

Préparation aux Olympiades Internationales de la Chimie 2021

Alcènes et dérivés éthyléniques

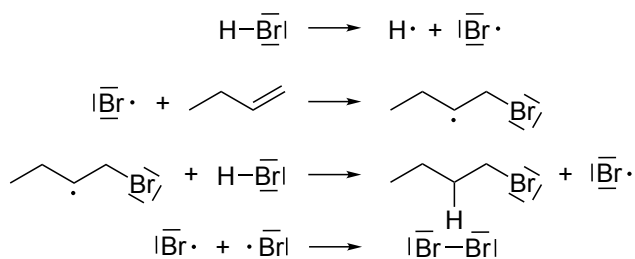
Structure et réactivités

Correction des exercices

Vincent WIECZNY - vincent.wieczny@ens-lyon.fr

Effet KARASH et produits anti-MARKOVNIKOV

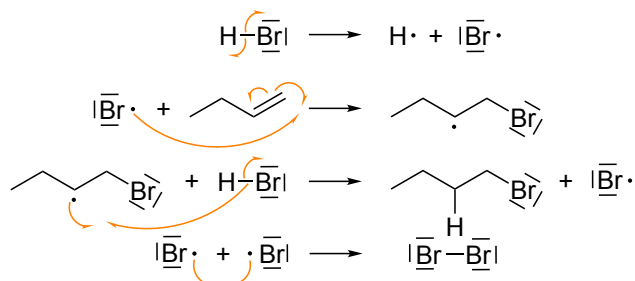
En solvant apolaire et en présence de peroxydes ou de rayonnement ultraviolet intense, le bromure d'hydrogène HBr donne sur un alcène dissymétrique un produit d'addition régiosélective. Contrairement à l'approche ionique, l'approche radicalaire résulte en la formation du produit anti-MARKOVNIKOV : on parle d'effet KARASH. Le mécanisme d'addition, en quatre étapes, est donné ci-après.



1. Interpréter le mécanisme réactionnel par l'intermédiaire du formalisme des flèches courbes.
2. En raisonnant par analogie avec la stabilité des carbocations dans l'approche de MARKOVNIKOV, proposer une justification de l'effet KARASH.

Correction

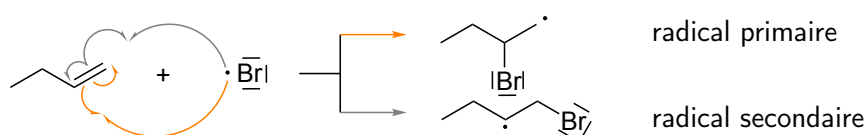
1. Le formalisme des flèches courbes permet de modéliser les déplacements électroniques traduisant la réorganisation des liaisons à l'échelle moléculaire. Ce qui fait la spécificité d'un tel mécanisme repose sur son caractère radicalaire : la formation de radicaux, c'est-à-dire d'espèces présentant au moins un électron célibataire, nécessite notamment des **transferts monoélectroniques**, représentés par des **demi-flèches courbes**.



2. **RAPPEL.** Dans le cas de l'approche ionique de MARKOVNIKOV, la sélectivité de la réaction d'addition électrophile d'un halogénure d'hydrogène sur un dérivé éthylénique repose sur un contrôle cinétique : l'étape cinétiquement déterminante, c'est-à-dire menant à la formation d'un carbocation, impose la structure de l'isomère majoritaire. Plus l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante est faible pour un chemin réactionnel donné par rapport aux autres, plus l'isomère issu de ce chemin réactionnel est favorisé. Grâce au postulat de HAMMOND, appliqué aux carbocations hauts en énergie et donc proche structurellement de l'état de transition, on en déduit la règle de MARKOVNIKOV qui affirme que l'isomère majoritaire est issu du carbocation le plus stable.

En supposant que l'approche radicalaire de KARASH soit **sous contrôle cinétique** et dans la mesure où les radicaux sont, à l'image des carbocations, des **espèces hautes en énergie**, on peut supposer que l'**étape cinétiquement déterminante** correspond à la **formation du radical**. Ainsi, en raisonnant par analogie avec l'approche ionique de MARKOVNIKOV, le passage par le radical le plus stable conduirait à l'isomère majoritaire de la réaction radicalaire.

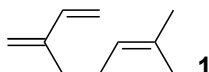
Dans le cas de l'exemple considéré, deux espèces radicalaires peuvent être envisagées :



Les critères de stabilité des carbocations sont également valables pour les espèces radicalaires : ainsi un radical secondaire, du fait de l'effet inductif donneur plus marqué, est plus stable qu'un radical primaire. On en déduit que l'énergie d'activation menant au radical secondaire est plus faible que celle menant au radical primaire, d'après le postulat de HAMMOND, si bien que la position terminale de l'halogénure est privilégiée dans ce cas : on parle de **régiosélectivité anti-MARKOVNIKOV** dans la mesure où l'addition ionique de bromure d'hydrogène aurait abouti à la fixation du bromure en position non terminale.

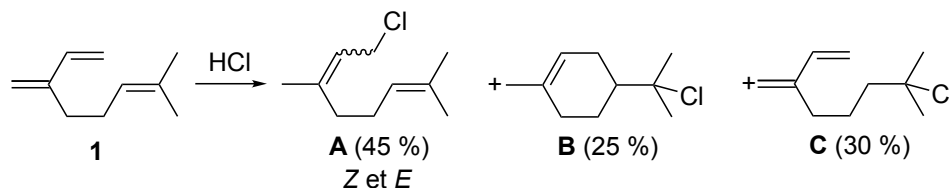
Un monoterpène, le myrcène

Le myrcène **1** est traité en milieu permanganate de potassium concentré à chaud.



1. Quels sont les produits potentiellement obtenus ?
2. Si on ne connaissait pas la structure du myrcène mais uniquement celles des produits issus d'un tel traitement, quelle(s) structure(s) pourrait-on envisager pour le myrcène ?

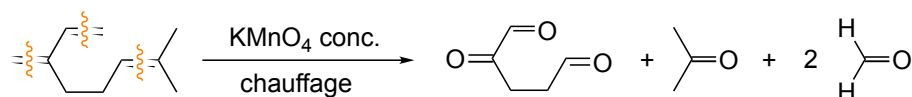
Le myrcène **1**, traité par du chlorure d'hydrogène gazeux sec $\text{HCl}_{(g)}$, conduit à trois produits **A**, **B** et **C**.



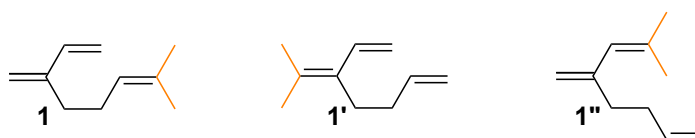
3. Proposer les structures des différents carbocations que peut générer le myrcène en milieu acide. Lesquels sont les plus stables ?
4. En déduire le mécanisme de formation de **A** et **C**.
5. Proposer un mécanisme justifiant l'obtention de **B**.
6. Pourquoi faut-il du chlorure d'hydrogène gazeux et sec $\text{HCl}_{(g)}$ au lieu d'une solution aqueuse de $\text{HCl}_{(aq)}$?

Correction

1. En ne considérant que l'oxydation ménagée¹ de toutes les liaisons éthyléniques, les produits issus de l'oxydation de Lemieux-Johnson du myrcène **1** sont donnés ci-après :

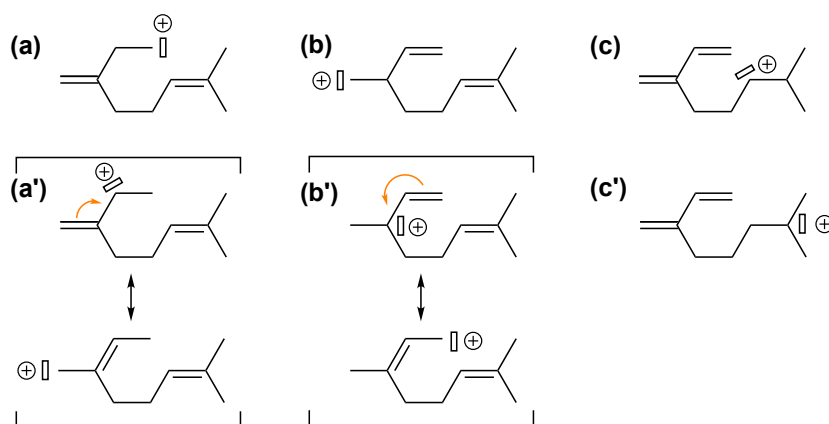


2. En supposant que la structure du myrcène **1** est inconnue, la libération des sous-produits formaldéhyde et acétone en plus du produit issu de l'oxydation du myrcène **1** renseigne sur la nature des substituants des liaisons éthyléniques avant oxydation. Pour autant, rien ne permet d'affirmer spécifiquement la substitution de chacune d'entre elles, c'est pourquoi trois structures peuvent être proposées pour le myrcène, **1**, **1'** et **1''**.



3. Les structures des différents carbocations pouvant être générés en milieu acide est donnée ci-après, rassemblées en colonne selon la nature de la liaison éthylénique impliquée. Les formes mésomères éventuelles ont également été représentées.

1. On parle d'oxydation ménagée lorsque l'on s'arrête à un état d'oxydation intermédiaire de l'élément carbone, c'est-à-dire un aldéhyde ou une cétone. L'oxydation sera dite complète si elle se poursuit jusqu'à l'acide carboxylique.



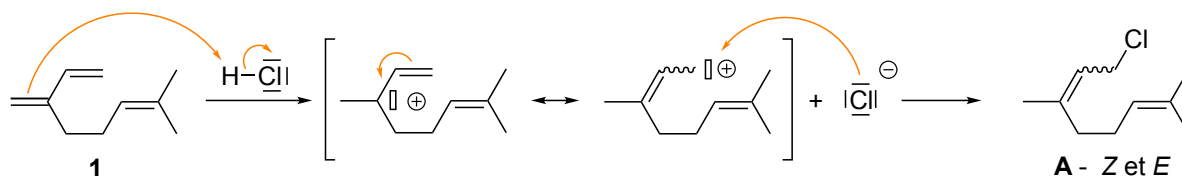
La stabilité des différents carbocations a été évaluée en prenant en compte les effets inductifs donneurs et l'effet de la délocalisation de la charge². Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Carbocation	Nature	Effets inductifs donneurs	Délocalisation de la charge	Stabilité
(a)	primaire	faibles	absente	très faible
(a')	secondaire	moyens	présente	importante
(b)	primaire	faibles	absente	très faible
(b')	tertiaire	importants	présente	très importante
(c)	secondaire	moyens	absente	faible
(c')	tertiaire	importants	absente	moyenne

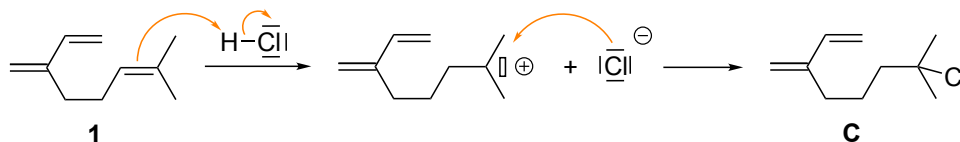
Les carbocations les plus stables correspondent aux structures (b'), (a') et (c') (classés respectivement par ordre de stabilité).

4. Les mécanismes de formation de **A** et **C** passent respectivement par les carbocations (b') et (c'), c'est-à-dire les carbocations les plus stables.

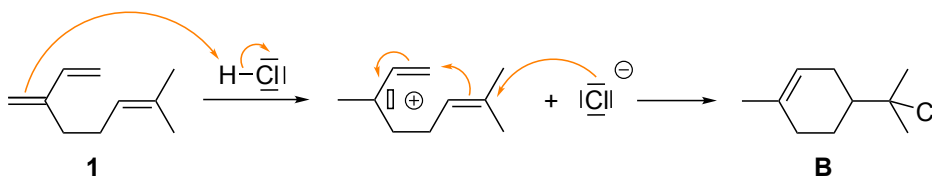
Mécanisme de formation de A.



Mécanisme de formation de C.



5. Une proposition de mécanisme expliquant la formation de **B** en passant par le carbocation (b') est donnée ci-après :



6. En se plaçant en solution aqueuse d'acide chlorhydrique, on risque de favoriser l'hydratation des fonctions éthyléniques par rapport à l'addition électrophile de chlorure d'hydrogène.

2. On rappelle que la délocalisation de charge par mésomérie a un effet stabilisant bien plus marqué que les effets inductifs.