

Séquence 7

Les intermédiaires réactionnels

A. Les intermédiaires réactionnels

• Dans le mécanisme réactionnel on fait apparaître les différentes étapes qui permettent de transformer les réactifs de la réaction en produits.

Au cours de ces différentes étapes, il y a des ruptures de liaisons et des formations de liaisons qui font apparaître **des intermédiaires réactionnels**, peu stables, de durée de vie très courte.

↳ *Etudions quelques-uns de ces intermédiaires réactionnels*

A.1. Mode de formation des intermédiaires réactionnels

• Les intermédiaires réactionnels apparaissent à la suite de la rupture des liaisons chimiques. Cette rupture peut se faire de 2 façons :

- Chaque atome de la liaison récupère 1 électron de la liaison : **la rupture est dite homolytique** (ou radicalaire) : $A-B \rightarrow A\cdot + B\cdot$

Après la rupture homolytique, il y a formation de radicaux notés $X\cdot$

- Les 2 électrons de la liaison sont récupérés par le même atome : **la rupture est dite hétérolytique**.

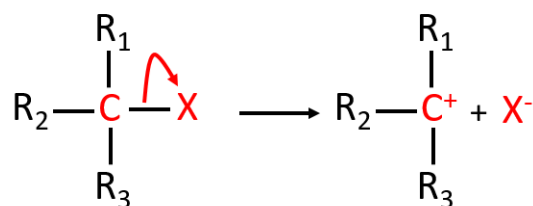
Après la rupture hétérolytique il y a formation d'ions X^+ ou X^- : $A-B \rightarrow A^+ + B^-$

A.2. Les carbocations

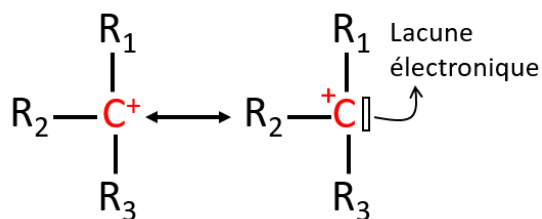
► ► **Un carbocation** est un ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique positive sur un (ou plusieurs) atome(s) de carbone

► ► **Le carbocation constitue un site électrophile qui est susceptible de subir des attaques par des sites nucléophiles**

• Le carbocation se forme après une rupture hétérolytique d'une liaison entre un atome de carbone et un atome plus électronégatif : les électrons de la liaison sont alors récupérés par l'atome électronégatif



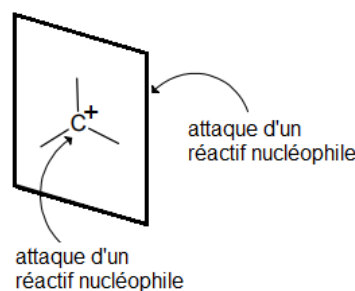
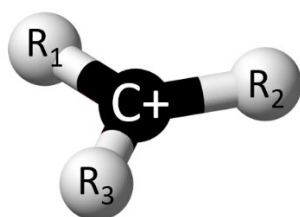
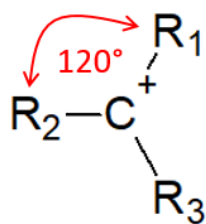
Représentation du carbocation



Géométrie du carbocation

• Le carbone portant la charge (+) possède 3 doublets (liants) d'électrons ; d'après la théorie VSEPR, il aura **une géométrie plane**. Les angles entre les liaisons seront de 120°

• La géométrie des carbocations est donc plane ; l'attaque par un nucléophile est équiprobable de chaque côté du plan



A.3. Les carbanions

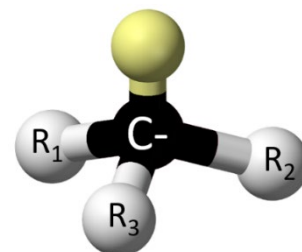
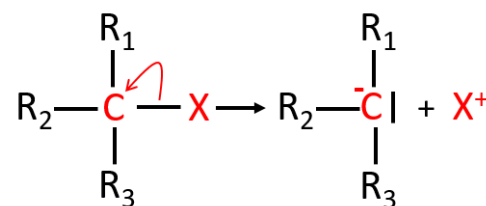
► ► Un **carbanion** est un ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique négative sur un (ou plusieurs) atome(s) de carbone

► ► Le carbanion constitue un site nucléophile qui est susceptible de porter des attaques sur des sites électrophiles

- Il se forme après une rupture hétérolytique d'une liaison entre un atome de carbone et un atome moins électronégatif : les électrons de la liaison sont alors récupérés par l'atome de carbone

Géométrie du carbanion

- Le carbone portant la charge (-) possède 4 doublets d'électrons (3 liants et 1 non liant) ; d'après la théorie VSEPR (voir cours de 1^{ère}), il aura une **géométrie pyramidale**.

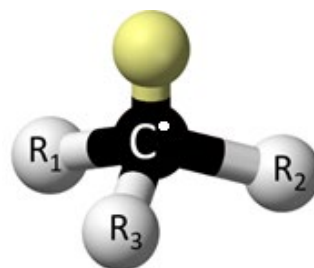


A.4. Les radicaux

► ► Les radicaux libres sont obtenus après une rupture homolytique d'une liaison. Ils possèdent un électron célibataire et sont notés $X^\bullet$

Géométrie du radical

- Le radical libre aura une **structure pyramidale**



B. Stabilité des intermédiaires réactionnels

► ► Les carbocations ou carbanions sont des intermédiaires réactionnels de courte durée de vie. La stabilité d'un carbocation dépend des effets électroniques des substituants qu'il porte

► ► L'espèce est d'autant plus stable que la charge (positive ou négative) est répartie sur un grand nombre d'atomes ; autrement dit, la charge portée par un même atome doit être la plus petite possible.

↪ Cette répartition de charges au sein des molécules est possible grâce à 2 phénomènes : **l'effet inductif** et **l'effet mésomère**

B.1. Stabilité des carbocations

- Le C(+) du carbocation est déficitaire en électrons :

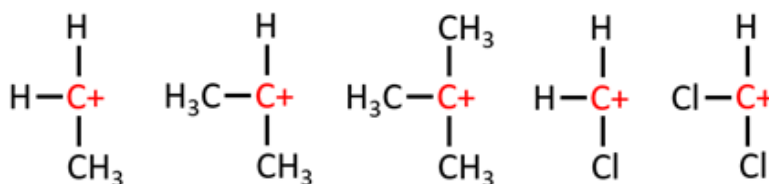
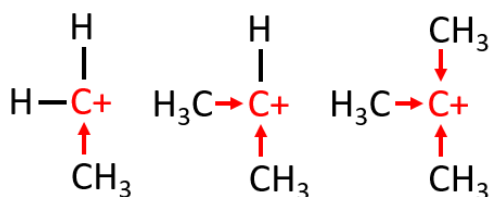
► ► Tout effet électrodonneur (+I ou +M) des différents radicaux R aura tendance à diminuer la charge (+) portée par le carbocation

↪ La charge (+) du carbone étant minimisée, le carbocation sera plus stable

- Tout effet électroattracteur des différents radicaux R aura tendance à accroître le déficit en électrons du carbone, donc à augmenter la charge (+)

↪ La charge (+) du carbone étant augmenté, le carbocation sera moins stable

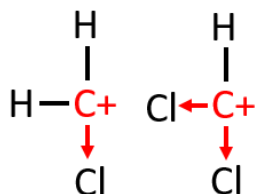
EXEMPLE (1) : Etude de la stabilité des 5 carbocations suivants :



Les groupes CH_3- sont inductifs électrodonneurs : les électrons des liaisons CH_3-C^+ ont tendance à se diriger vers le carbone C^+ :

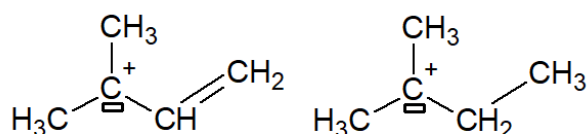
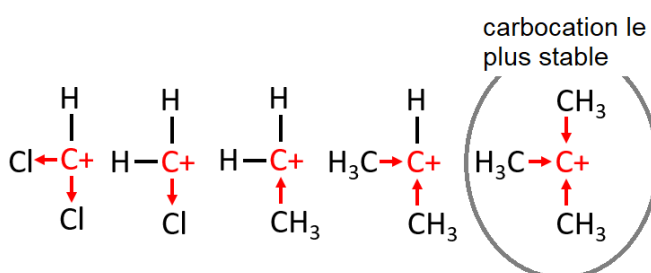
- La densité électronique augmente sur le carbone C^+
- La charge positive de C^+ est minimisée

↳ **Le carbocation se stabilise**

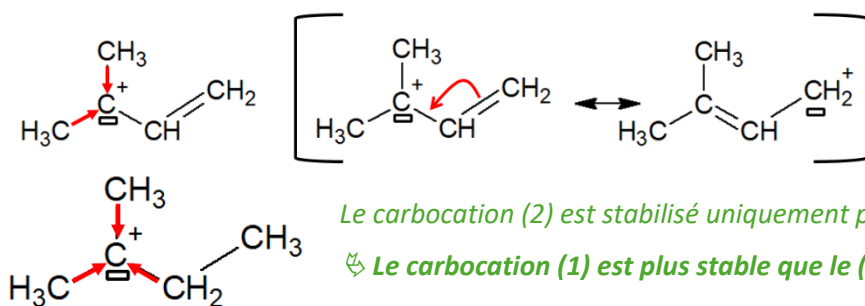


Les groupes $\text{Cl}-$ sont inductifs électroattracteurs : les électrons des liaisons $\text{Cl}-\text{C}^+$ ont tendance à se diriger vers l'atome de chlore : la charge positive de C^+ augmente, le carbocation se déstabilise

↳ **Carbocation du moins stable, au plus stable :**



EXEMPLE (2) : Etude de la stabilité des 2 carbocations ci-contre



Le carbocation (1) est stabilisé par l'effet inductif donneur et par mésomérie

Le carbocation (2) est stabilisé uniquement par l'effet inductif donneur

↳ **Le carbocation (1) est plus stable que le (2)**

B.2. Stabilité des carbanions

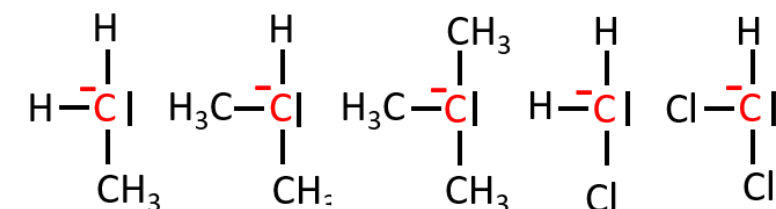
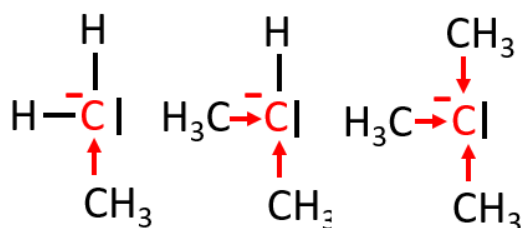
- Le $\text{C}(-)$ du carbanion est excédentaire en électrons :
- Tout effet électrodonneur des différents radicaux R aura tendance à augmenter la charge $(-)$
 - ↳ La charge $(-)$ du carbone étant augmenté, le carbanion sera déstabilisé

▶ ▶ **Tout effet électroattracteur $(-I)$ ou $(-M)$ des différents radicaux R aura tendance à diminuer l'excédent en électrons du carbone du carbanion, donc à diminuer la charge $(-)$ porté par le carbanion**

↳ **La charge $(-)$ du carbone étant minimisée, le carbanion sera plus stable**

EXEMPLE : Etude de la stabilité des 5 carbanions suivants

Les groupes CH_3- sont inductifs

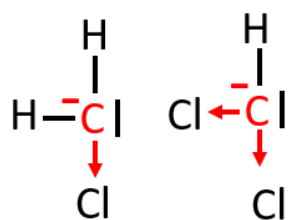


électrodonneurs : les électrons des liaisons $\text{CH}_3-\text{C}-$ ont tendance à se diriger vers le carbone $\text{C}-$:

- La densité électronique augmente sur le carbone $\text{C}-$

- La charge négative de $\text{C}-$ s'accroît

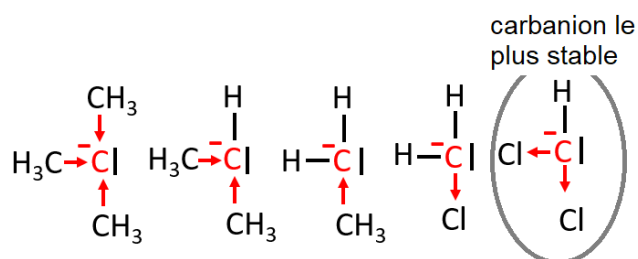
↳ **Le carbanion se déstabilise**



Les groupes $\text{Cl}-$ sont inductifs électroattracteurs : les électrons des liaisons $\text{Cl}-\text{C}-$ ont tendance à se diriger vers l'atome de chlore : la charge négative de $\text{C}-$ diminue, **le carbanion se stabilise**

au plus stable :

↳ **Carbanion du moins stable,**



B.3. Stabilité des radicaux libres

- Les radicaux libres possèdent un atome de carbone déficitaire en électrons ; leur stabilité est analogue à celle des carbocations : plus les substituants R_1 , R_2 , et R_3 sont donneurs (+I ou +M) , plus le radical est stable