



Les intermédiaires réactionnels

Exercices

Exercice 1

Les intermédiaires réactionnels sont des espèces peu stables, de durée de vie très courte, qui apparaissent dans des étapes des mécanismes réactionnels. Ils se forment après la rupture des liaisons covalentes.

1. Rupture des liaisons

→ Lors d'une rupture *homolytique/hétérolytique*, chaque atome de la liaison récupère 1 électron de la liaison : il peut alors se former *un carbocation/un carbanion/ un radical libre*

→ Lors d'une rupture *homolytique/hétérolytique*, les 2 électrons de la liaison sont récupérés par le même atome: il peut alors se former *un carbocation/un carbanion/ un radical libre*

2. Le carbocation et sa stabilité

→ Un carbocation est un ion dérivé d'un composé organique qui possède charge *positive/négative* portée par l'atome *d'hydrogène/d'oxygène/de carbone*.

→ Le carbocation sera d'autant plus stable que cette charge électrique sera *importante/petite* :

- Tout effet électroattracteur des différents radicaux R entourant le carbone chargé aura tendance à *diminuer/augmenter* son *excédent /manque* d'électrons. Sa charge *positive/négative* sera *diminuée/augmentée*

↳ le carbocation sera *plus /moins* stable

- Tout effet électrodonneur des différents radicaux R entourant le carbone chargé aura tendance à *diminuer/augmenter* son *excédent /manque* d'électrons. Sa charge *positive/négative* sera *diminuée/augmentée*

↳ le carbocation sera *plus /moins* stable

→ Le carbocation possède *un site nucléophile/ un site électrophile* qui est susceptible de subir des attaques par *des sites nucléophiles/ des sites électrophiles*

3. Le carbanion et sa stabilité

→ Un carbanion est un ion dérivé d'un composé organique qui possède une charge électrique *positive/négative*, portée par un atome *d'hydrogène/d'oxygène/de carbone*

→ Le carbanion sera d'autant plus stable que cette charge électrique sera *importante/petite* :

- Tout effet électroattracteur des différents radicaux R entourant le carbone chargé aura tendance à *diminuer/augmenter* son *excédent /manque* d'électrons. Sa charge *positive/négative* sera *diminuée/augmentée*

↳ le carbanion sera *plus /moins* stable

- Tout effet électrodonneur des différents radicaux R entourant le carbone chargé aura tendance à *diminuer/augmenter* son *excédent /manque* d'électrons. Sa charge *positive/négative* sera *diminuée/augmentée*

↳ le carbanion sera *plus /moins* stable

→ Le carbanion possède *un site nucléophile/ un site électrophile* qui est susceptible de subir des attaques par *des sites nucléophiles/ des sites électrophiles*

Exercice 2

La stabilité d'un intermédiaire réactionnel dépend des effets électroniques des substituants qu'il porte.

Les groupes alkyles ($-\text{CH}_3$) présentent un effet inductif +I, ce qui signifie qu'ils ont tendance à repousser les électrons de valence

Les groupes halogénures ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$) présentent un effet inductif -I, ce qui signifie qu'ils ont tendance à attirer les électrons de valence

- Classer les carbocations et les carbanions suivants par stabilité croissante

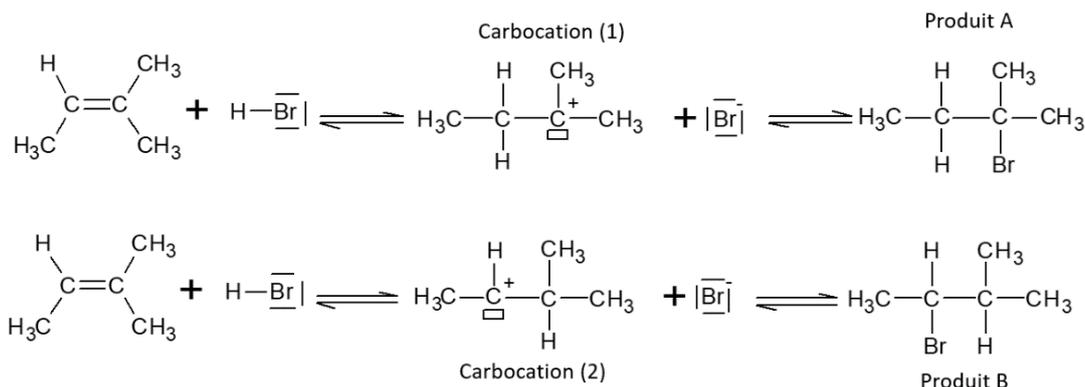
| Série (1) | Série (2) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C}^+ & - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C}^+ & - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^+ - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ |
| Série (3) | Série (4) |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \\ \quad \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$ |
| Série (5) | Série (6) |
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^- - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^- - \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}^- - \text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}^- - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}^- - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$ |

Exercice 3

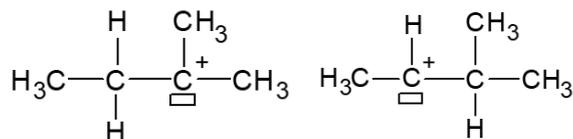
On réalise l'hydrobromation d'un alcène. Cette réaction consiste à faire l'addition de l'acide bromhydrique HBr sur la double liaison d'un alcène. **Cette réaction est régiosélective** en fonction de la stabilité de l'intermédiaire réactionnel formé.

Régiosélective signifie que l'atome de brome peut se fixer indifféremment sur les deux carbones de la double liaison du substrat, et que l'on obtient donc deux produits différents.

Mécanisme réactionnel (1)

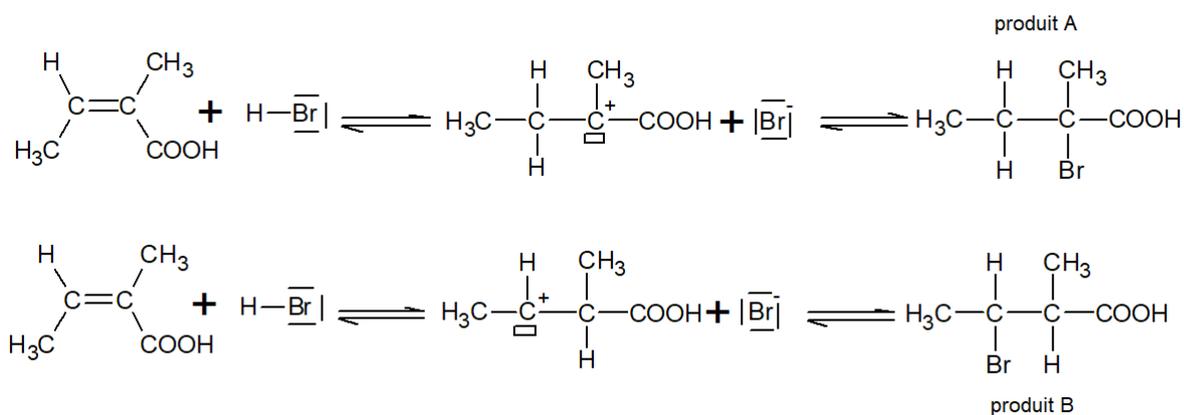


1. Donner le nom de l'alcène utilisé
2. Compléter le mécanisme réactionnel avec le formalisme des flèches courbes.
3. Indiquer le carbocation le plus stable ; justifier la réponse.



En déduire quel sera le produit (A ou B) majoritaire dans le mélange obtenu après l'hydrobromation de l'alcène

Mécanisme réactionnel (2)



4. Déterminer les différents stéréoisomères des produits A et B formés à partir des carbocations et repérer les couples d'énantiomères et de diastéréoisomères