

## EFFETS ÉLECTRONIQUES ET RÉACTIVITÉ

### LES INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELS

#### LES RADICAUX LIBRES (OU CARBOPOINTS)

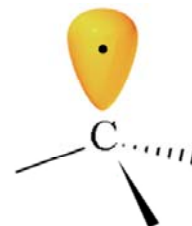
##### ❖ Géométrie

Les radicaux libres sont des édifices atomiques neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique.

La géométrie est intermédiaire entre un système plan et tétraédrique.

L'hybridation est intermédiaire entre  $sp^3$  et  $sp^2$  :

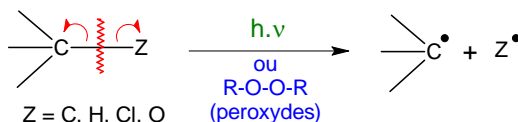
- $sp^3$  si les substituants ne sont pas volumineux
- $sp^2$  si les substituants sont volumineux



##### ❖ Formation

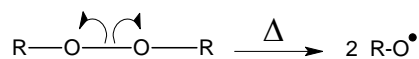
Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) pouvant être entre un carbone et un autre atome de carbone, un hydrogène, un chlore ou un oxygène.

La rupture homolytique est favorisée dans des solvants apolaires, aprotiques en présence de peroxydes organiques ou sous rayonnement photochimique

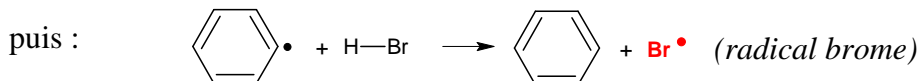
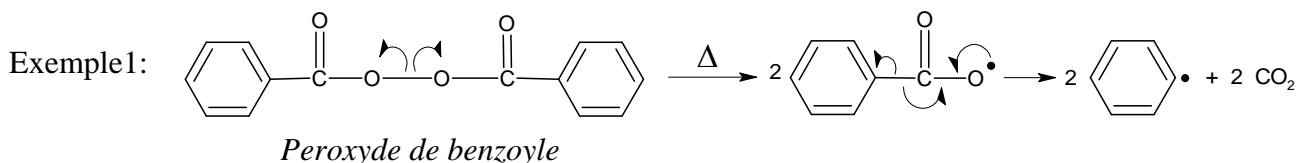


Les peroxydes répondent à une formule du type: R-O-O-R

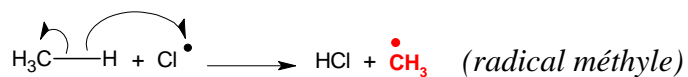
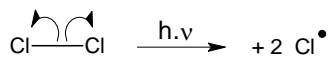
La liaison  $\sigma$  : O-O étant fragile, un faible apport calorifique provoque sa rupture homolytique



$\text{RO} \cdot$  peut subir à son tour une décarboxylation pour donner  $\text{R} \cdot$ .



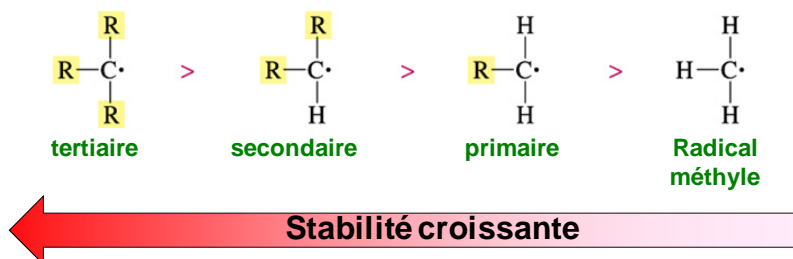
Exemple 2:



### ❖ Stabilité

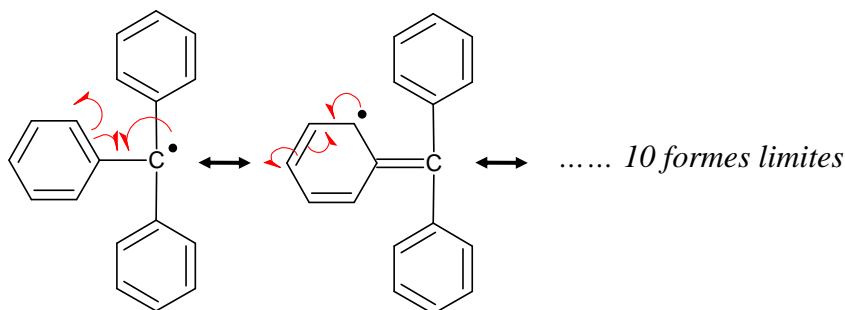
La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations

#### ➤ Effet inductif



#### ➤ Effet mésomère

Exemple : radical triphénylméthyle



La grande stabilité de ce radical s'explique par la résonance que sa structure permet.