

Addition de H₂O et HX sur les alcènes : hydratation et hydrohalogénéation

Equations bilan :

- **En milieu acide fort**, l'addition de H₂O sur un alcène permet d'obtenir des alcools. L'addition de HX conduit à la formation de dérivés halogénés.
- Ces réactions sont **exothermiques** et quasi-totales. L'ordre de réactivité est HI > HBr > HCl.
- **Ces réactions sont régiosélectives**, elles suivent la règle de Markovnikov.
- **La réaction d'hydratation est réversible : en milieu acide, et en chauffant**, la déshydratation d'un alcool (mécanisme d'élimination) aboutit à la formation d'un alcène. Pour la réaction inverse de l'hydrohalogénéation, il faut se placer en milieu milieu basique (E1 ou E2).

☞ Mécanisme : réaction du 2-méthylbut-2-ène en présence d'acide sulfurique dilué.

1^{ère} étape : c'est l'étape lente, cinétiquement déterminante (ECD). Au cours de cette étape, il y a **addition électrophile de H⁺** (libéré par l'acide fort) **sur la double liaison et formation d'un carbocation.**

2^{ème} étape : étape rapide. Au cours de cette étape, il y a **addition de H₂O sur le carbocation et formation d'un alcool protoné, puis déprotonation rapide** ($pK_a(\text{ROH}_2^+/\text{ROH}) \approx -2$)

Le carbocation intermédiaire est plan, H₂O peut donc s'ajouter de façon équiprobable des deux côtés du plan du carbocation. L'addition de H₂O est donc non stéréosélective et non stéréospécifique.

☞ Mécanisme : réaction du 2-méthylbut-2-ène en présence d'acide bromhydrique.

Addition de X_2 (ou HOX) sur les alcènes

Equation bilan :

- **En solvant polaire, en l'absence d'initiateurs de radicaux**, le dichlore Cl_2 et le dibrome Br_2 s'additionnent facilement sur les alcènes. **L'addition de Br_2 est particulièrement facile à observer** : les solutions de dibrome rouges sont instantanément décolorées en présence d'alcène (**test caractéristique de la présence de doubles liaisons C=C dans une molécule**).
- **Avec le dibrome Br_2 , la réaction est stéréosélective et stéréospécifique**, il s'agit d'une **addition anti**.
- Avec le dichlore Cl_2 , l'addition n'est pas stéréosélective à 100 %.
- Le diiode I_2 réagit très difficilement ; la réaction est réversible.
- Avec le difluor F_2 , il y a destruction de la molécule.

➡ Mécanisme (cas de Br_2)

L'addition de Br_2 est une **addition ionique** qui se déroule en **deux étapes successives**, la **1^{ère} étape de formation d'un ion ponté bromonium étant lente** alors que la **2^{ème} est rapide**.

1^{ère} étape : c'est l'étape lente, cinétiquement déterminante (ECD). Au cours de cette étape, la molécule de dibrome (apolaire mais fortement polarisable) se polarise à l'approche des électrons π de la double liaison C=C, il y a **addition électrophile de $Br^{\delta+}$ sur la double liaison et formation d'un ion ponté bromonium**.

Exemple : Addition de dibrome sur le (E)-pent-2-ène.

2^{ème} étape : étape rapide. Au cours de cette étape, il y a **addition de Br^- sur l'ion ponté bromonium du côté opposé au pont (addition anti** justifiant la stéréosélectivité et la stéréospécificité observée).

☞ Quels sont les produits obtenus par réaction du (Z)-pent-2-ène avec le dibrome ?

Le mécanisme de réaction des acides de type HOX est basé sur le même principe : l'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les atomes d'halogènes, ceux-ci sont électrophiles¹.

☞ Quels sont les produits obtenus par réaction du (Z)-pent-2-ène avec l'acide hypobromeux ?

¹ Le mécanisme est souvent écrit avec OH⁻ comme nucléophile. Le milieu étant acide, c'est en réalité H₂O qui joue ce rôle.

Addition de BH_3 sur les alcènes: hydroboration

L'addition du borane BH_3 sur les alcènes a été découverte par H.C. Brown (chimiste anglais, prix Nobel en 1979) en 1962.

Equation bilan :

Formation des trialkylboranes

- L'addition du borane BH_3 (qui existe sous forme dimère B_2H_6) est effectuée dans des solvants comme l'éther, le THF ou le diglyme $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$.
- **Le bore se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué** donc le moins encombré : la réaction est **régiosélective**.
- L'addition est une **addition syn**, la réaction est donc **stéréosélective** et **stéréospécifique**.

Hydrolyse des trialkylboranes

Les trialkylboranes formés peuvent être hydrolysés de deux façons :

- **hydrolyse en milieu basique en présence de peroxyde d'hydrogène HOOH** (hydrolyse oxydante conduisant à la formation d'alcools)

Le bilan est celui d'une **addition de H_2O** (hydratation) **syn-coplanaire** et **anti-Markovnikov**.

- **hydrolyse en milieu faiblement acide** (H_2O , CH_3COOH).

Le bilan est celui d'une **addition d' H_2** (hydrogénation) **syn-coplanaire** de l'alcène.

➡ Donner les formules des produits obtenus lors de l'addition du diborane suivie de l'oxydation par H_2O_2 en milieu basique sur le méthylcyclohexène.