

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

II – CLASSIFICATION DES REACTIONS ORGANIQUES

II.3.3 LES REACTIONS RADICALAIRES

Exemples de réactifs radicalaires (radicaux libres) Y · :

H ·, X · (X = F, Cl, Br, I), R¹R²R³C ·, HO ·, RO ·, RS ·, ...

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

Plusieurs types d'intermédiaires réactionnels sont connus, mais nous nous limiterons ici à l'étude des plus importants en chimie organique. Ce sont :

les **Carbocations** : R⁺

les **Carbanions** : R⁻

et les **Radicaux** : R ·

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

On appelle intermédiaires réactionnels, des espèces chimiques peu stables pouvant se former au cours d'une réaction, entre deux étapes élémentaires.

Ces espèces de durée de vie très courte ne sont pas isolables, mais peuvent être mises en évidence par différentes méthodes spectroscopiques, la résonance magnétique nucléaire (RMN) en particulier.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.1 DEFINITION – STRUCTURE

Un carbocation est une entité chimique dans laquelle un atome de carbone porte une charge positive.

Cet atome de carbone possède alors une orbitale atomique vacante.



Au niveau géométrique, d'après Gillespie, les carbocations sont plans : hybridation sp²

L'orbitale atomique vacante est une OA p pure : elle est perpendiculaire au plan contenant les trois liaisons.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.1 DEFINITION – STRUCTURE

Les quatre familles de carbocations

| | |
|---|----------------|
| nullaire : $R^1 = R^2 = R^3 = H$ | H_3C^+ |
| primaire : $R^1 = R^2 = H$ et R^3 différent de H | $R-CH_2^+$ |
| secondaire : $R^1 = H$ et R^2, R^3 différents de H | $R^2-CH^+-R^3$ |
| tertiaire : $R^1, R^2, \text{ et } R^3$ différents de H | $R^1R^2R^3C^+$ |

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

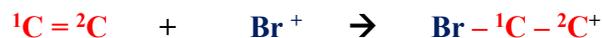
III.1.2 MODES DE FORMATION

Les carbocations se forment par plusieurs voies.

- **attaque d'une liaison π par un électrophile.**



Exemples :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.2 MODES DE FORMATION

Les carbocations se forment par plusieurs voies.

- **rupture hétérolytique** d'une liaison σ entre un carbone et un atome ou un groupe d'atomes Y plus électronégatif que lui :



Exemples :

| | |
|----------------|--------------------------|
| $C - X$ | liaison carbone-halogène |
| $C - N^+(R)_3$ | liaison carbone-azote |
| $C - OR$ | liaison carbone-oxygène |

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité des carbocations dépend de leur **constitution**. Deux effets peuvent intervenir :

- l'effet **inducteur ou inductif** (effet $\pm I$) ;
- l'effet **mésomère** (effet $\pm M$).

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbocations augmente avec le degré de substitution du carbone. On observe en général, l'ordre suivant (« < » : ... moins stable que ...)

Nullaire << Primaires < Secondaires < Tertiaires

Par ailleurs, on constate très souvent, le réarrangement des carbocations :

Les Primaires se transforment en Secondaires et/ou Tertiaires

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

Ces **importantes** différences de stabilité relative des carbocations s'expliquent par un effet électronique :

Effet inductif ou inducteur donneur des groupes alkyles : **Effet +I**

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

Exemples de réarrangements de carbocation :

☞ par migration d'un atome d'hydrogène (H)



☞ par migration d'un groupe méthyle (CH₃)



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbocations dépend aussi de la **nature et de la structure des groupes substituants**. On constate ainsi que certains **carbocations primaires sont très stables**.

Voici par exemples trois carbocations primaires très stables



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

La grande stabilité relative de ces trois carbocations primaires s'expliquent par la délocalisation au moyen de la résonance ou mésomérie.

Dans les trois exemples, l'OA p pure du carbocation (charge positive) est en conjugaison avec des électrons π .



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE

Prenons comme exemple le carbocation allylique.

On peut envisager deux formes mésomères limites équivalentes.



L'hybride de résonance est :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.1 LES CARBOCATIONS

III.1.3 STABILITE RELATIVE



On peut dans chacun des trois cas, écrire un certain nombre de formes mésomères limites ainsi qu'un hybride de résonance (portrait « robot » de la structure).

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.1 DEFINITION – STRUCTURE

Un carbanion est une entité chimique dans laquelle un atome de carbone porte une charge négative.

Cet atome de carbone possède alors une paire non-liante d'électrons.



Au niveau géométrique, d'après Gillespie, les carbanions sont pyramidaux : hybridation sp^3

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.1 DEFINITION – STRUCTURE

Suivant le nombre d'atomes de carbone portés par l'atome de carbone chargé négativement, les carbanions sont qualifiés de :

| | |
|---|----------------|
| nullaire : $R^1 = R^2 = R^3 = H$ | H_3C^- |
| primaire : $R^1 = R^2 = H$ et R^3 différent de H | $R-CH_2^-$ |
| secondaire : $R^1 = H$ et R^2, R^3 différents de H | R^2-CH-R^3 |
| tertiaire : $R^1, R^2, \text{ et } R^3$ différents de H | $R^1R^2R^3C^-$ |

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.2 MODES DE FORMATION

Les carbanions se forment par plusieurs voies.

- **attaque d'une liaison σ carbone-hydrogène (avec un hydrogène labile) par un agent nucléophile ou une base.**

Exemple :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.2 MODES DE FORMATION

Les carbanions se forment par plusieurs voies.

- **rupture hétérolytique d'une liaison σ entre un carbone et un atome ou un groupe d'atomes moins électronégatif que le carbone:**

Exemple : $C:M$ avec $M = Li, Na, Mg, \dots$

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbanions dépend de leur **constitution**. Comme pour les carbocations, deux effets électroniques peuvent être pris en compte pour expliquer les différences de stabilité :

- l'effet inducteur ou inductif (**effet $\pm I$**) ;
- l'effet mésomère (**effet $\pm M$**).

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbanions **diminue avec le degré de substitution du carbone** (par des groupes alkyles). On observe en général, l'ordre suivant (« > » : ... **plus stable que** ...)

Nullaire >> Primaires > Secondaires > Tertiaires

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbanions dépend aussi de la nature et de la structure des groupes substituants. On constate ainsi que certains **carbanions primaires ont une stabilité renforcée**.

Exemples :



est un carbanion stabilisé par l'effet inductif - I lié à la présence de trois atomes de **Cl**.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

Ces différences importantes de stabilité relative des carbanions s'expliquent par un effet électronique :

L'effet inductif ou inducteur donneur + I des groupes alkyles diminue la stabilité des carbations.

En revanche, la stabilité relative des carbanions augmente avec le degré de substitution du carbone par des groupes attracteurs d'électrons

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité relative des carbanions dépend aussi de la nature et de la structure des groupes substituants. On constate ainsi que certains **carbanions sont très stables**.

Exemples :



Dans ces trois cas, c'est l'effet mésomère qui explique le renforcement de la stabilité des carbanions.

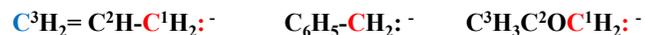
LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

Dans les trois exemples, le doublet non-liant du carbanion (porté par le carbone chargé négativement) est en conjugaison avec des électrons π .



On peut écrire pour chaque carbanion des formes mésomères limites et un hybride de résonance

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.2 LES CARBANIONS

III.2.3 STABILITE RELATIVE

Prenons comme exemple le carbanion allylique.
On peut envisager deux formes mésomères limites équivalentes.



L'hybride de résonance est :



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.3 LES RADICAUX LIBRES

III.3.1 DEFINITION – STRUCTURE

Un radical est une entité chimique neutre dans laquelle un atome de carbone porte un électron impair ou non apparié. Cet atome de carbone possède alors une orbitale atomique à moitié remplie.



Au niveau géométrique, les radicaux adoptent de préférence une structure plane : hybridation sp^2

L'orbitale atomique p pure, qui contient l'électron célibataire, est perpendiculaire au plan contenant les trois liaisons.

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.3 LES RADICAUX LIBRES

III.3.1 DEFINITION - STRUCTURE

Suivant le nombre d'atomes de carbone liés à l'atome de carbone portant l'électron impair, les radicaux sont qualifiés de :

nullaire : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$



primaire : $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ et R^3 différent de H



secondaire : $\text{R}^1 = \text{H}$ et R^2, R^3 différents de H



tertiaire : $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{et } \text{R}^3$ différents de H



LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.3 LES RADICAUX LIBRES

III.3.2 MODES DE FORMATION

Les radicaux se forment par **rupture homolytique** catalysée par le **rayonnement électromagnétique** ($h\nu$) ou la **température** (Δ), de liaisons σ ou π de faible énergie dans certaines molécules.

Exemples :

C : X

C : C

C : H

LES REACTIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

III – LES INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

III.3 LES RADICAUX LIBRES

III.3.3 STABILITE RELATIVE

La stabilité des radicaux dépend de leur constitution. Deux effets peuvent intervenir :

- l'effet inducteur ou inductif (**effet $\pm I$**) ;
- l'effet mésomère (**effet $\pm M$**).