



Les intermédiaires réactionnels

Synthèse

A : Les intermédiaires réactionnels

1. Mode de formation des intermédiaires réactionnels	P 1
2. Les carbocations	P 1
3. Les carbanions	P 2
4. Les radicaux	P 2

B : Stabilité des intermédiaires réactionnels

1. Répartition de la charge par effet inductif	P 3
2. Répartition de la charge par effet mésomère	P 4
3. Stabilité des carbocations	P 5
4. Stabilité des carbanions	P 6
5. Stabilité des radicaux	P 6

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*

► ► (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).

Après la rupture homolytique, il y a formation de radicaux notés X^\bullet

- 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^-

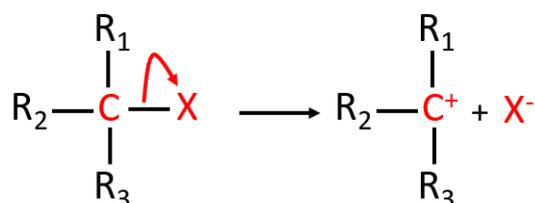
EXEMPLE :

Rupture homolytique : $A-B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ Rupture hétérolytique : $A-B \rightarrow A^+ + B^-$

► ► (2). Les carbocations

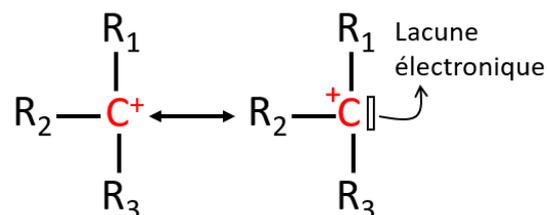
► ► Un carbocation est un ion dérivé d'un composé organique, qui possède une charge électrique positive sur un (ou plusieurs) atome(s) de carbone

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



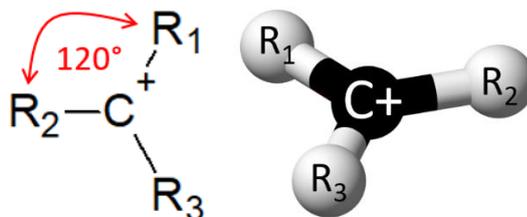
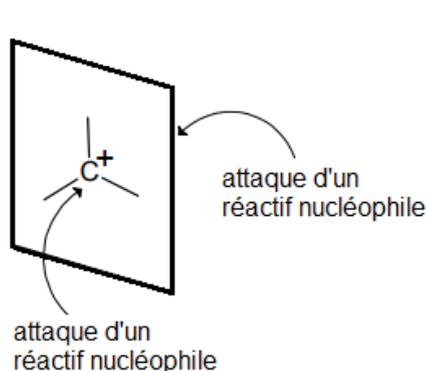
Le carbocation se forme après une rupture hétérolytique d'une liaison entre un atome de carbone et un atome plus électronégatif : les électrons de la liaison sont alors récupérés par l'atome électronégatif

Représentation du carbocation



Géométrie du carbocation

• Le carbone portant la charge (+) possède 3 doublets (liants) d'électrons ; d'après la théorie VSEPR (voir cours de 1^{ère}), il aura **une géométrie plane**. Les angles entre les liaisons seront de 120°

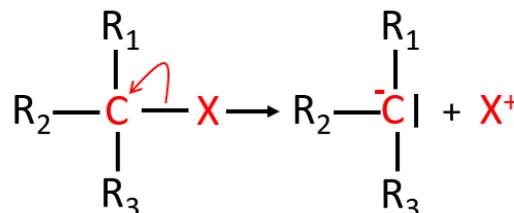


• La géométrie des carbocations est donc plane ; l'attaque par un nucléophile est équiprobable de chaque côté du plan

► ► (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

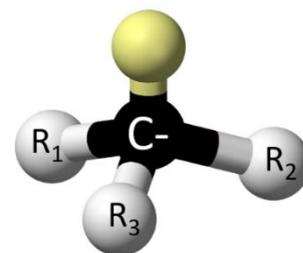
► ► Le carbanion constitue un site nucléophile qui est susceptible de porter des attaques sur des sites électrophiles



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**.

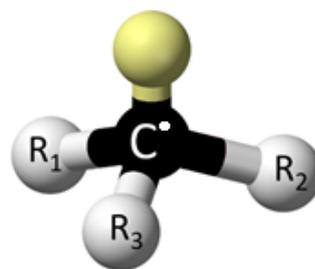


► ► (4). Les radicaux

► ► Les radicaux libres sont obtenus après une rupture homolytique d'une liaison. Ils possèdent un électron célibataire et sont notés X[•]

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

▶ ▶ (1). Répartition de la charge par effet inductif

▶ ▶ On dit qu'une molécule possède un effet inductif lorsqu'il y a un déplacement d'électrons le long d'une simple liaison sous l'influence d'une différence d'électronégativité entre 2 atomes ou groupements d'atomes constituant cette liaison

• Considérons une liaison A—B où A est plus électronégatif que B :

- L'atome A a acquis une charge partielle δ^- :

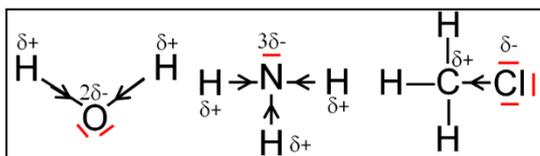
Il est dit électroattracteur et possède un effet inductif noté - I

- L'atome B a acquis une charge partielle δ^+ :

Il est dit électrodonneur et possède un effet inductif noté + I

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques



• Sur la liaison, on indique une flèche indiquant le sens d'attraction des électrons de valence : elle est donc orientée vers l'atome le plus



Classement

• On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de polarisation à distance en 2 catégories :

- Groupements à effet inductif donneur (+ I)
- Groupements à effet inductif attracteur (- I)

Propriétés

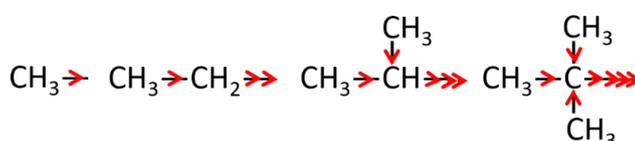
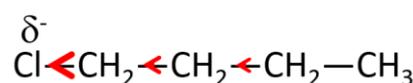
(1) L'effet inductif ne s'exerce que le long des liaisons simples

(2) L'effet inductif se propage le long des liaisons : dans une molécule polyatomique, le fait qu'une liaison soit polarisée va avoir une répercussion sur la répartition électronique des liaisons adjacentes.

L'effet inductif devient négligeable après une suite de trois à 4 liaisons.

(3) Les effets inductifs sont cumulatifs, ils sont additifs

Groupes inductifs	
groupements donneurs (+I)	$\left[\begin{array}{l} \leftarrow \text{CH}_3 \\ \leftarrow \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} \right.$
groupements attracteurs (-I)	$\left[\begin{array}{l} \leftarrow \text{Cl} \\ \leftarrow \text{O}-\text{R} \end{array} \right.$

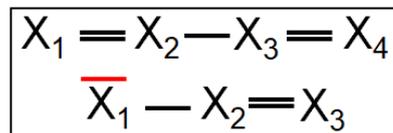


► ► (2). Répartition de la charge par effet mésomère

► ► L'effet mésomère est un effet électronique présent dans les molécules (ou les ions) comportant des doubles liaisons et des atomes avec des doublets non-liants.

► ► Dans ces édifices, les électrons des doubles liaisons et des doublets non liants peuvent se déplacer : on parle de délocalisation des électrons

• On observe l'effet mésomère lorsque l'on a les enchainements suivants :



Les différentes formes mésomères sont obtenues par des déplacements successifs de doublet d'électrons



Classement

• On classe les atomes ou les groupements d'atomes qui provoquent ce phénomène de délocalisation d'électrons en 2 catégories :

- Groupements à effet mésomère donneur (+ M)
- Groupements à effet mésomère attracteur (- M)

Les groupes qui comportent une double, ou une triple liaison qui se termine par un atome électronégatif exercent un effet -M

Propriétés

(1) l'effet mésomère est arrêté par 2 liaisons simples consécutives

(2) Plus un édifice possède de formes mésomères différentes, plus l'édifice est stable

► ► (3). Stabilité des carbocations

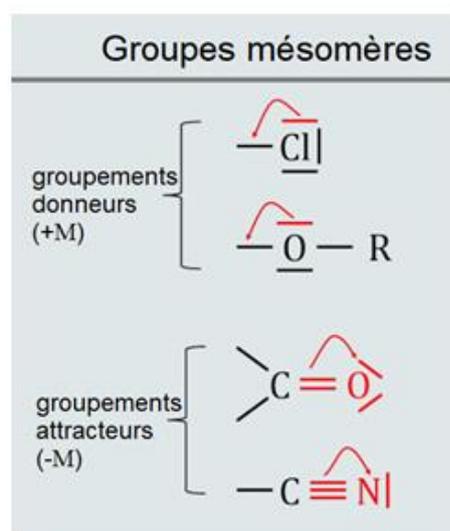
• Le C(+) du carbocation est déficitaire en électrons :

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

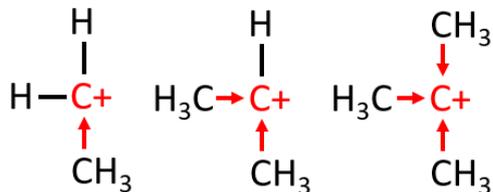
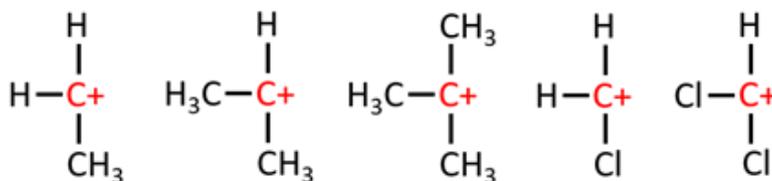
↳ La charge (+) du carbone étant minimisée, le carbocation sera plus stable

- 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



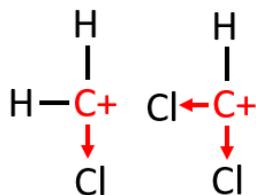
EXEMPLE (1) : Etude de la stabilité des 5 carbocations suivants :



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

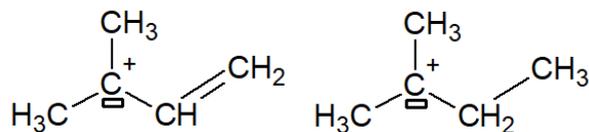
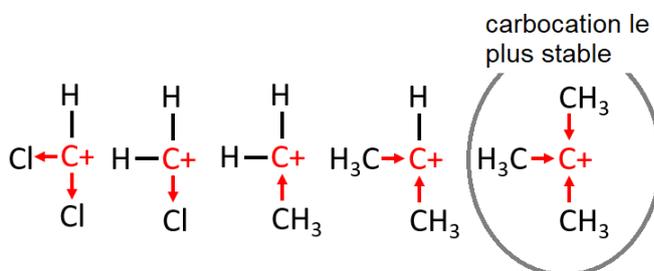
- La densité électronique augmente sur le carbone C^+
- La charge positive de C^+ est minimisée

↳ **Le carbocation se stabilise**

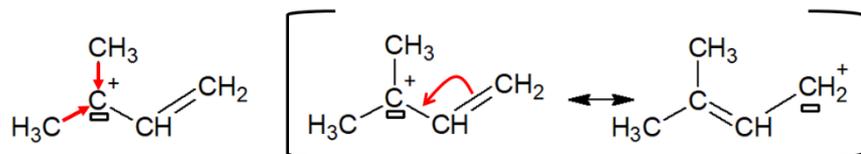


Les groupes $\text{Cl}-$ sont inductifs électroattracteurs : les électrons des liaisons $\text{Cl}-\text{C}^+$ ont tendance à se diriger vers l'atome de chlore : la charge positive de C^+ augmente, **le carbocation se déstabilise**

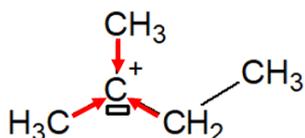
↳ **Carbocation du moins stable, au plus stable :**



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)**

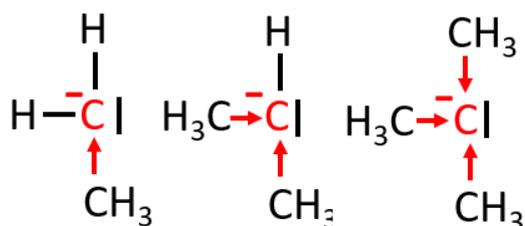
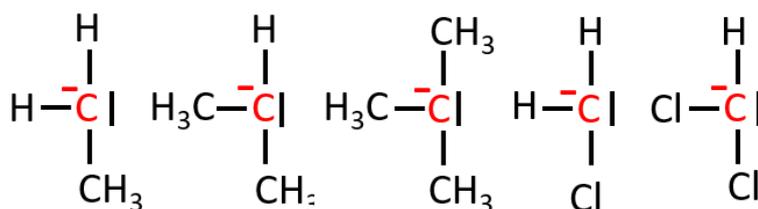
► ► (4). Stabilité des carbanions

- Le 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

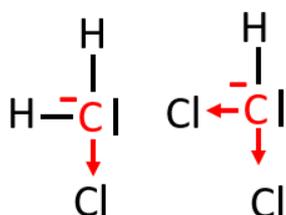
EXEMPLE : Etude de la stabilité des 5 carbanions suivants



Les groupes CH₃— sont inductifs électrodonneurs : les électrons des liaisons CH₃—C- ont tendance à se diriger vers le carbone C- :

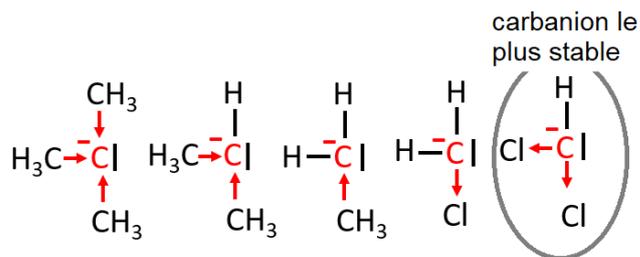
- La densité électronique augmente sur le carbone C-
- La charge négative de C- s'accroît

↳ **Le carbanion se déstabilise**



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

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



► ► (5). 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 R₁, R₂, et R₃ sont donneurs (+I ou +M) , plus le radical est stable