

Chapitre 2 : Entités organiques réactives

Il existe 4 types connus d'espèces organiques dans lesquelles le carbone a une valence de 2 ou 3. Ce sont des entités habituellement de très courte durée de vie (de 10^{-12} à 10^{-3} s) et qui sont très rapidement transformées en molécules stables. On peut distinguer :

- Les carbocations ou ions carboniums (positifs) : $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}^{\oplus} \\ | \end{array}$
- Les carbanions (négatifs) : $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}^{\ominus} \\ | \end{array}$
- Les radicaux libres (nombre impair d'électrons, neutres) : $\begin{array}{c} | \\ \text{---C}^{\bullet} \\ | \end{array}$
- Les carbènes (neutres) : $\text{---}\bar{\text{C}}\text{---}$

1. Les carbocations (ou ions carboniums)

1.1. Structure

Le carbone n'a que 3 liaisons, donc une hybridation sp^2 . Ceci implique une structure plane avec une orbitale vacante p_z qui va pointer de part et d'autre du plan.



C'est par cette orbitale que les carbocations font leur attaque électrophile. Celle-ci s'effectuera donc orthogonalement au plan des 3 liaisons mais de part et d'autre.

1.2. Stabilité

La stabilité d'un carbocation est favorisée par toutes les influences électroniques permettant de diminuer la charge positive sur le carbone central par apport de charges négatives (effet inductif) ou bien par dispersion de cette charge sur les atomes voisins (effet mésomère).

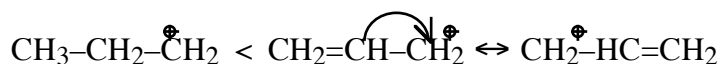
En conséquence, les carbocations tertiaires seront plus stables que les secondaires, eux-même plus stables que les primaires.

Exemple :



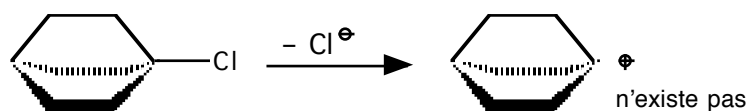
Ou encore, un carbocation allylique sera plus stable que le carbocation saturé correspondant.

Exemple :



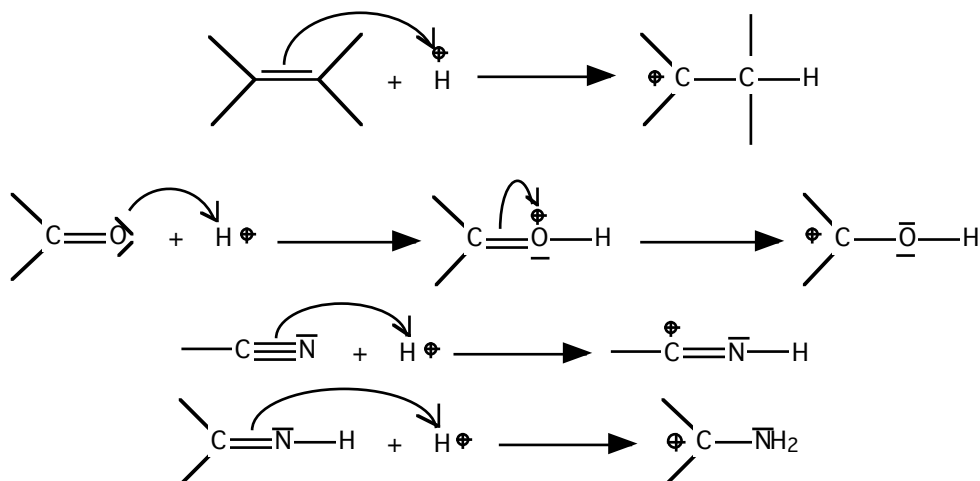
D'autre part, la stabilité est accrue par la grosseur du substituant : si les substituants sont gros, le départ d'un d'eux permet une décompression stérique, d'où diminution de l'énergie potentielle. *Règle de Bredt* : si le carbocation ne peut pas être plan, il ne peut pas exister.

Exemple :

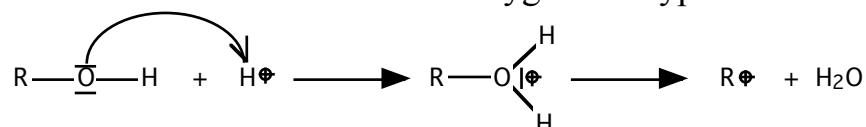


1.3. Modes de formation

- Addition d'un acide à une double liaison :



- Action d'un acide sur un dérivé oxygéné de type alcool ou éther :



- À partir des dérivés halogénés :

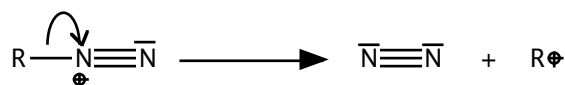
- par ionisation spontanée dans un solvant polaire :



- par action d'un acide de Lewis :



- par décomposition des sels de diazonium :

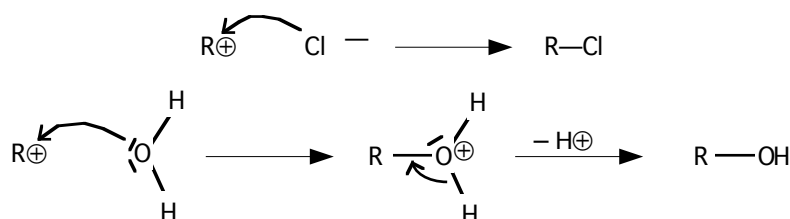


1.4. Évolution :

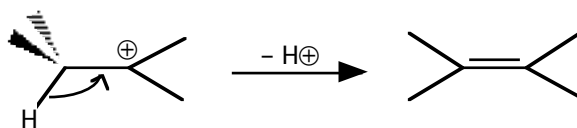
Le carbocation est donc une structure instable (10^{-3} à 10^{-10} s). Il va évoluer très rapidement selon l'une des 4 façons suivantes :

- Il peut fixer une espèce possédant une paire d'électrons libres chargée (anion) ou non (base de Lewis).

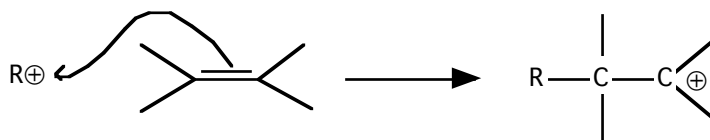
Exemples :



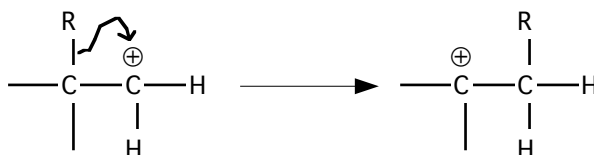
• Il peut perdre un proton sur le carbone en alpha pour générer une double liaison p.



• Il peut s'additionner à une double liaison pour donner un autre carbocation.



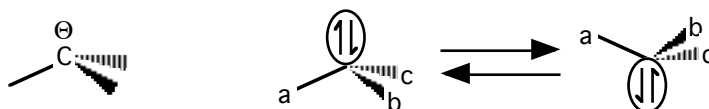
• Il peut se réarranger par migration d'un hydrure d'un alkyle ou d'un phényle pour donner un nouveau carbocation. C'est une transposition (le squelette σ est changé).



2. Les carbanions

2.1. Structure

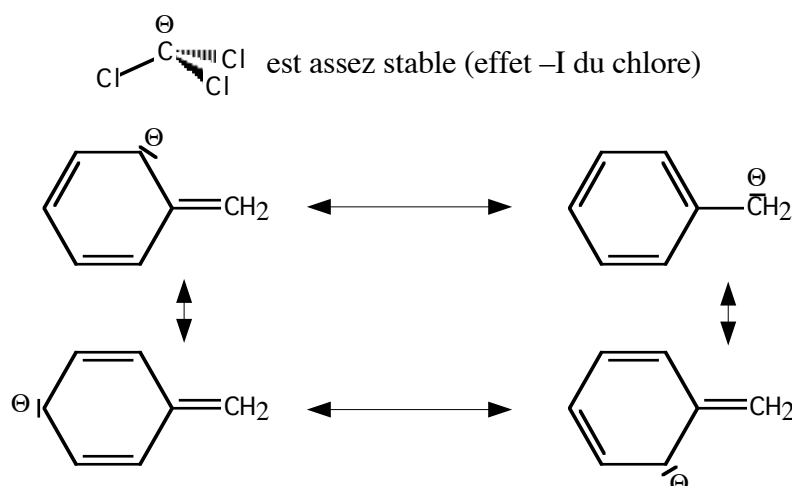
Le carbone central a 5 électrons périphériques. Il est hybridé sp^3 , sa structure est donc pyramidale. Les carbanions sont isoélectriques des amines. De plus, le doublet n'est pas fixe, la molécule s'inverse plusieurs milliers de fois par seconde.

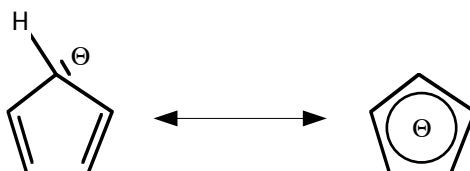


2.2. Stabilité

La stabilité d'un carbanion est favorisée par toutes les influences électroniques permettant de diminuer la charge négative sur le carbone central par apport de charges positives (effet inductif) ou bien par dispersion de cette charge sur les atomes voisins (effet mésomère).

Exemples :





Anion cyclopentadiényle : système aromatique plan très stable

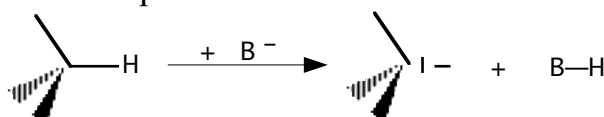
En conséquence, les carbanions primaires seront plus stables que les secondaires, eux-même plus stables que les tertiaires.

2.3. Modes de formation

• Les carbanions peuvent résulter de l'ionisation de composés organométalliques par départ électrofuge du métal :

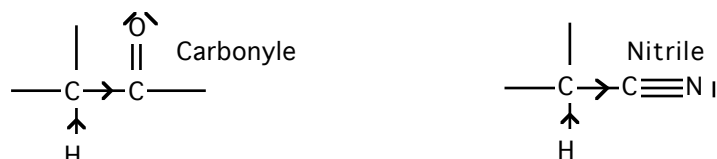


• Arrachement d'un proton sous l'action d'une base

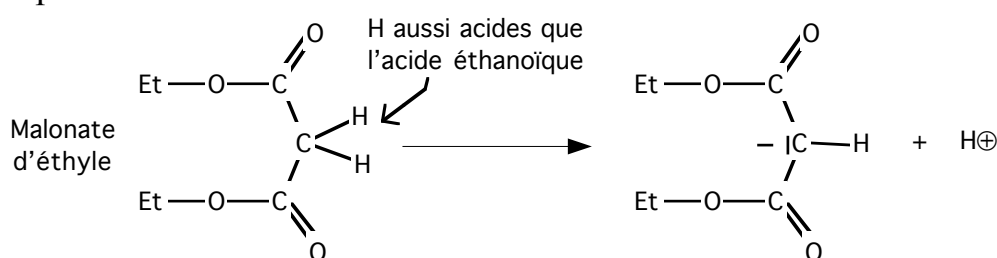


La liaison C—H d'un hydrocarbure saturé ne peut pas donner directement de carbanions. Il faut, pour que cela soit possible, que la liaison C—H soit affaiblie : on dit qu'il faut que l'hydrogène soit activé. Ceci est réalisé par la présence de groupement attracteur de polarisation permanente.

Exemples :



Ceci est particulièrement vrai lorsque cette activité est exaltée par la présence de plusieurs groupements activants.

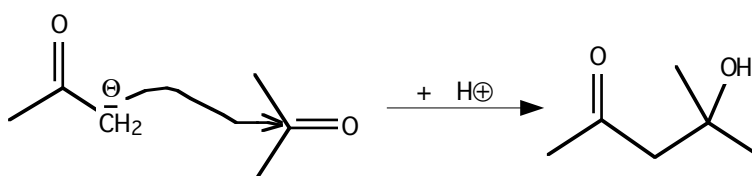


Une telle réaction marche particulièrement bien dans le cas des β -dicétones, des β -esters...

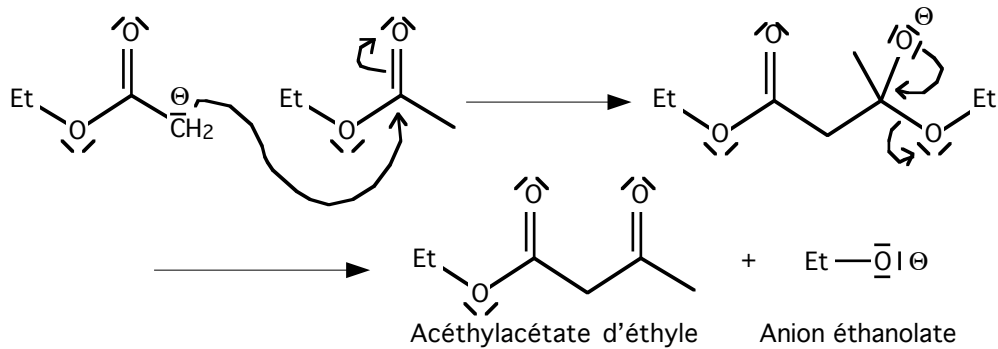
2.4. Évolution

Les carbanions réagissent essentiellement par addition sur des espèces présentant un centre positif. En particulier :

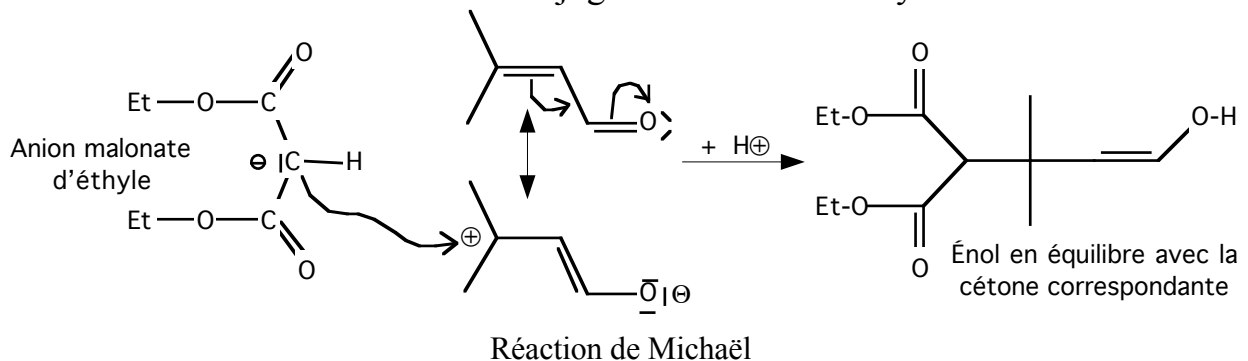
• Sur le carbone d'un carbonyle :



- Sur le carbone d'un carboxyle (Réaction de Claisen) :



- Sur une double liaison conjuguée avec un carbonyle :



3. Les radicaux libres

3.1. Structure

On appelle radicaux libres, les espèces comportant un électron célibataire.

Exemples : $\text{Cl}\cdot$ $\text{R}-\text{O}\cdot$ $\text{H}-\text{O}\cdot$

Les radicaux libres carbonés ont un état d'hybridation sp^3 , donc une structure pyramidale :

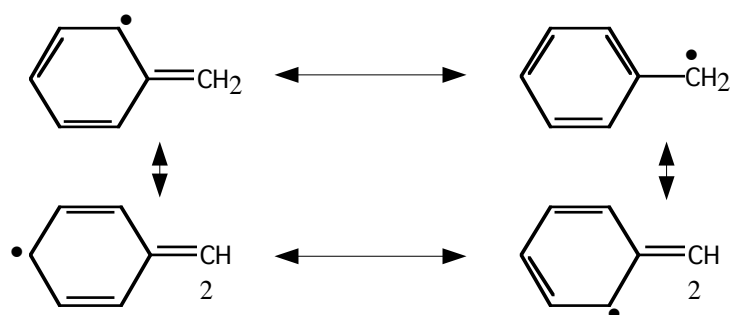
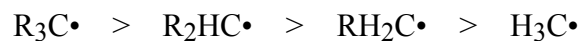


3.2. Stabilité

Comme les espèces précédentes, les radicaux libres sont stabilisés par les effets inductifs, mésomères, et la décompression stérique.

En conséquence, les radicaux libres tertiaires seront plus stables que les secondaires, eux-mêmes plus stables que les primaires.

Exemples :



3.3. Modes de formation

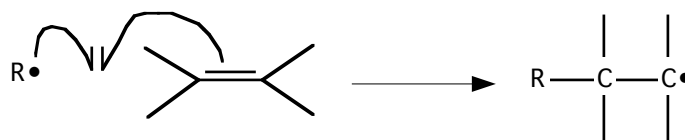
On rompra de façon homolytique d'autant plus facilement une liaison covalante, que cette liaison est plus faible énergétiquement et qu'elle est plus symétrique.

Quelques valeurs d'énergie de liaison pour quelques composés :

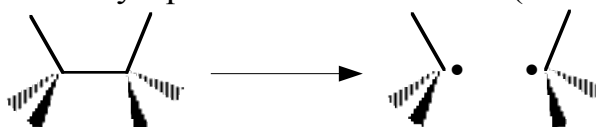
Liaison	Énergie	Liaison	Énergie
H—H	435 kJ/mol	H3C—F	451 kJ/mol
F—F	158 kJ/mol	H3C—I	234 kJ/mol
Cl—Cl	242 kJ/mol	(H3C)2CH—H	357 kJ/mol
Br—Br	192 kJ/mol	H3C—CH3	367 kJ/mol
I—I	150 kJ/mol	Ar—H	430 kJ/mol
H—F	568 kJ/mol	RO—OR	183 kJ/mol
H—Cl	430 kJ/mol	HO—OH	213 kJ/mol

On peut rompre ces liaisons par chauffage plus ou moins grand ou bien par irradiation. Des radicaux libres peuvent donc être formés :

- Par addition d'un radical libre sur une double liaison :



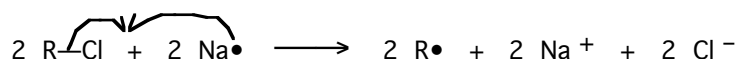
- Par clivage homolytique de la liaison C—C (ou C—H) :



- Par rupture d'une liaison Z—Z (rupture très facile). En particulier X—X ou bien R—O—O—R.

- Par coupure d'une liaison C—X par l'action d'un métal qui joue le rôle de donneur d'électrons :

Exemple : Réaction de Würtz.



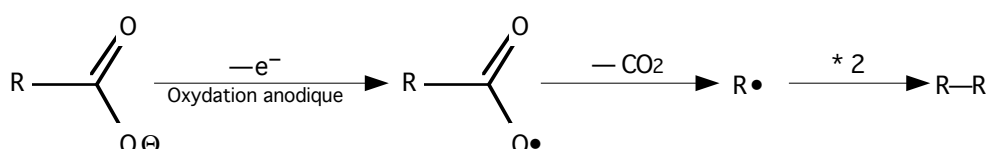
3.4. Évolution

- Réaction de couplage : $\text{Z}^\bullet + \bullet\text{Z} \rightleftharpoons \text{Z-Z}$

Exemples : - Réaction de Würtz.

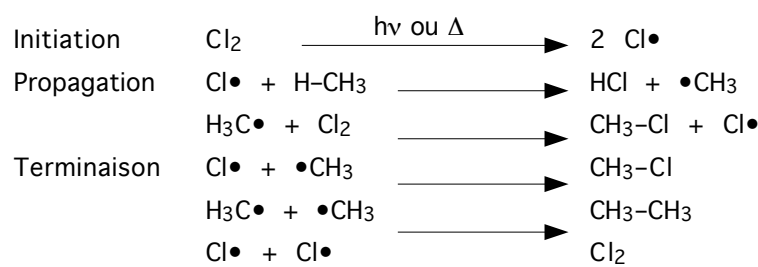


- Réaction de Kolbe : électrolyse des carboxylates.

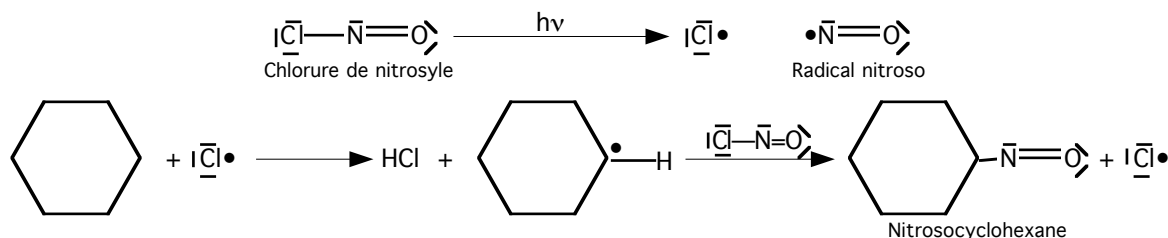


- Réaction de Substitution Radicalaire :

Exemples : - Halogénéation Radicalaire des alcanes.



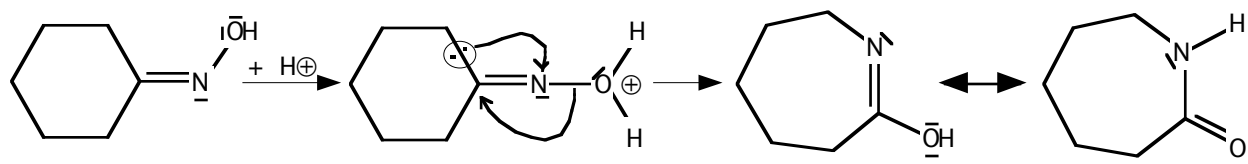
- Nitrosation au niveau d'un carbone saturé.



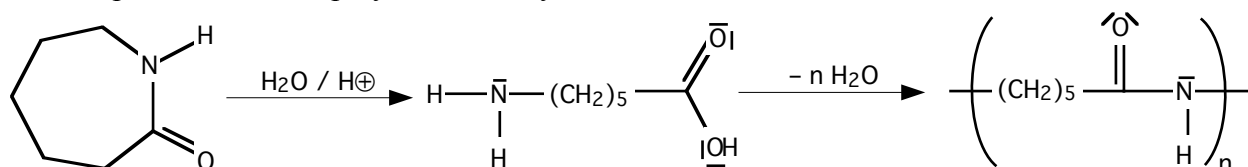
Cette réaction est continue : une fois amorcée, elle ne se termine que lorsque l'un des réactifs est épuisé. Le nitrosocyclohexane s'isomérise en oxime :



Cette oxime peut être transposée en milieu acide (Transposition de Beckman) :

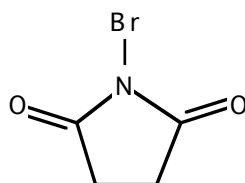


On obtient une amide qui, par hydrolyse acide, donne l'acide aminé correspondant. Cet acide aminé peut polymériser pour donner une polyamide : le nylon-6.



• Réaction de Substitution Allylique par NBS ou NCS :

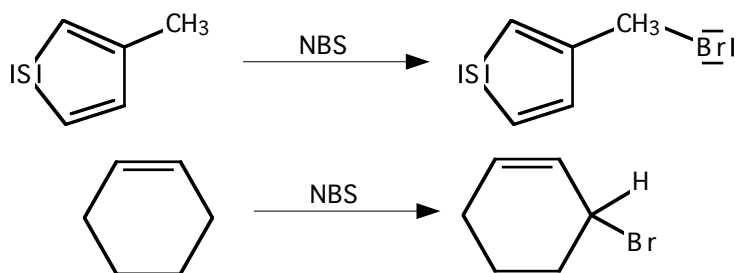
Le NBS (N-bromosuccinimide) a la propriété de substituer un hydrogène par un brome sur le carbone en alpha d'une double liaison.



Le mécanisme est complexe mais passe par des radicaux $\text{Br}\cdot$. Avec le NCS (N-chlorosuccinimide), on obtient le dérivé chloré.

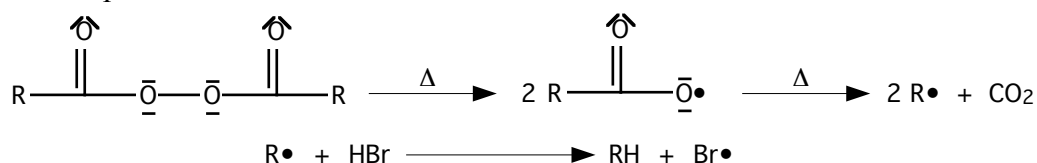
Exemples :





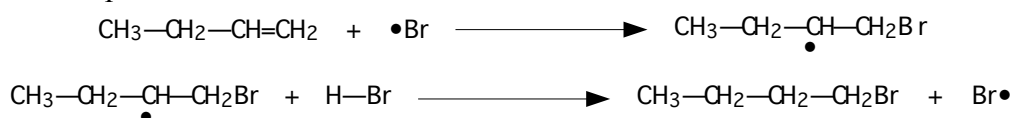
• Réaction d'Addition Radicalaire sur les doubles liaisons :
C'est une addition de type Karash (anti-Markovnikov).

Première étape :



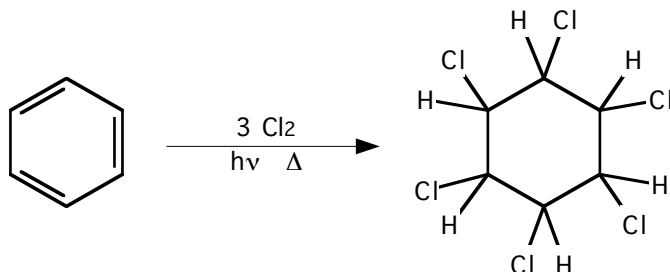
Le radical $\text{Br}\cdot$ est un électrophile et va donc se fixer sur le carbone le plus négatif.

Deuxième étape :

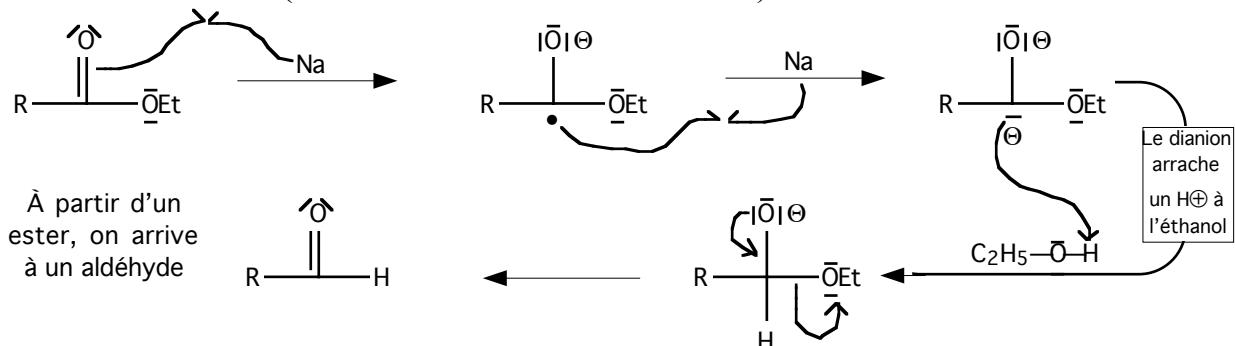


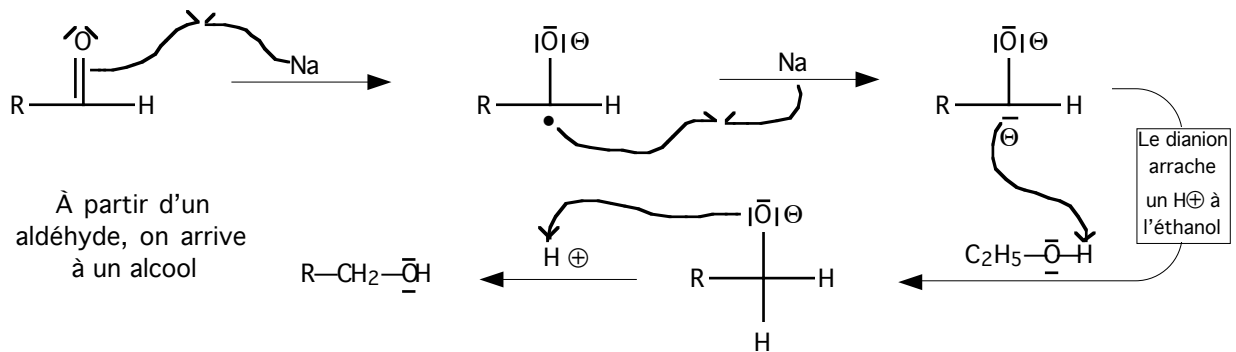
• Réaction d'Addition Radicalaire sur les cycles aromatiques :

Exemple :

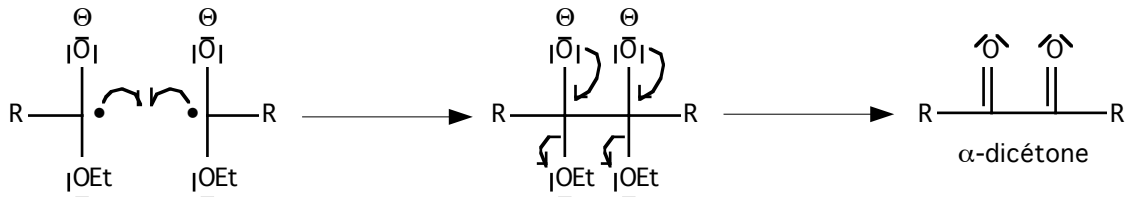


• Réaction de Réduction des esters, des cétones et des aldéhydes par le sodium dans l'éthanol (réaction de Bouveault et Blanc) :

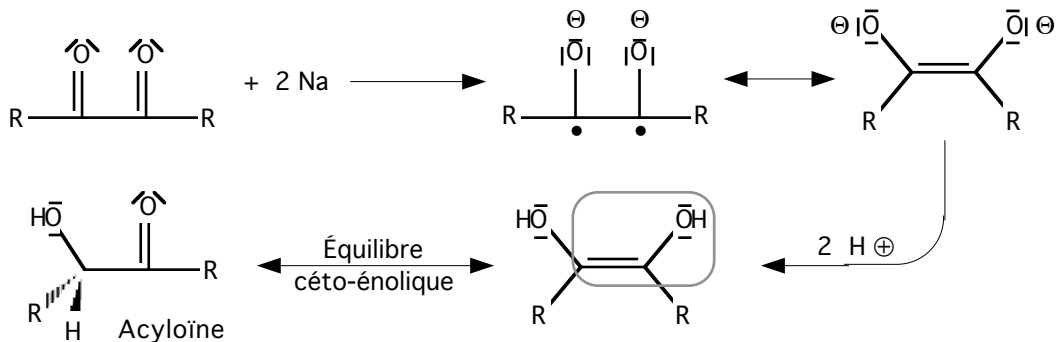




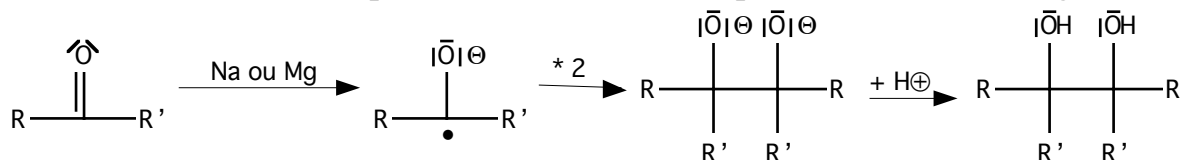
La réaction peut suivre un cours différent. L'ion-radical formé peut se dupliquer :



Les α -dicétones en présence de sodium vont subir 2 fois la réaction :



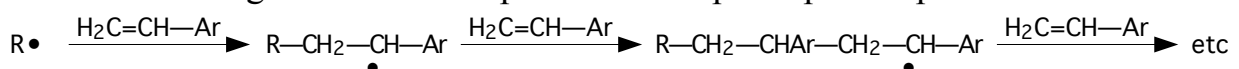
• Réaction de Duplication des cétones en présence de Na ou Mg :



On obtient un diol.

• Réaction de Polymérisation Radicalaire :

Ces réactions, industriellement très importantes, sont utilisées dans la fabrication des plus importantes matières plastiques (polystyrène, polyéthylène, polypropylène, PVC...). Le monomère doit obligatoirement comporter un complexe p susceptible de s'ouvrir.



4. Les carbènes

Ce sont des entités réactives divalentes non-isolables, que l'on peut considérer comme ayant à la fois un doublet libre et une lacune électronique. Les carbènes sont globalement électrophiles. Ils attaquent essentiellement les doublets π .

4.1. Structure et Stabilité

Il y a deux états électroniques possibles pour les carbènes :

• État singulet, dans lequel les spins des deux électrons du doublet sont antiparallèles. Multiplicité : $m = 2*(1/2-1/2)+1 = 1$. Le carbone central est hybridé sp^2 (structure plane) :



• État triplet, dans lequel les spins des deux électrons ont le même spin. La multiplicité est : $m = 2 * (1/2 + 1/2) + 1 = 3$. Le carbène est donc dégénéré, chaque électron occupe une orbitale p différente. Le carbone central est hybridé sp (structure linéaire) :



On peut penser que l'état singulet est plus réactif que l'état triplet.

Les carbènes les plus courants sont :

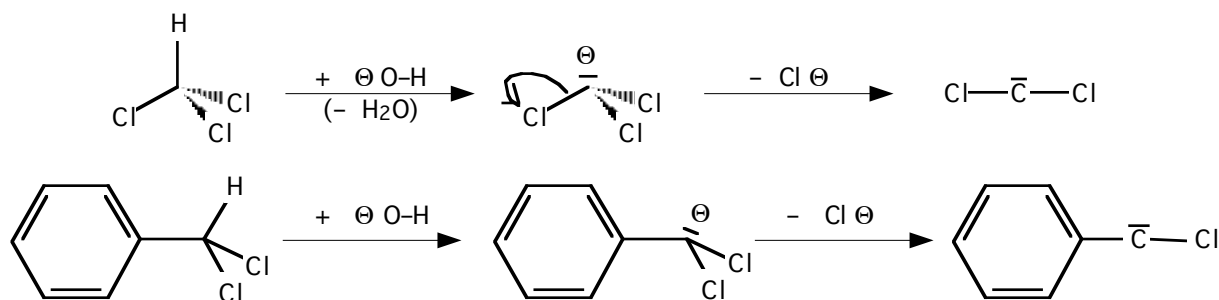


4.2. Modes de formation

Les carbènes sont obtenus par des réactions d'alpha-élimination résultant d'un départ électrofuge et d'un départ nucléofuge successif. On peut les former :

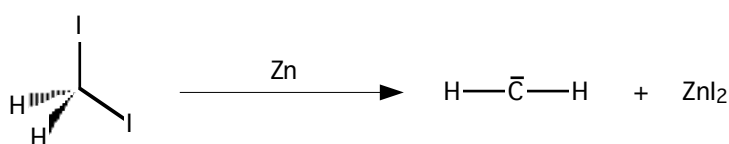
• Par deshydrohalogénéation par des bases fortes sur des composés halogénés possédants un hydrogène mobile.

Exemples :



• Par deshalogénéation par le zinc de composés diiodés.

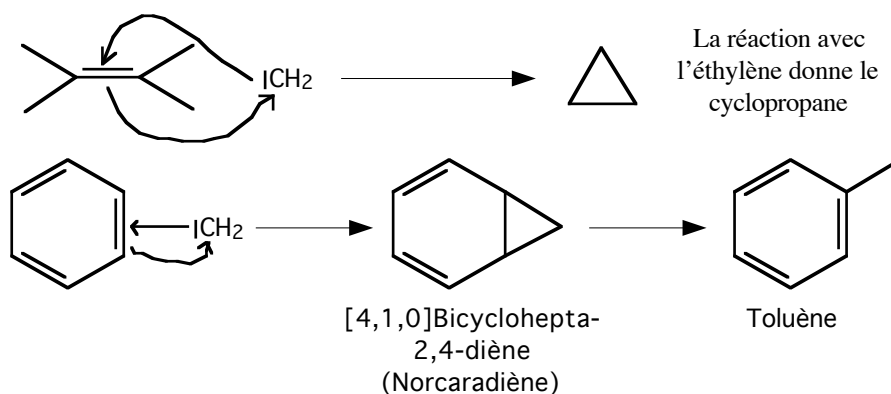
Exemple : Réaction de Simmons-Smith.

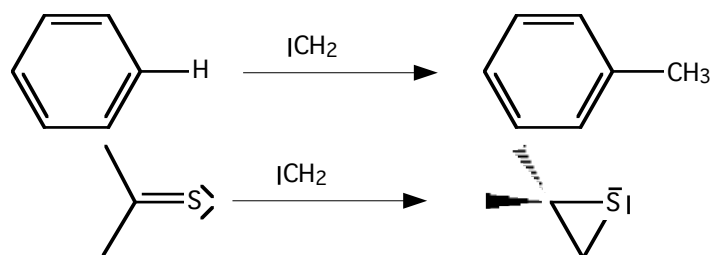


4.3. Évolution

Les carbènes donnent surtout des réactions dites d'insertion.

Exemples :





Réaction de Reimer-Tiemann : il s'agit de la formation d'aldéhyde phénolique à partir de phénol :

