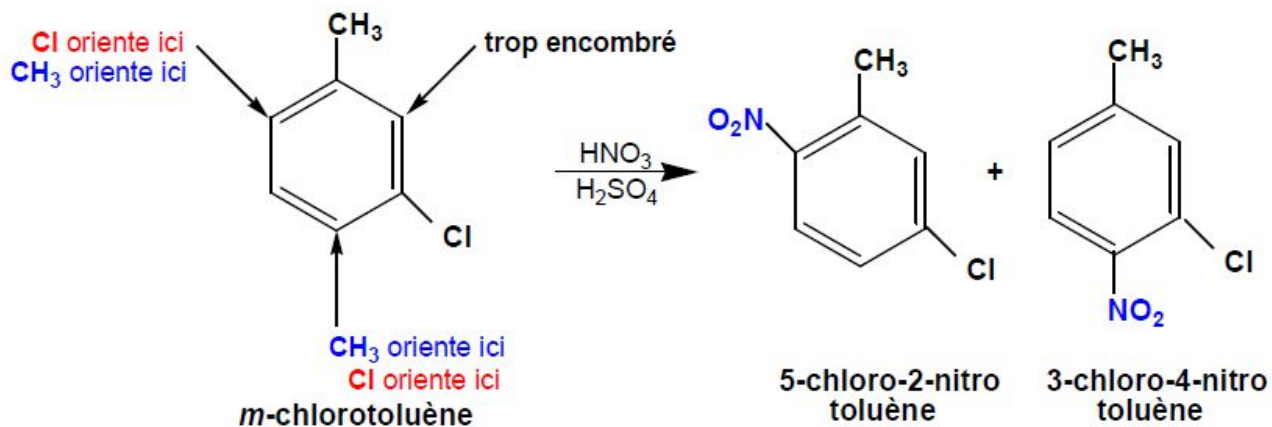
## 3) Cas des cycles polysubstitués :

Lorsque plusieurs substituants existent déjà sur le cycle : l'activant le plus fort, est celui qui oriente la position de l'électrophile sur le cycle. Quelques règles permettent de prédire la régiosélectivité :

- **Règle n°1** : Les groupes fortement activants exercent une influence plus forte que les groupes désactivants ou faiblement activants. Ce sont donc les donneurs les plus forts qui imposent l'orientation :
  - les plus forts : les ortho, para directeurs (OR, NH<sub>2</sub>, OH)
  - les moyens : les autres ortho, para directeurs (R, X)
  - les plus faibles : méta directeurs.



- **Règle n°2** : Lorsque le cycle aromatique porte des substituants donneurs encombrants, la position para est favorisée par rapport à la position ortho, car l'approche de l'électrophile en position ortho est rendue difficile du fait de l'encombrement stérique.



**Remarque** : le 3-chloro-2-nitrotoluène n'est pas formé pour des raisons stériques