

# Un exemple de la transposition didactique en chimie organique dans l'enseignement expérimental

## Étude critique de la régiosélectivité de l'addition de HBr aux alcènes dissymétriques

Roger Barlet\*, Abdelhakim Alagui\*\*, Otmane Bouab\*\*, Mostafa Mahrouz\*\*, professeurs

**Summary :** *An example of didactics transposition in organic chemistry at the laboratory. Critical study of regioselectivity in addition of HBr to dissymmetric alkenes*

*Experimentation in organic chemistry is very various and not easy to rapport with predictable modeling. Therefore, in teaching, it is difficult to thoroughly avoid rigid models. In this study, dealing with HBr addition to dissymmetrical alkenes, we show increasing distance between experimental results and carbocation model founded on famous Markownikov rule.*

*An example of these electrophilic additions, in order to teach transferable and significant knowledge in laboratory, is presented. Addition of HBr to various alkenes leads to experimental results very dependent on operating conditions. These results are more easily explained by ionic-molecular dual mechanism than by the classical Markownikov-Kharasch alternative.*

**Mots clés :** *Additions électrophiles, enseignement expérimental, transposition didactique, règle de Markownikov, mécanisme moléculaire.*

**Key-words :** *Electrophilic addition, experimental teaching, didactics transposition, Markownikov rule, molecular mechanism.*

La chimie organique, marquée par la création exponentielle de nouvelles espèces et la grande diversité des situations expérimentales observées, est perçue comme difficile à enseigner par beaucoup d'enseignants : comment choisir des exemples significatifs et représentatifs mais en même temps suffisamment simples pour être enseignables ? Comment retenir un modèle explicatif à champ de validité suffisant ?

Les étudiants qui se trouvent confrontés aux nécessités d'une approche globale et systémique des mécanismes réactionnels à partir d'un apprentissage souvent très cloisonné, se « perdent » dans les différents paramètres directeurs. Ils sont ainsi souvent convaincus que l'enseignant donne une réponse de circonstance et que les mécanismes n'ont que l'apparence de la rigueur. Ils sont alors enclins à privilégier la mémoire au détriment de la réflexion et de l'analyse critique.

Nous avons choisi, dans ce contexte, de nous intéresser aux possibilités fournies par l'enseignement expérimental et nous rapportons ici quelques résultats, dans un secteur très circonscrit, celui de l'addition de HBr sur les alcènes dissymétriques, susceptibles de donner aux apprenants la maîtrise conceptuelle minimale et le recul nécessaire.

### Cadre d'étude

La transposition didactique, qui étudie comment s'opère le passage du savoir de référence dit « savant » au savoir enseigné, mesure la distance entre la science qui se construit et la science qui s'enseigne. Une étude récente a largement évoqué, dans cette perspective, les statuts du savoir et les

\* Laboratoire interdisciplinaire de didactique des sciences expérimentales, Université Joseph Fourier, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9. Tél. : 04.76.51.48.35. Fax : 04.76.51.42.51.

\*\* Groupe de didactique des sciences de Marrakech, Faculté des sciences Semlalia, BP S15, Marrakech, Maroc. Tél. : +212 4 43.46.49. Fax : +212 4.43.67.69.

difficultés de la transposition didactique [1]. L'étude présente fait écho à ce travail et situe une telle transposition dans l'enseignement de travaux pratiques.

### Les difficultés de la modélisation

En se limitant aux additions électrophiles de HX sur les alcènes dissymétriques, on observe que l'interprétation de la régiosélectivité, s'appuyant soit sur le modèle à intermédiaire ionique de Markownikov, soit sur le modèle à intermédiaire radicalaire de Kharasch, est souvent démentie par la réalité expérimentale. Pourtant, le « savoir enseigné » tel que nous avons pu l'examiner dans un certain nombre d'ouvrages de base récents [2], prend largement appui sur ce modèle unique du carbocation et/ou du radical. Ce duo Markownikov-Kharasch fonde, de fait, l'enseignement des additions électrophiles aux alcènes dissymétriques et on constate une grande fixité du savoir enseigné qui augmente ainsi progressivement sa distance avec le savoir de référence.

### Du savoir savant au savoir enseigné

Les travaux de recherche effectués dans le domaine des additions électrophiles ont commencé, il y a plus d'un siècle, avec Markownikov, et se poursuivent toujours aujourd'hui. L'ensemble des quelques 500 publications sur le sujet constitue le corpus « savant », produit dans les laboratoires et communiqué au sein de la communauté scientifique. Ce savoir savant a été présenté par de R. Le Goaller et A. Loumouamou dans la même revue [1] et nous nous contenterons d'évoquer la « relance » du savoir de référence constituée par le travail de Sergeev et coll. [3]. Ce travail apporte, dans une étude d'ensemble de la réaction en milieu apolaire, des éléments nouveaux en faveur d'un *mécanisme moléculaire* : dans un milieu apolaire, la régiosélectivité dépend des concentrations relatives des réactifs et également de la température ; un excès de HX favorise l'addition « normale », dite « Markownikov », tandis qu'un défaut de HX aboutit à la formation du produit « anti-Markownikov », même en présence d'agents antiradicalaires. La cinétique de la réaction globale est variable mais peut incorporer divers équilibres et conduit alors à des énergies d'activation apparemment négatives.

Au total, aujourd'hui, l'analyse du savoir savant pourrait nous conduire à retenir les observables suivants :

- réactions d'ordre partiel variable par rapport à HX ;
- énergies d'activation élevées en milieu polaire et en phase gazeuse à haute température, faibles ou « négatives » en milieu apolaire ou en phase gazeuse à faible température ;
- régiosélectivité selon Markownikov dans les solvants polaires, dépendant du rapport HX/alcène dans les solvants non polaires ;
- stéréosélectivité variable.

Ces observables doivent constituer la base d'un savoir enseignable et ne peuvent pas s'expliquer par la seule intervention d'un intermédiaire carbocationique isolé qui devrait donner, en toute circonstance, une réaction fortement régiosélective et non stéréospécifique. Il convient de considérer, soit un *carbocation plus ou moins solvaté, en milieu polaire,*

soit un *mécanisme moléculaire* mettant en œuvre un état de transition à quatre ou six centres, *en milieu apolaire.*

## Résultats expérimentaux

### Le savoir enseignable en travaux pratiques

Nous avons choisi des conditions de manipulations transposables au laboratoire d'enseignement : facilité de mise en œuvre, utilisation de produits peu coûteux, inscription de la manipulation dans des temps de réaction suffisamment courts pour entrer dans des séances de TP n'excédant pas 4 heures au total.

Nous avons exploré s'il était possible, malgré les contraintes d'enseignement, d'étudier un certain nombre d'additions de HBr susceptibles de donner aux étudiants une vision de ce type de réaction, suffisamment proche du savoir de référence. En effet, pour un enseignement universitaire, par essence lié à la recherche même en premier cycle, il ne doit pas exister un décalage trop important entre savoir savant et savoir enseigné, et le contexte expérimental doit être confronté de façon pertinente avec le modèle explicatif.

Afin d'utiliser des substrats diversifiés pouvant donner des résultats significatifs, nous avons fait choix de trois types de substrats :

- un substrat éthylénique aliphatique monoalkylé (l'hex-1-ène) ne donnant pas prise à l'effet stérique ;
- deux substrats éthyléniques aliphatiques ramifiés (2,4,4-triméthylpent-1-ène et 2,4,4-triméthylpent-2-ène) pouvant conduire à des effets stériques ;
- un substrat aromatique tel que le styrène, en mesure de conduire à des intermédiaires benzyliques (carbocations ou radicaux) fortement stabilisés par résonance.

### Choix des paramètres directeurs

Nous avons recherché des conditions d'addition permettant de mettre en évidence les paramètres directeurs dans la réaction d'addition de HBr aux alcènes dissymétriques : nature du solvant, effet de la température, durée de manipulation, rapport HX/alcène.

### Mode opératoire type

Dans un ballon de 25 mL, muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant, on introduit 40 mmol de HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque (avec ou sans hexane) ou 40 mmol de HBr à 48 % dans l'eau (avec ou sans acide éthanoïque). On additionne ensuite de 15 à 17 mmol d'alcène. Après 20 minutes de réaction, sous agitation à température ambiante, la solution est transvasée dans une ampoule à décanter, lavée avec 10 mL d'une solution de NaHCO<sub>3</sub> puis extraite 2 fois par 10 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis le solvant est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif.

### Résultats

Nos résultats de réactions d'addition figurent dans les tableaux I, II et III et la caractérisation RMN est rassemblée

Tableau I - Adduits de l'hex-1-ène.

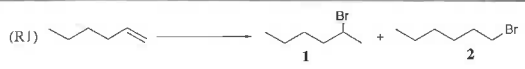
				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 1 (%)	Anti-Markovnikov 2 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque		20	15	85
HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque avec hexane	20 °C reflux	50 65	5 15	95 85
HBr à 48 % dans l'eau	20 °C reflux	5 70	100 100	0 0

Tableau II - Adduits du styrène.

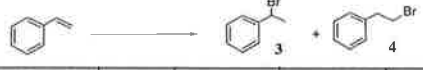
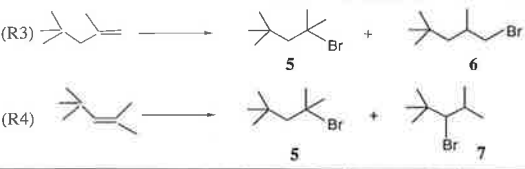
				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 3 (%)	Anti-Markovnikov 4 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque		77	94	6
HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque avec hexane		85	40	60
HBr à 48 % dans l'eau		65	100	0

Tableau III - Adduits des alcènes ramifiés.

				
Conditions opératoires		Rendement (%)	Markovnikov 5 (%)	Anti-Markovnikov 6 ou 7 (%)
HBr à 30 % dans l'acide éthanoïque avec hexane		(R3) 80 (R4) 85	0 0	100 100

dans le *tableau IV*. Les proportions relatives de chaque produit ont été évaluées conjointement par RMN et par chromatographie en phase gazeuse.

La réaction d'addition de HBr dans l'acide éthanoïque sur l'**hex-1-ène** (*tableau I*) conduit de façon prépondérante au produit anti-Markownikov. L'addition d'hexane et l'augmentation de température améliorent le rendement. Ce résultat n'est pas conforme à ce qui est habituellement enseigné. En revanche, la formation du produit Markownikov est normalement favorisée par un solvant polaire tel que l'eau et par l'augmentation de la température.

Dans le cas du **styrène** (*tableau II*), le rendement de la réaction est bon, même sans hexane, mais l'addition d'hexane renverse la régiosélectivité et conduit majoritairement au produit anti-Markownikov. Il faut noter que l'addition de HBr, en milieu aqueux à froid, est particulièrement lente malgré le passage attendu par le carbocation benzylique traduit par la régiospécificité en faveur du produit Markownikov. L'inversion de régiosélectivité, par addition du solvant apolaire, met clairement en cause l'intervention exclusive du carbocation benzylique.

Tableau IV - Résultats RMN 1H.

Adduits bromés	Déplacements chimiques ( $\delta$ ) en ppm des protons (multiplicité : d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, qi = quintuplet, sx = sextuplet, sp = septuplet, m = multiplet, dq = doublet de quadruplets)
1	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ : 0,85 (t) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{CHBr}}$ : 1,67 (d) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CHBr}}$ : 1,78 (m) ; $\delta_{\text{CHBr}}$ : 4,10 (sx)
2	$\delta_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ : 0,87 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ : 1,32 (sx) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}}$ : 1,80 (qi) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$ : 3,38 (t)
3	$\delta_{\text{CH}_3}$ : 2,1 (d) ; $\delta_{\text{CHBr}}$ : 5,2 (qi) ; $\delta_{\text{HAr}}$ : 7,3 (m)
4	$\delta_{\text{CH}_2\text{Ar}}$ : 3,15 (t) ; $\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$ : 3,35 (t) ; $\delta_{\text{HAr}}$ : 7,3 (m)
6	$\delta_{(\text{CH}_3)_3}$ : 0,89 (s) ; $\delta_{\text{CH}_3\text{CH}}$ : 1,03 (d) ; $\delta_{\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2}$ : 1,39 (q) ; $\delta_{\text{CHCH}_3}$ : 1,90 (m) ; $\text{CH}_2\text{Br}$ : 3,28 (dq)
7	$\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{CH}}$ : 0,98 (t) ; $\delta_{(\text{CH}_3)_3}$ : 1,05 (s) ; $\delta_{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$ : 2,01 (sp) ; $\text{CHBr}$ : 3,95 (d)

L'addition de HBr dans le mélange acide éthanoïque-hexane aux **alcènes ramifiés** est régiospécifique (*tableau III*). On observe, dans ce cas, la formation exclusive du produit anti-Markownikov. Ce résultat est à nouveau surprenant car il semble exclure un mécanisme ionique. Ce n'est qu'en milieu aqueux qu'est obtenu un produit Markownikov, avec un rendement très faible (10 %) et sans réarrangement observable malgré la ramification des structures.

## Discussion

Le schéma traditionnel de l'addition électrophile de HBr aux alcènes en deux étapes avec passage par un intermédiaire cationique (*figure 1*) ne peut rendre compte, à lui seul, de l'ensemble des résultats observés.

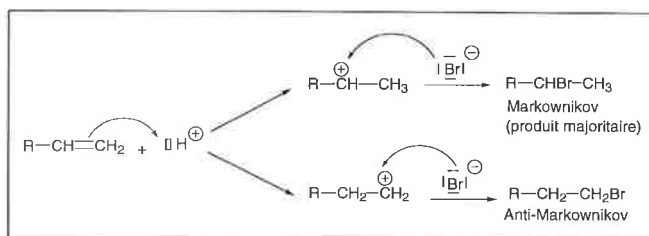


Figure 1 - Schéma classique de l'addition électrophile de HBr sur un alcène dissymétrique.

En milieu ionique aqueux, le produit Markownikov est obtenu mais sa formation est très lente dans le cas de l'hex-1-ène et des alcènes ramifiés. Ce n'est qu'avec le styrène que cette formation est favorisée car le cation benzylique intermédiaire est stabilisé par résonance.

Par contre, en milieu hexane-acide éthanoïque, la formation du produit anti-Markownikov est prépondérante dans les cas de l'hex-1-ène et du styrène et exclusive dans le cas des alcènes ramifiés. Dans ce mélange hexane-acide éthanoïque, on peut penser que le bromure d'hydrogène s'ionise beaucoup moins, et que, par voie de conséquence, la formation du carbocation n'est pas prépondérante. Il nous paraît donc plausible d'envisager la contribution d'un autre mécanisme, probablement moléculaire, suggéré par Sergeev *et al* (*figure 2*) [3].

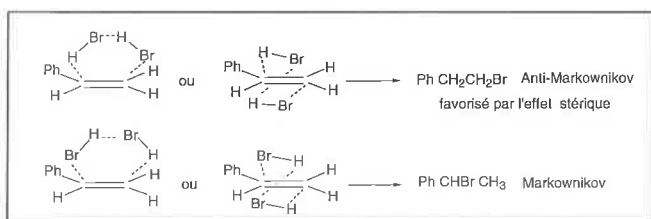


Figure 2 - Complexe moléculaire alcène- $(\text{HBr})_2$  dans le cas du styrène.

Nos résultats, inchangés en présence d'inhibiteurs de radicaux, indiquent clairement que la contribution d'un mécanisme radicalaire n'est pas à retenir dans nos conditions opératoires.

## Conclusion

Ces observations montrent que la dualité classique mécanisme ionique-mécanisme radicalaire, sollicitée souvent de façon exclusive dans l'enseignement, ne rend pas compte de toutes les situations expérimentales. Il convient d'y ajouter, même sur des cas fondamentaux, une dualité mécanisme ionique-mécanisme moléculaire, associée respectivement à un solvant polaire ionisant et à un solvant non polaire, telle qu'on l'a observée sur l'hex-1-ène et le styrène.

Dans le cas des alcènes ramifiés, le produit Markovnikov, obtenu très difficilement en milieu aqueux, ne s'accompagne pas de réactions de réarrangement, en particulier dans la réaction (R4), ce qui semble exclure un carbocation intermédiaire. Cependant, la réaction, favorisée par

addition croissante d'hexane, est compatible avec un mécanisme moléculaire sensible au facteur stérique. Ce facteur stérique, très important dans le cas des alcènes ramifiés étudiés, permet d'expliquer la formation exclusive du produit anti-Markovnikov.

Ces résultats peuvent être facilement transposables en salle de travaux pratiques :

- rendement élevé avec un temps de manipulation court ;
- conditions opératoires comparatives favorisant une inversion de la régiosélectivité ;
- faible coût du substrat éthylénique et du réactif (intérêt de l'utilisation de  $\text{HBr}$  aqueux à 48 % bien meilleur marché que  $\text{HBr}$  à 30 % dans  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Une telle transposition simple et significative est en mesure de conduire à une diversité expérimentale évitant tout dogmatisme et donnant une image à la fois riche et cohérente de la chimie organique.

## Références

- [1] Le Goaller R., Loumouamou A., *L'Act.Chim.*, **1997**, 3, p. 12 et 4, p. 18.
- [2] Roberts J.D., Caserio M.C., *Chimie organique moderne*, **1968**, p. 150 ; Hart J., Conia J.M., *Introduction à la chimie organique*, **1987**, p. 91 ; Peter K., Vollhardt C., Schore N., *Traité de chimie organique*, **1995**, p. 419 ; Mercier J.P., Godard P., *Chimie organique, une initiation*, **1995**, p. 150 ; Arnaud P., *Cours de chimie organique*, **1996**, p. 189.
- [3] Sergeev G.B., Stepanov N.F., Leenson I.A., Smirnov V.V., Tyurina L.A., Mashianov M.N., *Tetrahedron*, **1982**, 38, n° 16, p. 2585.