

ERREUR DANS LA TRANSPOSITION DIDACTIQUE :

LE TRIFLUOROPROPÈNE NE DONNE PAS D'ADDITIONS « anti - MARKOVNIKOV »

Raymond LE GOALLER et Aubin LOUMOUAMOU
Laboratoire de Pédagogie Universitaire et de Didactique de la Chimie
Université Joseph Fourier - Grenoble - BP 53
38041 - Domaine Universitaire de Saint-Martin d'Hères

Résumé : L'exemple de l'addition « anti-Markovnikov » de HCl et HBr sur le 3,3,3-trifluoropropène est souvent utilisé pour illustrer l'influence de l'effet inductif du groupe CF₃ sur la stabilité du carbocation supposé être l'intermédiaire de réaction. Les résultats scientifiques obtenus entre 1950 et 1970, que nous résumons ici, démontrent que ce composé ne donne pas de réactions d'additions. La pérennisation de cette erreur dans l'enseignement est sans doute la conséquence d'une trop forte dogmatisation induisant un raisonnement erroné qui a été abusivement généralisé à d'autres cas.

En 1950, Henne et Kaye (1) établissent le fait que HCl et HBr réagissent sur CF₃-CH=CH₂ pour donner CF₃-CH₂-CH₂X (X = Cl ou Br). L'explication est apparemment simple : le groupe CF₃ "draine les électrons de la double liaison et la polarise de façon à rendre le carbone central plus négatif que le carbone terminal". L'interprétation la plus fréquente est que le carbocation primaire CF₃CH₂CH₂⁺ est plus stable que CF₃CH⁺CH₃ trop défavorisé par l'effet inductif du groupe CF₃. La lecture attentive de la publication semble d'ailleurs indiquer que cette conclusion était également l'hypothèse que les auteurs voulaient vérifier. Une étude théorique de Bodot et Julien (2) elle même réalisée pour vérifier que la stabilité du carbocation intermédiaire était de nature à expliquer l'orientation des réactions d'additions électrophiles, a par la suite montré que le carbone secondaire de cet alcène n'était pas plus négatif que le carbone primaire mais que le carbocation primaire était néanmoins légèrement plus stable que le secondaire (moins instable serait peut-être un terme plus juste, car les valeurs des énergies coulombiennes calculées sont toutes les deux nettement plus élevées que celles des carbocations alkylés).

L'argument a été utilisé par Ingold (3) et repris depuis, par la très grande majorité des ouvrages d'enseignement. Il a le mérite de la simplicité.

Le doute peut subsister néanmoins, car la lecture du mode opératoire de Henne et Kaye révèle que la réaction réalisée en l'absence de solvant et avec un rapport HCl / alcène égal à 5, ne marche qu'en présence de AlCl_3 (BF_3 , FeCl_3 , BiCl_3 et ZnCl_2 sont inopérants) et à 100°C , c'est à dire des conditions peu habituelles pour des réactions de ce type et on peut être surpris de voir comparer le mécanisme de cette réaction à celui mis en jeu dans un solvant dissociant. La nécessité d'un catalyseur n'est pas étonnante, le styrène lui-même, notoirement paresseux vis à vis de HCl (4), ne réagit qu'en présence d'acides de Lewis.

En 1958, Shelton et Lee (5) tentent d'analyser les comportements surprenants des chlorures d'allyles $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_{(3-m)}\text{Cl}_m$ vis à vis des additions de HCl et de HI. Le chlorure d'allyle lui-même donne facilement lieu à une addition "normale", mais "sous l'action de HCl", le 3,3 dichloroprop-1-ène et le 3,3,3-trichloropropène s'isomérisent respectivement en 1,3-dichloroprop-1-ène et en 1,1,3-trichloroprop-1-ène et ils n'observent pas d'addition (tableau I). La lecture attentive du mode opératoire nous apprend que les réactions se mènent à la température de la salle, sans solvant ou dans de l'éther de pétrole, et en présence de catalyseurs : AlCl_3 , FeCl_3 ou POCl_3 . L'isomérisation n'est donc pas nécessairement attribuable à l'action de HCl seul.

La réaction de HI aboutit à des résultats dépendant du rapport :
 $r = \text{HI} / \text{composé allylique}$:

Le 3,3-dichloropropène fournit l'adduit "Markovnikov" attendu, mais on observe en outre, la formation de $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$ si le rapport r est égal à 1 et de $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}_2$ si $r > 1$. Dans le cas du 3,3,3-trichloropropène, on observe la formation de $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{I}$ pour des valeurs de $r \leq 1,5$ et $\text{I}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$ si $r=3$, accompagné d'un peu de 1,1,1-trichloropropane, résultant de la réduction du précédent par HI. Les résultats résumés dans le tableau I, indiquent la diversité des phénomènes observés : isomérisations, additions "selon et anti Markovnikov", réduction des produits iodés par HI.

En 1970, Myrhe et Andrews (6) établissent eux, que la protonation du trifluoropropène ne peut expliquer ses réactions en milieu acide :

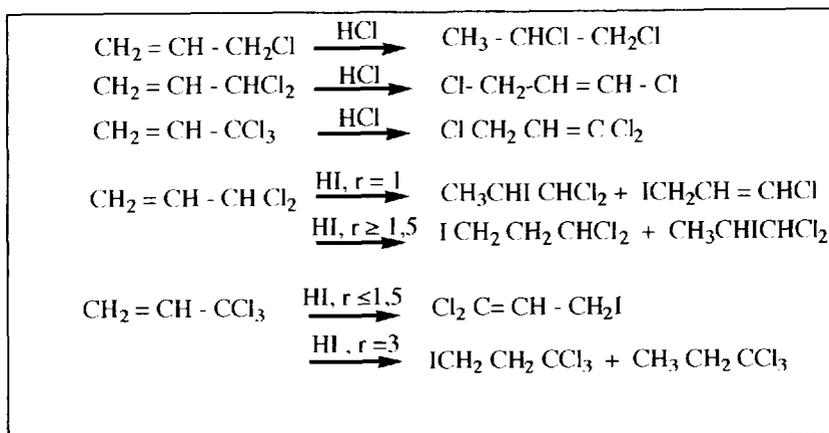


TABLEAU I : Réactions des HX sur les chloropropènes

- La réaction de l'acide fluorosulfonique HSO_3F ne conduit pas à une addition, mais à une dimérisation (tableau II) avec un rendement supérieur à 96% , la double liaison étant de configuration *E* exclusivement, et on ne constate pas d'échange d'atomes d'hydrogène : donc pas de protonation de la double liaison (6a) .

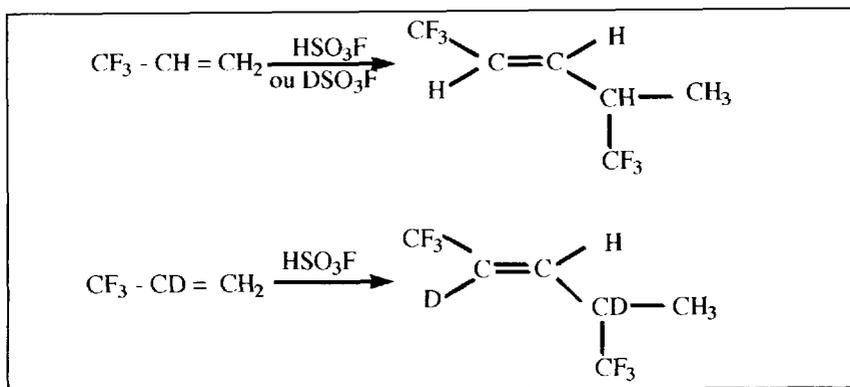


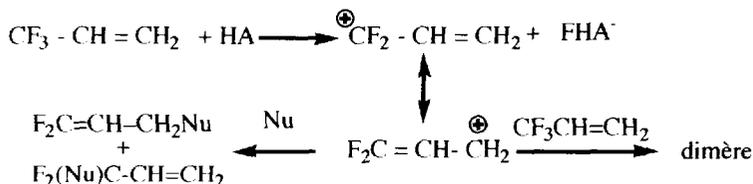
Tableau II : Réactions de l'acide fluorosulfonique sur le trifluoropropène

- La réaction de l'acide chlororosulfonique (6b) conduit, elle, à une addition impliquant une transposition allylique :



- La réaction de Henne et Kaye (1), ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + 6$ équivalents de $\text{HCl} + \text{AlCl}_3$), conduit à 25°C (au lieu de 100°C), à deux produits: $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ et $\text{CF}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, dont les rapports varient de 60/40 à 45/55 lorsque la quantité de AlCl_3 varie de 0,2 à 0,05 équivalent. Par contre le système HBr-AlBr_3 ne fournit que $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ (6b).

Il résulte de ce travail que le **trifluoropopène n'est pas protoné** par des acides aussi forts que HSO_3Cl ou HSO_3F et qu'en conséquence les interprétations de Henne et des travaux qui semblent les conforter, ne sont pas pertinentes. Les produits obtenus par réaction de ces acides sont, par contre, explicables par la formation intermédiaire d'un carbocation difluoroallylique stabilisé par mésomérie dont la réaction avec un nucléophile conduit à un 1,1 difluoro-3-halogénoalcène susceptible de fixer ensuite les acides HA ou HF ou encore le trifluoropropène lui-même :



Il est, de ce fait, démontré que les acides halogénés (HX) ne peuvent conduire à la formation des carbocations $\text{CF}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$ ou $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$, mais le système HX/AlCl_3 est par contre de nature à favoriser la formation du cation difluoroallylique. L'explication des produits obtenus **peut donc être** celle schématisée au tableau III.

Les différences observées par rapport aux résultats de Henne et Kaye se justifient par l'influence de la température : à 100°C , la conversion de CF_2Cl en CF_3 , plus stable, est possible. De tels échanges sont effectivement bien connus (4).

Il est curieux de constater que Myhre et Andrews ne mentionnent pas les travaux de Shelton, pourtant très comparables et qui trouvent la confirmation.

Ils montrent en effet que dans les mêmes conditions, les di et trichloropropènes subissent également une transposition allylique éventuellement suivie d'addition conforme à la règle de Markovnikov si l'acide HX est en quantité suffisante, mais à la différence des trichloro et des trifluoro, le 3,3-dichloroprop-1-ène (non transposé) donne également une addition

apparemment "selon Markovnikov" ($\text{CH}_3\text{CHI}\text{CHCl}_2$). L'identification des produits n'ayant mis en jeu qu'une seule technique, l'infarouge, une réinvestigation à l'aide des méthodes d'analyses plus performantes permettraient sans doute de préciser les résultats.

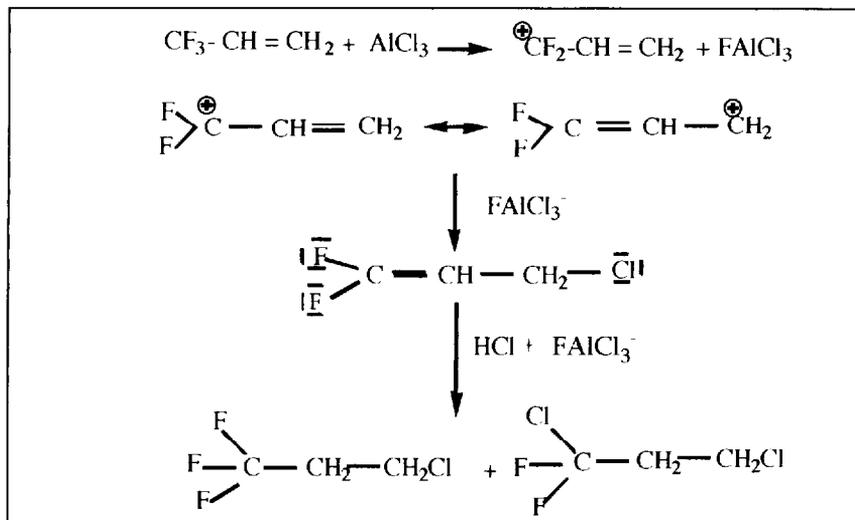
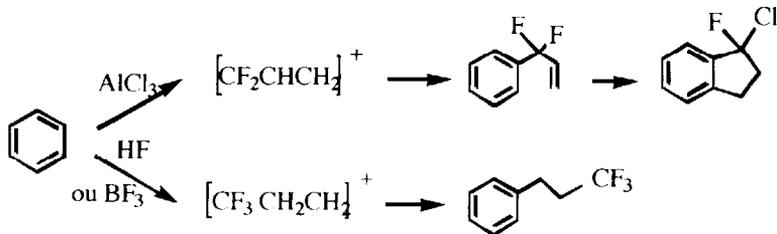


TABLEAU III : Mécanisme envisageable de la réaction HCl / AlCl₃/trifluoropropène

Il faut noter aussi que parmi les acides de Lewis utilisés, seul AlCl₃ autorise cette réactivité du trifluoropropène. Par la suite, Kobayashi (7) a montré que dans la réaction de Friedel et Crafts, AlCl₃ pouvait également avoir un comportement différent de celui de BF₃. Le premier permet l'obtention du carbocation allylique alors que le second conduit apparemment à la formation du carbocation primaire :



Les résultats de Henne et ceux de Myhre ont déjà été soulignés par T.A. Newton (8) dans un article intitulé "The Misuse of Markovnikov's rule".

L'auteur se demande pourquoi 17 ans après (nous sommes en 1987), les livres continuent d'utiliser la même explication manifestement fautive. En fait dit-il "Il existe peu d'exemples -s'il y en a- de réactions d'additions électrophiles qui violent la règle de Markovnikov. L'addition de HI à la neurine $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{I}^-$ est souvent citée. Cependant il ne serait pas surprenant qu'une réinvestigation de cette réaction révèle un mécanisme plus complexe." Ce résultat date en effet de 1891 (9) et n'a, à notre connaissance, pas été réexaminé.

Or, depuis cette date, les informations sur les additions électrophiles des halogénures d'hydrogène ont considérablement évolué. Dès 1940, Mayo et Walling (10) considèrent que le mécanisme par carbocation qui était à l'honneur vers les années 30 et que Ingold avait proposé dans un article intitulé "Principles of an electronic theory of organic reactions" (11) était une sursimplification ne pouvant justifier les caractéristiques cinétiques (ordre de réaction supérieur à 2, coefficient de température très variable, pouvant être négatif) stéréochimiques (trans addition) ou encore les effets de solvants. Les résultats de Kistiakovski (12) démontrant que l'addition de HCl sur l'isobutène en phase gazeuse est extrêmement lente et ceux de MAYO (13) indiquant que dans les solvants non ionisants tels que l'heptane, les réactions sont au contraire très rapides à zéro degré Celsius et mettent en jeu des énergies d'activations très faibles, incompatibles avec la formation d'un carbocation, avaient déjà démontré que d'autres mécanismes devaient être envisagés.

Les résultats de Myhre et son interprétation n'ont pas été remarqués par les auteurs de livres d'enseignement : à notre connaissance et sauf erreur, un seul en a tenu compte (14).

L'intérêt didactique de cet exemple, nous semble être d'illustrer de façon précise la difficulté de transformer un savoir savant en objet d'enseignement. Les faits scientifiques sont ici limités, mais clairs : selon les trois équipes dont nous rapportons les travaux, le 3,3,3-trifluoropropène et le 3,3,3-trichloropropène ne fixent ni HCl ni HBr seuls. L'addition de AlCl_3 ou AlBr_3 au trifluoropropène permet d'obtenir, dans des conditions bien précises (0,39 mole d'alcène, 2,5 g d' AlCl_3 , 1,9 mole de HCl, 100°C, 9 heures) dans un cas, 23 % de $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ et dans l'autre, 35 % de $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$. Ce même trifluoropropène refuse toute protonation, même en présence de superacides et la réaction avec HCl, menée à 298 K, conduit à la formation de $\text{CF}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ à côté de $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$, résultat cohérent avec la formation du carbocation allylique résultant du départ d'un ion fluorure.

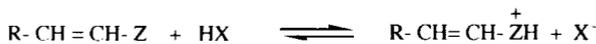
Il est remarquable de constater que la mise en texte de ces faits scientifiques en vue d'un acte d'enseignement oublie les conditions réactionnelles (absence de solvant, présence indispensable de AlCl_3 ou AlBr_3 , température) et axe le discours sur des propriétés moléculaires (effet inductif, stabilité du carbocation). De ce fait elle prend le risque de conclusions non pertinentes avec les conditions mêmes de l'observation notamment l'absence de solvant susceptible de favoriser la formation d'un carbocation a priori très instable.

Cette observation nous amène à souligner la différence de nature entre le discours du savoir savant et celui du savoir enseigné. Le premier, clairement établi dans des conditions bien précises mais pas nécessairement généralisables (voir par exemple l'influence des quantités de AlCl_3 ci-dessus et celles de HI sur les résultats des additions reportées dans le tableau I ou la spécificité du chlorure d'aluminium parmi les acides de Lewis) est établi pour vérifier une hypothèse de travail, ici l'influence du groupe CF_3 sur la réactivité de la double liaison. Rédigé par des experts pour des experts il doit permettre à coup sûr la reproductibilité du résultat : le fait expérimental est premier et l'interprétation, une conséquence. Le second, rédigé par des spécialistes pour des débutants, à des fins de formation, doit nécessairement expliquer et généraliser, voire dogmatiser pour implanter le fait expérimental dans un processus didactique. Au cours de cette décontextualisation, ce fait expérimental change de statut, pour devenir souvent un simple exemple. Un tel changement peut conduire, par un raisonnement apparemment logique, à l'affirmation et à l'introduction dans l'enseignement de conceptions erronées qui sont elles mêmes utilisées, par une sorte d'effet de cascade, pour d'autres explications.

Au plan pédagogique, il semble bien en effet que cet exemple soit à l'origine de règles destinées à prévoir et justifier la régiosélectivité des additions des halogénures d'hydrogène sur les composés du type R-CH=CH-Z pour lesquels Z est un groupe électronégatif tel que $-\text{CX}_3$, $-\text{X}$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{C=O}$, $-\text{NO}_2$ etc...(15). Elles consistent à rechercher le carbocation le plus stable résultant de la protonation de la double liaison C=C , ce qui constitue la même "erreur d'aiguillage" que celle observée dans le cas du trifluoropropène. L'étudiant est en effet incité à polariser son attention sur la double liaison et à ignorer le reste de la molécule, invité à appliquer la règle adhoc reposant sur des effets électroniques (effet mésomère et effet inductif) (16).

On peut lui proposer d'adopter une attitude de résolution de problème telle que déjà décrite dans la littérature (17) qui consisterait à rechercher les interactions les plus probables entre les espèces présentes et qui l'amènerait à considérer les deux réactions envisageables :

- la protonation de la double liaison
 - ou celle du groupe Z, pouvant mettre en jeu un équilibre acido-basique



susceptible de conduire à un carbocation allylique plus stable que ceux obtenus par protonation de la double liaison, ce qui constitue un argument important dans la prévision de la régiosélectivité. Cette ambivalence ne doit pas être volontairement ignorée, peut-être même devrait-elle être soulignée, car elle peut amener l'étudiant à rechercher (sans apprentissage de règles supplémentaires mais par un raisonnement de chimiste) par exemple, la meilleure des deux possibilités proposées dans le tableau IV pour les additions sur les composés carbonylés et carboxylés α éthyléniques : la réponse

pertinente est à la portée d'un étudiant de premier cycle "non influencé" , capable de penser en termes de chimie et de reconnaître un carbocation stabilisé par mésomérie et non en termes d'application de règles, fréquemment néfastes, car elles provoquent un effet de fixation sur le site qui "doit" réagir .

On sait que les halogénures et les éthers α éthyléniques fournissent les adduits α halogénés, impliquant, dans cette description, la protonation de la double liaison et la formation du carbocation adjacent à l'oxygène ou à l'halogène, ce qui n'est pas déraisonnable. Par contre dans le cas des èneamines, il semblerait pertinent d'envisager la protonation de l'azote conduisant à des sels d'ammoniums, ce qui les rattacherait au cas de la neurine (9) (tableau V), mais nous n'avons trouvé aucun exemple d'addition de cette sorte dans la littérature (nous faisons appel aux lecteurs plus documentés qui pourraient éventuellement nous communiquer des références) .

Au delà de la prévision du résultat , le plus important est sans doute d'inciter les étudiants à envisager les alternatives possibles : se poser correctement le problème (aux yeux des chimistes) plutôt que de prédire un résultat qui dépend notablement des conditions réactionnelles .

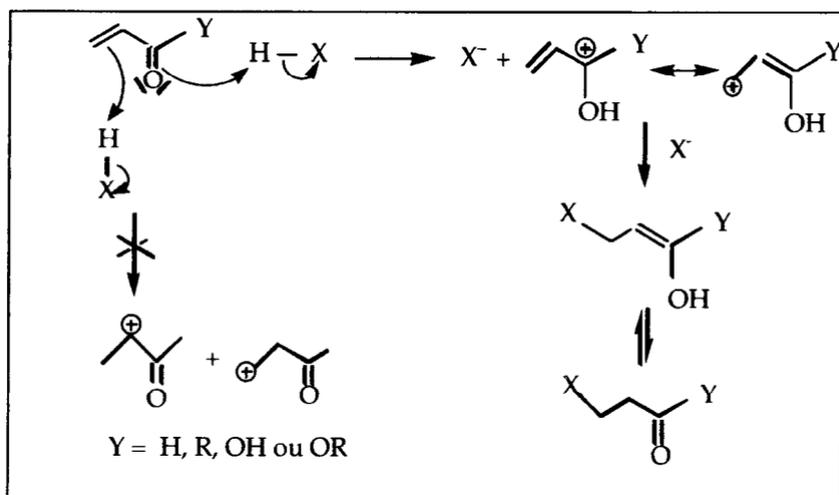


TABLEAU IV : Choix pour additions électrophiles de HX sur α énonés et apparentés

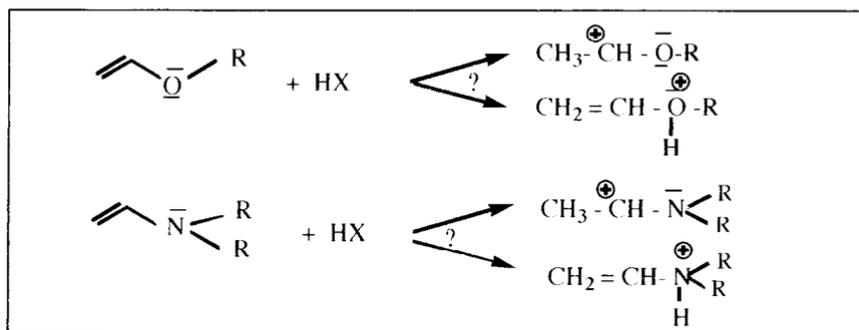


TABLEAU V : Alternatives pour additions sur éthers et amines éthyléniques

Il nous semble, en conclusion, nécessaire de mettre fin à cette erreur sur l'addition des hydracides sur les trihalogénopropènes, ne serait-ce que pour raison de déontologie et même si le fait lui-même est moins important que les conséquences pédagogiques qui en découlent. Le même exemple et le même argument peuvent être utilisés pour justifier le peu d'activité de ces molécules vis à vis des HX, et pour montrer qu'elles peuvent présenter plusieurs sites d'interactions avec un même réactif, ce qui constitue toujours le début d'un problème... qu'il est important de savoir reconnaître. C'est également le cas des autres exemples que nous avons envisagés. Une telle approche peut être de nature à limiter l'enseignement par lois et règles qui, masquant les problèmes, aboutit trop souvent à des conceptions erronées et des raisonnements non pertinents...ou a pas de raisonnement du tout. Il est dommage que ce soit l'enseignement lui même qui fasse naître des représentations mentales dont on se débarrasse ensuite difficilement.

Certes l'enseignement de la chimie organique à un niveau élémentaire nécessite des simplifications d'une réactivité diversifiée et dépendante des conditions expérimentales, notamment du solvant. La difficulté est d'éviter la sursimplification, car le risque est grand de déboucher sur un enseignement dogmatique donnant l'impression de résultats établis de façon définitive et non révisable, c'est à dire de donner de la science une image figée et totalement fautive. En l'occurrence la saga de l'addition électrophile des halogénures d'hydrogène continue : les résultats obtenus depuis 1970, sur lesquels nous reviendrons, permettent aujourd'hui de mieux comprendre des observations inexplicables jusque là.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - A. Henne, S. Kaye : J. Am. Chem. Soc. 1950, 92, 3369
- (2) - H. Bodot, J. Jullien : Bull. Soc Chim. Fr. : 1962 P 1488 .
- (3) - C.K. Ingold : "Structure and mechanism in Organic chemistry"
Cornell Univ. ITHACA, NY, 1953 p 649
- (4) - G. Williams and coll. J. Chem. Soc.: 1938 p1046; 1948 p1867 ;
1954 p357
- (5) - J.R. Shelton ; L.H. Lee : J. Org. Chem. 1958, 23, 1876
- (6) - P.C. Myhre ; G.D. Andrews : a) J. Am. Chem. Soc. 1970 , 92 , 7595
. b) ibid 7596.
- (7) - Y Kobayashi, T. Nagai, I. Kumadaki, M. Takahashi, T. Yamauchi :
Chem. Pharm. Bull. : 1984 , 32 , 4382
- (8) - T.A. Newton : J. Chem. Educ: 1987, 64, 531
- (9) - Smidt : Liebigs Annalen : 1891 267, 300
- (10)- F. R. Mayo et C. Walling : Chem. Rev. 1940 27 351
- (11)- C. K. Ingold : Chem. Rev. 1934 15 225
- (12) - Kistiakowski et Staufer : J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 165
- (13) - F. Mayo et coll. J. Am. Chem. Soc.: 1947 , 69 , 1339 et 1348
- (14) - J. March : Advanced Organic Chemistry Réactions ,
Mechanisms and Structure J. WILEY p 751 1992 .
- (15) - N. Isenberg , M. Grdinic : J. Chem. Educ. 1969 46, 601
- (16) - A. Loumouamou : Mémoire de stage de DEA des disciplines
scientifiques : Entre dogme et science : l'enseignement des réactions
électrophiles des HX sur les composés éthyléniques . GRENOBLE 1994
- (17)- J.R. Watson : Int. J. Sc. Educ. 1994 16 (1) 27 . A. Dumas-Carré,
D. Gil et M. Goffard : B.U.P. N° 728 p 1289 et ref cit.. A. Dumas Carré,
M. Goffard, D. Gil : Aster , 1992 14 p 83 . U. Zoller : J. Chem. Educ. 1987
64 p 510 . G.M. Bodner : J. Chem. Educ. 1987 64 p 513