L'Act. Chim. (E) 1997, 3, 12-18

Les statuts du savoir et la transposition didactique en chimie organique

Exemple des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés éthyléniques

Raymond Le Goaller* *maître de conférences,* **Aubin Loumouamou*** *étudiant en thèse de didactique des disciplines scientifiques*

Summary : ***Knowledge status and didactics transposition. Examples of additions of hydrogen halides on ethylenics compounds***

Scientific results obtained since 1970's in the additions of halogens halides confirm observations in apolar media from 1920's and allow their interpretation. The full results show scholar knowledge to be set upon some facts. It appears discontinuous and syncretic (overall and confuse perception). Well established facts don't allow a single mechanism, but rule out the carbocation intermediate.

Pedagogic knowledge considers only carbocation way, justifying the Markovnikov rule, without media effects. It is syncretic in another sense (merging of several doctrines) and doesn't transmit the erudite knowledge nor scientist's way of reasoning. Knowledge transfer from scientific to pedagogic sphere needs oversimplification and reorganisation of knowledge which dramatically modify the message.

Mots clés : ***Additions électrophiles, Markovnikov, transposition didactique, statuts des savoirs, enjeux didactiques.***

Key-words : *Electrophilic additions, Markovnikov, didactic transposition, knowledge status, didactics challenges.*

La transposition didactique étudie les processus du passage entre la science qui se fait et celle qui s'enseigne et les relations entre ces deux aspects d'un même savoir scientifique. Nous tentons de décrire ici les connaissances accumulées au cours du temps sur « un morceau de savoir » assez bien délimité que constituent les additions électrophiles (AE) des halogénures d'hydrogène (HX) sur les doubles liaisons, dont l'enseignement est un des chapitres de base de l'étude des mécanismes réactionnels en chimie organique. Il fait notamment partie des programmes des classes préparatoires aux grandes écoles (avec étude de l'orientation, HF exclu) et les manuels de chimie, précisant « *le savoir à enseigner, postulent habituellement un mécanisme en deux étapes : formation (lente) du carbocation par protonation de la double liaison suivie de la fixation (rapide) du nucléophile* ».

Proposé initialement par R. Robinson en 1932 puis Ingold en 1934 [1], c'est-à-dire à l'époque où se développe la théorie électronique des réactions chimiques, l'existence du carbocation intermédiaire n'a jamais été réellement vérifiée. Dès 1940, Mayo et Walling [2] considéraient qu'il s'agissait d'une sursimplification et Robinson lui-même écrivait en 1959 à ce sujet : « *I have no objections to carbonium ions being written down, so long as you know that they do not exist. They are simply a useful summary of a concerted process* » [3].

* Laboratoire de pédagogie universitaire et de didactique de la chimie, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.43.74. Fax : 04.76.51.43.82.

Nous avons précédemment relaté [4] l'erreur d'interprétation (reconnue depuis) de Henne et Kayes en 1949, justifiant l'addition *anti*-Markovnikov de HBr sur le 3,3,3-trifluoropropène [5] par la formation du carbocation primaire, jugé dans ce cas, le plus stable. Dans cet article, nous réexaminons les résultats significatifs qui ont conduit progressivement à un décalage important entre « le savoir savant » et « le savoir enseigné », nous tentons d'illustrer à partir de cet exemple la problématique de la transposition didactique en chimie organique, nous examinons les réaménagement des savoirs impliqués et leurs conséquences prévisibles sur la formation à la démarche scientifique des étudiants.

Première partie : Le savoir scientifique

Avant 1930 : « La préhistoire »

C'est semble-t-il, Berthelot qui le premier, a mis en évidence l'addition de l'acide iodhydrique sur l'éthylène, mais la première étude approfondie est due à Markovnikov en 1870 [7], qui fait également référence aux travaux de Wurtz. Dans le but de comprendre le sens de l'addition de l'acide hypochloreux sur le propène, il étudie l'action de HCl, HBr et HI sur les alcènes, les allènes et les alcènes halogénés, et énonce les lois qui conservent son nom :

« *Lorsqu'un hydrocarbure non saturé, de structure non symétrique, se combine avec un hydracide d'halogène, l'halogène s'additionne sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire celui qui est le plus sous l'influence des autres atomes de carbone* [...]. « *Lors des additions aux chlorure et bromure de vinyle, propène chloré et analogues, l'halogène s'additionne sur l'atome de carbone déjà lié à l'halogène* ».

Il s'oppose rapidement, dans un conflit qui va durer près de vingt ans, à L. Henry qui, sans faire référence à ses travaux, avait en 1874, proposé une loi générale, suffisamment ambiguë pour soulever un problème d'antériorité :

« *Lorsqu'à un composé non saturé C^nH^n, ..,Y, renfermant des chaînons carbonés non saturés, inégalement hydrogénés, tels que CH^2, CH et C, s'ajoute un système moléculaire XX', formé de radicaux simples ou composés, différents de nature, de qualité et d'énergie chimique, le radical X, négatif ou le plus négatif, se fixe sur le chaînon carboné le moins hydrogéné, et le radical X', le moins négatif, radical positif d'une manière absolue ou par opposition, se fixe sur le chaînon carboné le plus hydrogéné* ».

Dans le cas de l'addition de l'acide hypochloreux sur le chlorure d'allyle, Henry observait une orientation inverse de celle annoncée par Markovnikov sur le propène [8] et, généralisant hâtivement « sa » loi , concluait à une erreur d'interprétation de ce dernier qui aurait dû, selon lui (bel exemple des conséquences perverses de la dogmatisation), conclure à la formation du 2-chloropropan-1-ol :

Markovnikov : $CH_3\text{-}CH{=}CH_2 + HOCl \rightarrow CH_3\text{-}CHOH\text{-}CH_2Cl$

Henry : $ClCH_2\text{-}CH{=}CH_2 + HOCl \rightarrow ClCH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_2OH$

On s'apercevra 75 ans plus tard qu'ils avaient tous deux raison et que le propène donne à 90 % le produit obtenu par Markovnikov et le chlorure d'allyle, à 70 % celui obtenu par Henry [9].

Prenant en compte diverses observations concernant les additions des HX et de ClOH sur les alcènes et notamment l'inversion d'orientation lors de l'addition de HBr à 100 °C sur le bromure d'allyle observée par Reboul [10], Markovnikov confirma sa loi de façon beaucoup plus prudente [11], en insistant sur le caractère trop absolu de celle de Henry :

« *Lorsqu'à une molécule non saturée C^nH^mX, s'ajoute un autre système moléculaire YZ à une température basse, l'élément ou le groupe le plus négatif Y se combine avec l'atome de carbone le moins hydrogéné, ou avec celui qui était déjà en liaison directe avec quelque élément négatif ; mais, à des températures comparativement plus hautes, c'est l'élément Z qui se fixe sur le carbone le moins hydrogéné, c'est-à-dire que pour les mêmes substances, la réaction prend une marche tout à fait opposée à la première* ».

Il prit la précaution de faire observer que « *sa régularité est souvent masquée* » ; il ajoutait à titre d'exemple : « *si nous avions l'intention de rechercher la régularité à laquelle est soumise la distribution de chaque groupe distinct de ClOH, lors de ses additions, nous devrions arriver à la certitude que les faits connus jusqu'à aujourd'hui ne donnent aucune réponse déterminée* ».

Le débat sur la régiosélectivité des additions électrophiles était lancé... il dure encore.

Jusqu'en 1930, les nombreux résultats apparaissent variés et apparemment contradictoires. Ainsi, Bayles et Nickolson [12] confirment l'orientation « Markovnikov » de l'addition de HCl sur $CH_2{=}CH\text{-}S\text{-}CH{=}CH_2$, mais la neurine, $CH_2{=}CH\text{-}N^+(CH_3)_3,I^-$ [13] et les acides éthyléniques [14] conduisent à un résultat opposé. Les travaux de Young, Lucas et Dillon, constituent même une remarquable addition « *anti*-Markovnikov » spécifiquement « *trans* » [15] de HI sur les acides tiglique et angélique (2-méthylbut-2-énoïques Z et E), permettant après élimination thermique sur les adduits d'obtenir pour la première fois les deux isomères Z et E du but-2-ène.

Néanmoins le résultat n'est pas généralisable : l'addition de HBr sur les mêmes acides n'est pas stéréospécifique.

Dès 1925, Maas et coll [16] ont une approche tout à fait différente du problème, un peu rapidement tombée dans l'oubli. Considérant l'interaction HX-alcènes, ils mettent en évidence, par étude de l'abaissement des points de fusion des mélanges binaires, la formation de complexes 1/1 et 2/1 entre HBr et propène, puis HCl et propène, à l'état liquide (sans solvant), alors que l'éthylène n'en forme pas. Or ces acides réagissent rapidement sur le propène à 0 °C (et même lentement à – 78 °C pour HBr) en donnant les 2-halogénopropane (50 %) et le 3-halogénohexane (25 %) correspondants alors que l'éthylène ne réagit pas. La réaction est plus rapide et plus complète lorsqu'on utilise deux équivalents d'acide (pour HCl, la vitesse de réaction est multipliée par 10 à 15). HBr montre une réactivité 200 fois plus forte que HCl, dont la présence favorise celle de HBr : un mélange équimoléculaire propène-HCl-HBr, réagit en effet presque aussi rapidement que le mélange propène-HBr en proportions 1/2. Étrangement, le coefficient de température de ces réactions est positif jusqu'à 45 °C, puis négatif de 45 à 70 °C, température critique, au-delà de laquelle le milieu devient hétérogène et la réaction très lente. En phase gazeuse, HCl ne réagit que pour une pression de l'ordre de 100 atmosphères et la réaction est limitée à 20 % en 400 jours alors qu'en phase liquide elle est pratiquement totale en quelques jours. Les auteurs concluent que le mécanisme en phase gazeuse est différent de celui en phase liquide et pensent que la réaction nécessite la formation des complexes 2/1 non envisagée à l'état gazeux. Kharasch [17] estime que les additions électrophiles peuvent être moléculaires, ioniques ou atomiques : les mercaptans, par exemple, qui s'additionnent de façon analogue aux HX sont peu soupçonnables de donner des additions ioniques.

1930-1950 : Le dogme et le doute

Cette période est manifestement dominée par la découverte de « l'effet Kharasch » ou « effet peroxyde » [18]. L'orientation de l'addition de HBr sur le bromure d'allyle, dans divers solvants, dépend de la présence ou non d'oxygène ou de peroxydes dans le milieu. En présence d'oxygène on obtient majoritairement le produit dit « anormal » ou « *anti*-Markovnikov », c'est-à-dire le 1,3-dibromopropane alors qu'en l'absence d'oxygène on obtient le 1,2-dibromopropane selon Markovnikov, toutefois, la formation du dérivé 1,3 n'est jamais totalement éliminée :

Avec HBr, la réaction est généralisable à presque tous les alcènes, mais HCl et HI dans les mêmes conditions donnent, sauf rares exceptions, les produits « normaux ». Les deux réactions ont un coefficient de température positif, mais celui de la réaction « anormale » est 2 fois plus grand que celui de la réaction « normale », ce qui explique bien les résultats de Reboul [10] : à basse température on obtient du 1,2 et, à haute température, du 1,3. En fait, jusqu'à cette date, du fait de la faible réactivité de HCl et des réactions secondaires (transpositions ou réductions) observées avec HI, la majorité des travaux a été réalisée avec HBr sans prendre les précautions nécessaires, ce qui veut dire que l'oxygène n'étant pas éliminé, les deux mécanismes pouvaient intervenir simultanément. Les résultats antérieurs sont donc difficilement interprétables.

Bien que quelques sceptiques continuent de penser que l'orientation est contrôlée par le solvant et que les peroxydes ne jouent qu'un rôle secondaire [19], l'explication présentée par deux équipes indépendamment [18, 20, 2] fait rapidement autorité : en présence d'oxygène et/ou de peroxydes, la réaction est radicalaire et l'orientation gouvernée par la stabilité des radicaux intermédiaires alors que, en présence d'inhibiteurs de radicaux, on peut postuler la formation du carbocation proposé par Robinson puis Ingold, et l'orientation est gouvernée par la stabilité de ce dernier. Cette hypothèse fournit en même temps une interprétation cohérente de la règle de Markovnikov, souvent appelée d'ailleurs « règle de Markovnikov modernisée », qui constitue encore bien souvent le dogme en la matière.

Néanmoins, malgré plusieurs hypothèses, aucune explication convaincante ne justifie le fait que HCl et HI ne donnent pas de changement d'orientation en milieu radicalaire (ce problème se situe hors de notre propos).

En ce qui concerne les additions électrophiles proprement dites, les transpositions observées par Whitmore lors des additions sur l'isopropyléthylène et le tertiobutyléthylène [21] viennent étayer la thèse du carbocation intermédiaire mais de nombreuses autres observations apparaissent, de nature à insinuer le doute.

Les premières études cinétiques [22] montrent, en effet, que ces réactions sont remarquablement rapides dans les solvants non donneurs et lentes dans les solvants donneurs. L'ordre est le suivant : $CHCl_3$ > xylène > heptane > nitrobenzène > dioxane > éthers. De plus, dans les solvants non donneurs, HCl et HBr réagissent à des vitesses comparables alors que dans les solvants donneurs la réaction de HBr est beaucoup plus rapide que celle de HCl. Les auteurs établissent que la réaction n'est pas d'ordre 2, l'ordre par rapport à l'acide étant supérieur à 1.

En phase gazeuse, Kistiakovsky et Stauffer [23] confirment que la réaction possède une énergie d'activation très grande (30 kcal. mol^{-1}). A basse température elle est donc très lente et, à haute température, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'alcène.

Mais c'est surtout Mayo et coll. [24] qui montrent que, dans les solvants non-donneurs au moins, les résultats ne sont pas compatibles avec la formation du carbocation. La réaction de HCl sur l'isobutène dans l'heptane est cinétiquement complexe et ne correspond pas à un ordre unique : $v = k\,|\text{alcène}|\,|\text{HCl}|^n$ avec n = 2 et 3. D'autre part, le refroidissement du mélange à – 78 °C, suivi d'un réchauffement rapide à 0 °C, permet de doubler la vitesse de réaction. Leurs conclusions confirment les résultats obtenus hors solvant par Maas : la réaction dans un solvant non ionisant se fait avec une énergie d'activation très basse et ne peut consister en une réaction bimoléculaire simple. L'ordre 3 par rapport à HCl peut s'expliquer soit par réaction entre un complexe isobutène-HCl 1/1 sur un dimère de HCl, soit par réaction du complexe 2/1 sur HCl. L'influence de la température peut se justifier par le fait que lorsque le milieu est refroidi à – 78 °C, la concentration du complexe, dont la chaleur de formation est évaluée à environ 5 kcal.mol^{-1}et la constante de formation de l'ordre de 0,3, est beaucoup plus grande.

Autre résultat surprenant [25] : la dilution par le pentane provoque une modification de l'orientation de la réaction. L'étude de la réaction de HBr sur le propène dans ce solvant, confirme les observations précédentes, c'est-à-dire une réaction d'ordre 4 et une faible énergie d'activation, et montre la formation du 1-bromopropane (considéré jusque là comme le produit d' une addition « anormale »), ce qui avait déjà été relevé dans plusieurs cas : styrène, 2-bromobutène et isobutène [26], mais qui reste une énigme. En l'absence de solvant, le styrène ne donne pas d'effet Kharasch, mais dans les hydrocarbures, même en présence d'inhibiteurs radicalaires, il donne très majoritairement le 2-bromo,1-phényléthane [27].

Les acides et esters α-éthyléniques ne donnent pas d'effet « peroxyde » et ne subissent pas d'inversion de réactivité dans le pentane [27].

Plusieurs équipes [28] confirment les additions *anti*-Markovnikov et *trans* sur les acides et nitriles α-éthyléniques. Les éthers, thioéthers et esters vinyliques ainsi que les halogénures de vinyle, fixent l'halogène en α de l'hétéroatome.

1950-1970 : De la nature de l'intermédiaire

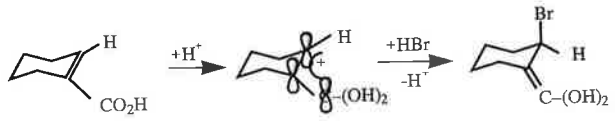
En 1950, Henne et Kaye [5] attribuent l'orientation *anti*-Markovnikov de l'addition de HBr et HCl sur le 3,3,3-trifluoropropène au fait que le groupe CF_3 polarise le système de façon à rendre le carbone central plus négatif que le carbone terminal et le carbocation primaire plus stable que le

carbocation secondaire, ce qui semble confirmé par une étude théorique [31]. Néanmoins, ce mécanisme est démenti en 1970 par Myhre et Andrews [5 et 30] qui montrent que ce composé ne réagit pas avec les acides les plus forts (FSO_3H et $ClSO_3H$) et attribuent les réactions observées à la formation intermédiaire d'un carbocation plus stable : CH_2=CH-CF_2^+ par action initiale de $AlCl_3$ (dont la présence indispensable a été oubliée) sur le trifluoropropène [4].

En l'absence de solvant, le 1-phényl,2-méthylprop-1-ène subit, à la différence du styrène et du 1-phényl propène, une addition inverse conduisant quantitativement au 1-phényl,2-méthyl,2-chloropropane [29].

D'autres travaux, portant essentiellement sur la stéréochimie de la réaction continuent d'alimenter le doute sur le carbocation tel qu'il a été proposé par Henne et par Ingold.

Les systèmes α, β insaturés confirment leur capacité à donner des *trans* additions : pour Vaughan *et al* [32] les grandes différences de vitesses observées selon les substrats montrent que l'étape cinétiquement déterminante des additions de HCl et HBr sur les acides α-éthyléniques est la formation de la liaison C-X sur l'acide protoné, conduisant à une addition *trans* :



Ces réactions sont menées à 100 °C dans l'acide acétique et sont accompagnées d'épimérisations, et de formation ultérieure de produit de *cis* addition dont la quantité dépend du temps de réaction. L'étude des additions sur les cétones α, β-éthyléniques conduit à des conclusions très semblables [33] et on a démontré que les énones pouvaient donner des sels avec les halogénures d'hydrogène [44] avec, dans le cas de HBr et HI, absorption de deux moles de HX et formation du contre ion de formule HX_2^-.

Au cours de la période 1954-1970, des observations variées et même contradictoires apparaissent sur les additions aux alcènes proprement dits. Hammond établit, dès 1954, de fortes présomptions en faveur d'une *trans* addition de HBr ou HCl sur le 1,2-diméthylcyclohexène puis sur le 1,2-diméthylcyclopentène, à 0 °C, aussi bien dans le pentane que dans l'acide acétique [34] : le pourcentage de produit *trans* est de l'ordre de 90 %, la fraction de produit *cis* obtenu est attribuée à une isomérisation ultérieure. Néanmoins, lorsque le mélange est refroidi à – 78 °C, puis laissé réchauffer dans un bain de glace-acétone, il observe plus d'addition *syn*. Il note également que l'addition de HBr au 1,2-diméthylcyclohexène fournit plus d'addition *syn* que celle de HCl sur le 1,2-diméthylcyclopentène : les conclusions ne sont pas généralisables.

Les raisons de l'attaque *trans* restent obscures, mais les auteurs supposent la formation d'un ion complexe intermédiaire faisant intervenir plusieurs molécules d'halogénure d'hydrogène pour expliquer l'ordre partiel élevé par rapport à l'acide : la notion de carbocation évolue vers celle d'un ion intermédiaire complexe (*schéma 1*).

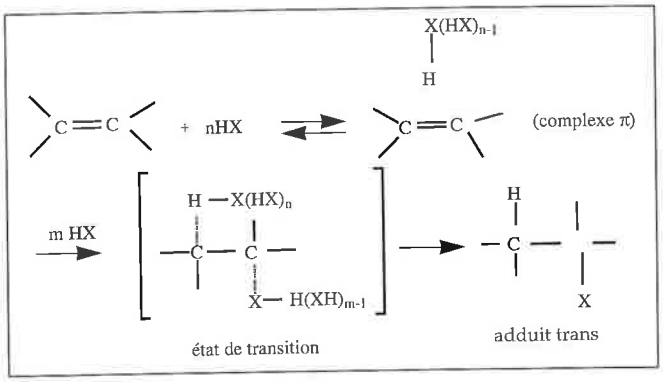
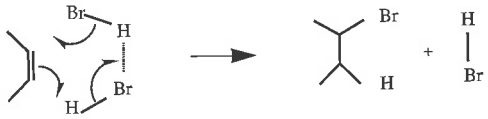


Schéma 1 - *Schéma de Hammond.*

A l'inverse, Dewar et Fahey [35] établissent que les additions à un système rigide comme l'indène mais également aux phénylpropène *cis* et *trans*, à – 78 °C dans le pentane ou CH_2Cl_2, fournissent à 80 % l'adduit *cis* ! Deux interprétations sont proposées [36] :

– la première met en jeu un état de transition cyclique, traduisant une addition moléculaire déjà invoquée sans grand succès dès 1936 [52] :



– La deuxième, est un ion complexe de même nature que celui avancé par Hammond, mais destiné à expliquer cette fois une *syn* addition. Un tel intermédiaire présente l'avantage de justifier les transpositions observées dans certains cas [21]. Les auteurs conviennent que la description conventionnelle est trop simplifiée : si l'existence d'un intermédiaire ionique n'est pas mis en doute, les additions spécifiquement *syn* ou *trans* indiquent bien qu'il ne peut s'agir d'un carbocation libre [36] et un débat s'engagera sur la meilleure façon de le représenter : carbocation, ion ponté, complexe ou paire d'ions.

Ils proposent en définitive un mécanisme susceptible de justifier l'ordre 3 par rapport à HCl (*schéma 2*).

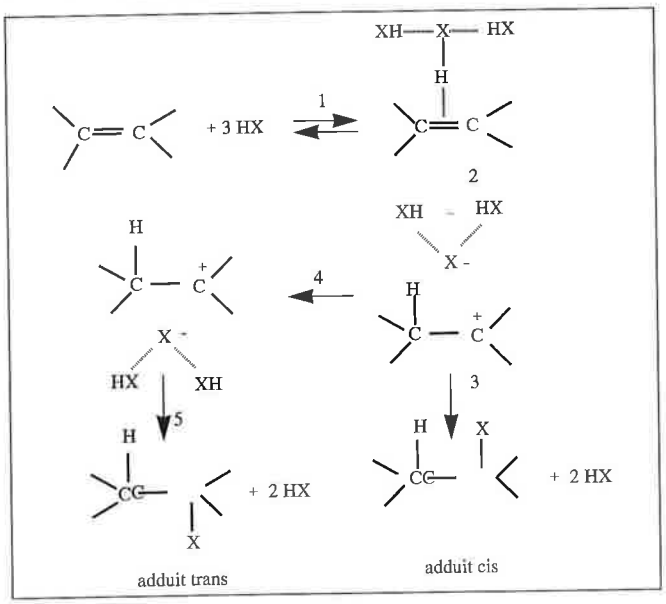
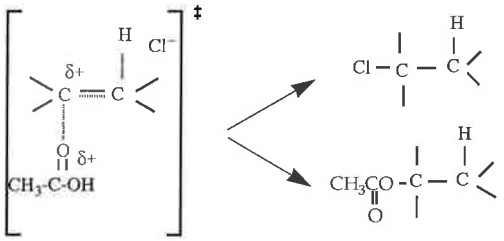


Schéma 2 - *Schéma de Dewar et Fahey [35].*

Dans l'acide acétique, la composition en produits est indépendante de la concentration en HCl, mais la vitesse augmente plus rapidement que cette concentration et il est nécessaire de considérer l'acidité effective (log A) du système HCl-HOAc étudié par Satchell [52] : pour l'hydrochloration du styrène à 25 °C, le graphe log $\frac{v}{[C_8H_8]}$ vs log A, est une droite de pente 1,23, correspondant à un excès d'acidité. D'autre part, l'acide acétique peut intervenir dans la paire d'ion formée, permettant la formation de composés acétylés :



Fahey concluera par la suite que la stéréochimie de ces additions ne permet pas de conclure à un modèle simple, les résultats montrant, selon la structure de l'alcène et la nature de l'acide, soit une *trans* addition exclusive, soit une addition non stéréospécifique, soit encore une *syn* addition pure [37]. Dans l'acide acétique, la réaction de HCl sur le tertiobutyléthylène et sur le styrène sont bimoléculaires [38] et conduisent à la formation de composés chlorés et de composés acétylés (dans le rapport 13/1 pour le styrène sous contrôle cinétique. Le styrène réagit 300 fois plus vite que le *t*-butylétylène qui donne lieu à des transpositions, fournissant un mélange de 3-chloro-2,2-diméthylbutane (SC, pour « chlorure non transposé »), 2-chloro-2,3-diméthylbutane (TC pour « chlorure transposé ») et de 3-acétoxy-2,2-diméthylbutane (SA). L'augmentation de concentration en ions chlorure sous forme de chlorure de tétraméthylammonium (TMAC) accélère la réaction, mais ne modifie pas les proportions (*schéma 3*).

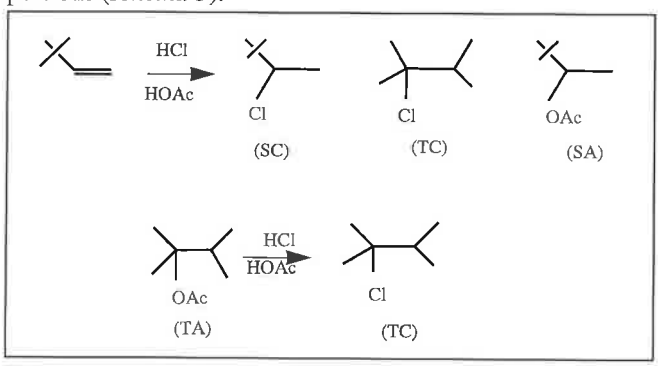


Schéma 3 - *Réaction de t-Bu CH=CH$_2$ + HCl dans CH$_3$CO$_2$H.*

La réaction du cyclohexène dans les mêmes conditions semble très différente : Fahey et coll. ont observé une addition *anti* de HBr entre 10 à 60 °C, mais citent [39] des auteurs russes ayant trouvé pour l'addition de DBr sur le même cyclohexène, une *syn* addition en proportion variable de 26 à 74 % lorsque la température varie de 10 à 60 °C. Le mécanisme apparaissant très complexe, ils ont choisi de se pencher sur l'addition de HCl qui diffère notablement de celle qu'ils avaient précédemment décrite sur le styrène et le *t*-butyléthylène :

Les produits obtenus correspondent en effet à l'addition *cis* (CC pour chlorure *cis*), et *trans* (TC) de HCl, à l'addition *trans* de CH_3CO_2H (TA), qui ne donne pas d'adduit *cis* (CA) ; le rapport (TC/TA) augmente de façon marquée lorsque la concentration en ions Cl^- augmente, que ce soit sous forme de HCl ou de chlorure de tétraméthylammonium, alors que le rapport (CC/TA) ne varie pas. Les auteurs concluent à des résultats en accord avec une réaction trimoléculaire dont l'étape lente est l'addition de l'ion Cl^- sur la paire d'ions carbonium-chlorure.

Le 1,2-diméthylcyclohexène fournit tous les produits possibles, y compris celui résultant de l'élimination, pouvant se justifier par la même paire d'ions [40].

1,2 DMC → trans Cl + *cis* Cl + *trans* Ac + *cis Ac* + 1,6 diméthylcyclohexène

Sous contrôle cinétique, à faible concentrations en ions Cl^-, on obtient surtout du CCl, mais le TCl augmente lorsque la concentration en Cl^- augmente. La réaction procéderait par un mécanisme Ad2 (addition bimoléculaire) en compétition avec une Ad3, en proportion dépendant de la concentration en chlorure.

L'étude révèle, en outre, que ce même produit conduit à des résultats contrastés en fonction du solvant :

– dans le méthanol, on observe en effet la formation préférentielle de TCl en quantité croissante avec la concentration en Cl^- ;

– dans le pentane, la formation de TCl à 92 % est indépendante de la concentration en chlorure, mais la réaction est plus lente à 25 °C qu'à 0 °C (ce qui confirme les résultats de Hammond [34]).

– dans le chlorure d'acétyle, il y a au contraire formation à 74 % de CCl, indépendants de la concentration en ions chlorure.

– dans CH_2Cl_2, on obtient 74 % de CCl en présence d'un excès de HCl !

Dans le nitrométhane, Pocker et Stevens ont montré que les additions de HCl sur *trans*-1-phényl propène donnent 45 % de *syn* addition et 55 % de *trans* et que le 3-méthylbut-1-ène comme le 3,3-diméthylbut-1-ène, fournissent des produits transposés en accord avec la formation d'un carbocation. Mais dans le cas de l'addition de DCl au 1-méthylcyclopentène et de HCl au même composé deutérié, ils obtiennent 96 % de *trans* addition [41]. Ils concluent également à un mélange de Ad2 et de Ad3, mettant en jeu le transfert de Cl^- de HCl_2^- au carbonium intermédiaire.

Enfin, les systèmes contraints, revus par Traylor [42], fournissent habituellement des *syn* additions majoritaires. Il est frappant de constater que l'action de DCl sur le cyclohexène fournit une addition majoritairement *trans*, alors que le norbornène, le bicyclo [211]hexène ou le bicyclo[310] hexène fournissent les adduits *syn endo* et *exo*. Les raisons de ce comportement ont été longuement discutées par des experts tels que Bond, Freeman, Schleyer ou Winstein, mais aucune explication n'a pu être fournie.

En phase gazeuse, les réactions d'addition des halogénures d'hydrogène ont été étudiées à haute température en tant qu'inverses des réactions d'éliminations sur les halogénoalcanes [43]. Les additions de HI en phase gazeuse et à 500 K sont d'ordre 2 et moléculaires. L'orientation se fait

« selon Markovnikov » presque exclusivement : lors de l'addition de HI sur le propène, la proportion de iPrI/nPrI > 1000 alors que dans les conditions d'équilibre on devrait s'attendre à 4 : l'effet cinétique d'orientation est donc de l'ordre de 250 à 1. Les énergies d'activations dépendent de l'acide et de l'alcène et sont élevées (*tableau I*).

Tableau I.

Ea(kcal mol^{-1})	HCl	HBr	HI
C_2H_4	40	34	28,5
propène	33,8	28,7	23,5
isobutène	25,4	23,2	18,1

L'état de transition de la réaction serait un système à 4 centres avec séparation de charges entre H et X (*schéma 4*).

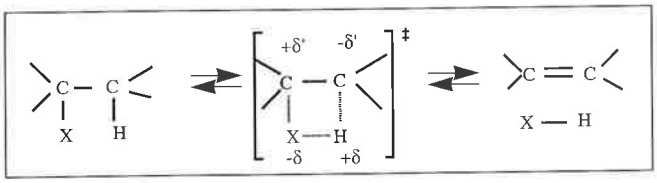


Schéma 4 - *État de transition selon Benson.*

1970 à nos jours : Le mécanisme moléculaire

L'intermédiaire à 4 centres proposé par Benson [43], et par la suite largement adopté [45] ne semble pas cohérent avec les résultats obtenus pour les diènes conjugués par Gorton et Walsh [46]. Les produits obtenus par réaction de HI sur l'isoprène à 425 K sont explicables en admettant un mécanisme concerté à six centres fournissant un composé iodé, instable dans le milieu à cette température, mais qui préparé en phase liquide à 298 K donne, par chauffage, les mêmes produits (*schéma 5*).

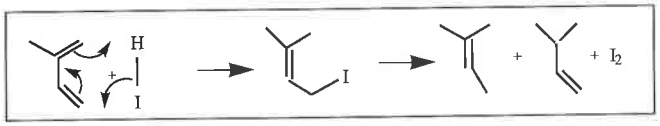


Schéma 5 - *Mécanisme Gorton.*

En 1975, Haugh et Dalton [47], établissent que la réaction du propène sur HCl en phase gazeuse se fait à vitesse correcte sous pressions partielles de 25 atm. en HCl et 5 atm. en propène entre 19 et 70 °C. Elle se produit en surface du réacteur et dans la solution selon une même loi cinétique correspondant à l'ordre 1 par rapport au propène, et 3 par rapport à HCl. Le coefficient de température est négatif, la vitesse à 70 °C étant environ 1/3 de la vitesse à 19 °C. Ils estiment que leurs observations impliquent une vitesse de l'ordre de 10^7 fois celle qu'elle serait si le mécanisme Benson était opérant. Ils en proposent, en conséquence, un autre plus en accord avec leurs propres résultats :

(1) $2\,HCl \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} (HCl)_2$ $\qquad K_1 = e^{-\Delta rG1°/RT}$

(2) $HCl + CH_3CH{=}CH_2 \overset{K_2}{\rightleftharpoons}$ complexe $\qquad K_2 = e^{-\Delta rG2°/RT}$

(3) $(HCl)_2$ + complexe $\overset{k_3}{\longrightarrow}$ RCl + 2HCl

La vitesse de réaction est donnée par :
$d[RCl]/dt = k_3\,K_1K_2(HCl)^3$(complexe),
la constante de vitesse mesurée étant donc : $k = k_3K_1K_2$
on obtient : $k = Ae^{(\Delta S1 + \Delta S2)/R - (\Delta H1 + \Delta H2 + Ea)/RT}$

C'est-à-dire que la vitesse de réaction augmente lorsque la température diminue si $Ea < |\Delta H_1| + |\Delta H_2|$. Ces valeurs ont été évaluées de l'ordre de 2 kcal.mol^{-1}, ce qui implique une énergie d'activation faible, autorisant un coefficient de température négatif.

Or des énergies d'activation de quelques kilojoules par mole sont mises en jeu dans certaines réactions des halogènes impliquant des intermédiaires à 6 centres [48].

En 1982, Sergéev [49] a reconsidéré les additions de HBr dans les solvants apolaires (n-hexane, Fréons, térachlorure de carbone) et montré que la régiosélectivité, dépend des concentrations relatives des réactifs et de la température : un excès de HX, favorise l'addition « normale » cad « *selon* Markovnikov » alors qu'un défaut de HX aboutit à la formation du produit « anormal » ou « *anti*-Markovnikov », même en présence d'agents antiradicalaires (*tableau II*).

Tableau II.

$\|HBr\|_0$ (molL^{-1})	$\|octène\|_0$ (molL^{-1})	T (K)	rendement en % 1-bromoctane	2-bromoctane
0,4	3,2	298	95	5
0,4	3,2	195	100	0
1,5	0,1	298	4	96
1,5	0,1	195	2	98

L'équation de vitesse est de la forme : $[v = k|A|^n|HBr|^m$ (A = alcène)

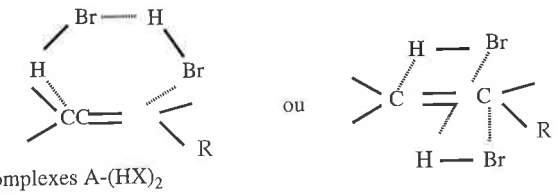
mais il est nécessaire de distinguer plusieurs cas :

1) – **En excès de HBr,** on a n =1 et m variable : m = 2 si la concentration de HBr est inférieure à 0,2 mol.L^{-1} à T = 293 K, mais m = 0 si [HBr] > 2 mol.L^{-1}, ou T < 240 K.

2) – **En cas d'excès d'alcène** : m = 1 et n variable : n = 2 si la concentration en alcène est supérieure à 0,2 mol.L^{-1} à 298 K, mais n = 0 à 250 K.

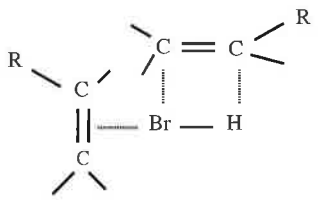
Le coefficient de température est négatif dans le domaine 298-250 K considéré, l'énergie d'activation égale à – 13 kJ. mol^{-1}.

Ces observations conduisent à considérer des complexes intermédiaires cycliques autorisant des énergies d'activations apparentes négatives et des ruptures et formations de liaisons synchrones. La nature et les concentrations de ces complexes sont très dépendantes des concentrations et de la température. De tels intermédiaires justifient bien les résultats déjà signalés dans la littérature, par Maas [16] et Mayo [24-25], en termes de régio- et stéréospécificité ou sélectivi-

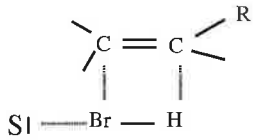


Complexes A-$(HX)_2$

et... A_2HX ...



ou S–HX–A



té :

Des calculs Mindo indiquent que les complexes éthylène-HBr les plus stables sont ceux qui mettent l'atome de brome à proximité de la double liaison. L'analyse orbitalaire suggère que seule l'orbitale atomique $4p_Z$ de Br est susceptible de se combiner aux orbitales p de l'alcène. Toutefois, l'énergie de stabilisation du complexe est faible : de l'ordre de 4 kJ par mole. Les complexes alcènes-HCl et solvants-HCl ont également été étudiés [50].

La considération de complexes $A(HBr)_2$ et $A_2(HBr)$ ainsi que la dimérisation de HBr permet à l'auteur d'expliquer à la fois la régiosélectivité et les lois cinétiques observés :

1) L'addition Markovnikov

a) A basse température et forte concentration en HBr (> 2 M), l'équilibre 2 HBr $\leftrightarrow$ $(HBr)_2$ est très déplacé à droite et la réaction peut s'écrire :

$$(HBr)_2 + A \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} A(HBr)_2 \xrightarrow{k_1} P_1 + HBr$$

si $|HBr| > |A|$ et $|(HBr)_2| = 0{,}5\,|HBr|$ de proposer l'équation :

$v = k_1\,[A(HBr)_2] = \dfrac{k_1K_1|A||HBr|}{2 + K_1|HBr|}$, justifiant l'ordre 0 par rapport à HBr.

b) Dans le cas d'une faible concentration en HBr et à haute température, l'équilibre est déplacé en faveur de HBr, les réactions deviennent :

$$2\,HBr + A \overset{K'_1}{\rightleftharpoons} A(HBr)_2 \xrightarrow{k_1} P_1 + HBr$$

$v = k_1\,[A(HBr)_2] = \dfrac{k_1K'_1|A||HBr|^2}{1 + K'_1|HBr|}$ expliquant l'ordre 2 par rapport à HBr.

2) L'addition anti-Markovnikov

Observée en cas d'excès d'alcène, elle impliquerait un complexe 2/1 : $A_2(HBr)$, selon la réaction :

$$2A + HBr \overset{K_2}{\rightleftharpoons} A_2HBr \xrightarrow{k_2} P_2 + HBr$$

avec $v = k_2\,[A_2 - HBr] = \dfrac{k_2K_2|HBr||A|^2}{1 + K_2|A|^2}$, expliquant la dépendance de l'ordre par rapport à l'alcène selon la température (ordre nul à basse température favorisant la formation du complexe).

Le complexe S-HBr-A (solvant-HX-alcène) est obtenu par remplacement d'une molécule d'alcène par une molécule d'un donneur assez fort dans le complexe A_2-HX : une telle hypothèse justifierait bien l'observation suivante : l'addition de HBr sur l'heptène (conditions : $|HBr|_0 = 2$ M, |hept-1-ène| = 1,4 M, 298 K) conduit au 1-bromoheptane avec des rendements croissants selon le pouvoir donneur du solvant : 27 % dans l'hexane, 60 % dans le toluène et 99 % dans le phénylcyclopropane.

En 1987, le même auteur confirme l'impressionnante réactivité de ces complexes [51] : l'hydrohalogénation (HBr et HCl) du 2-méthylbut-2-ène se produit en effet en phase solide entre 80 et 150 K de façon rapide et à 100 % ! Il démontre la formation des complexes 1/1 et 1/2 et le passage de l'un à l'autre à des températures critiques : 89 K pour HCl et 100 K pour HBr.

$$2\,(HX\,.\,C_5H_{10}) \rightleftharpoons (HX)_2.C_5H_{10} + C_5H_{10}$$

La vitesse de réaction dépend du rapport $R = \dfrac{HX}{\text{alcène}}$.

– Pour R > 3, elle a lieu à grande vitesse au cours de la condensation même des réactifs à 80 K (de 30 à 50 % pour HCl et 40 à 100 % pour HBr).

Pour des compositions équimoléculaires, il n'y a pas de réaction au cours de la condensation : elle commence à 83 K pour HCl et 100K pour HBr.

– Pour R < 1 la réaction n'a lieu qu'à partir de la température de transition entre le complexes 1/1 et 2/1, température à laquelle elle devient explosive.

L'ordre partiel par rapport à HX est 1 pour des faibles valeurs de R, mais en diffère pour R >10 en ce qui concerne HCl et R >3 pour HBr, ce qui est cohérent avec les observations faites en phase liquide. Les énergies d'activations sont de l'ordre de 12 kJ mol^{-1} pour HCl et 4 kJ mol^{-1} pour HBr. L'addition de HCl se révèle « *syn* » en-dessous de la température d'isomérisation qui se situe vers 100 K.

La bibliographie sera publiée en avril, à la fin de la deuxième partie de l'article.