

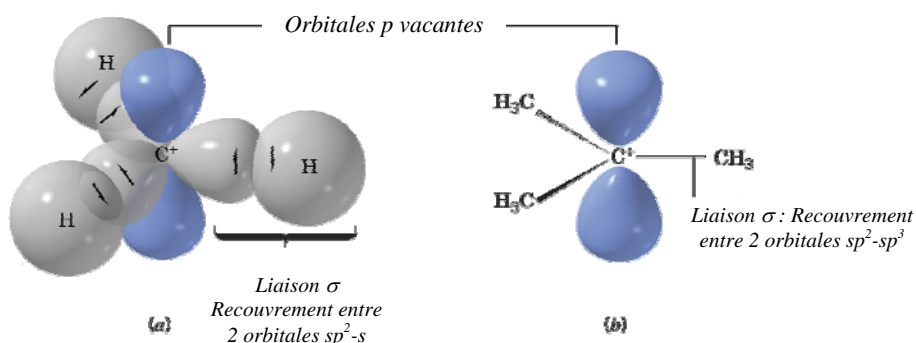
EFFETS ÉLECTRONIQUES ET RÉACTIVITÉ

LES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

LES CARBOCATIONS

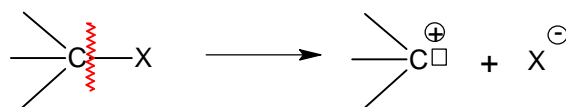
❖ Géométrie

- Les carbocations, possèdent seulement 6 électrons.
- Ils sont plans, et hybridés sp^2 .
- Ils possèdent une orbitale p vacante.



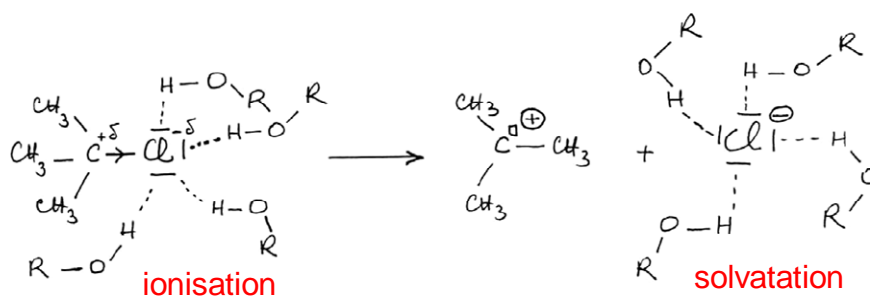
❖ Formation

Les carbocations résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome plus électronégatif

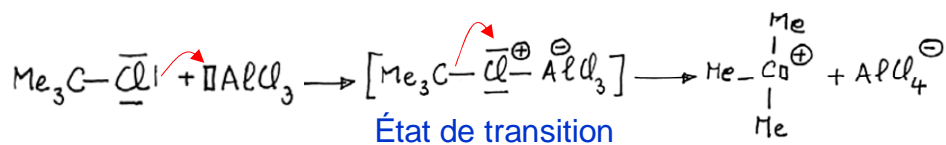


Exemples de formation :

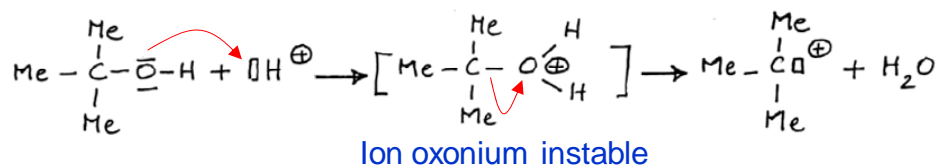
- Ionisation spontanée d'un halogénure tertiaire dans un solvant polaire protique



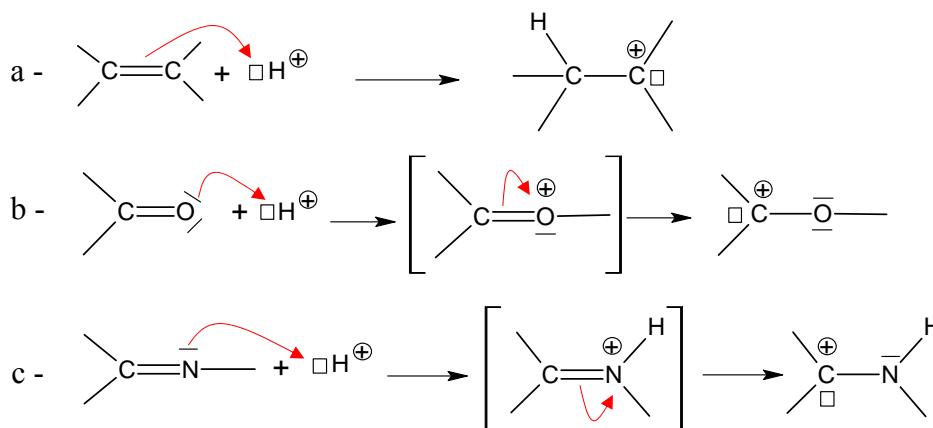
➤ Action des acides de Lewis sur les halogéno-alcanes



➤ Action des acides protoniques sur les alcools



➤ Action des acides protoniques sur les liaisons multiples

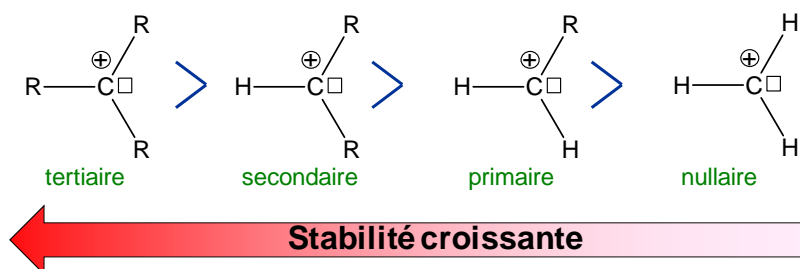


❖ Stabilité

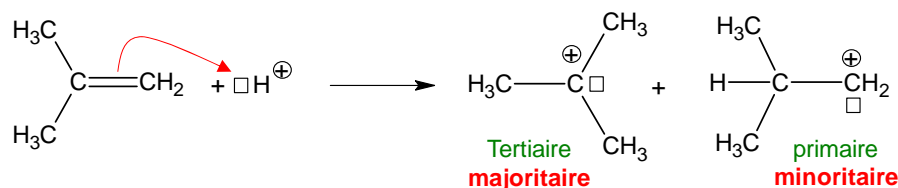
La stabilité d'un carbocation sera augmentée par tout ce qui lui permet de "survivre" avec 6 électrons seulement et sa charge positive.

Ceci est faisable soit par flux électronique de groupements à effet (+I) soit en répartissant sa charge positive sur plusieurs atomes (effet mésomère)

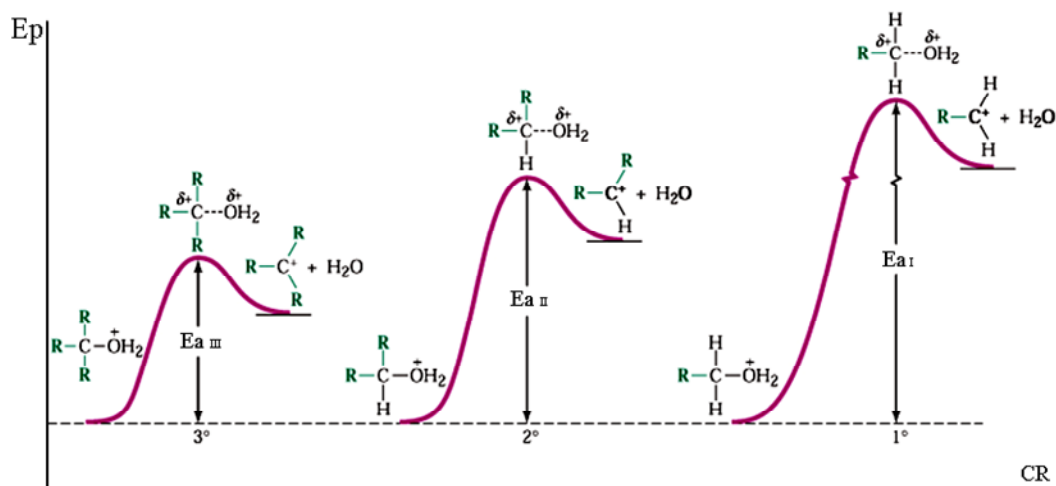
➤ Effet inductif



Exemple 1 : L'action d'un acide sur un alcène dissymétrique conduira majoritairement au carbocation le plus stable



Exemple 2 : la formation d'un carbocation à partir de l'ion oxonium demande une plus grande énergie d'activation en passant d'un alcool tertiaire à l'alcool secondaire puis à l'alcool primaire.



Diagrammes des différentes énergies d'activation de formation de carbocations à partir d'alcools tertiaire, secondaire et primaire. Ces énergies sont classées selon l'ordre suivant:

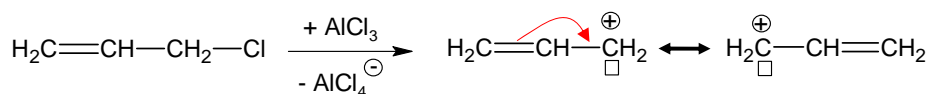


➤ Effet mésomère

L'effet mésomère +M stabilise les carbocations.

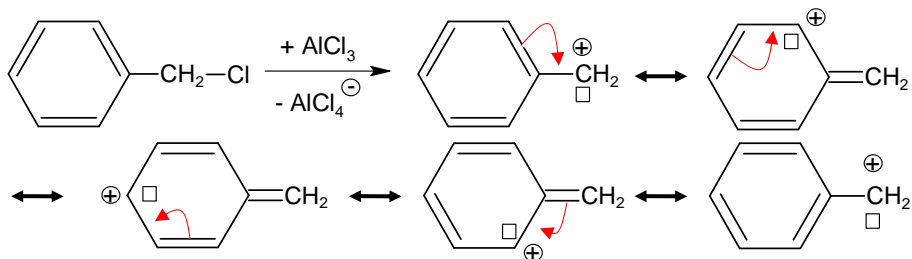
L'existence de plusieurs formes mésomères entraîne une délocalisation de la charge positive.

Exemple 1: carbocation allylique



La charge positive est partagée entre 2 sites.

Exemple 2 : carbocation benzylique



La charge positive est partagée entre 4 sites

❖ Réarrangement ou transposition des carbocations

Il s'agit d'un réarrangement spontané se faisant par la migration d'un hydruve (H^\ominus) ou d'un groupement alkyle ou phényle avec leurs électrons sur le carbone porteur de la charge positive.

