

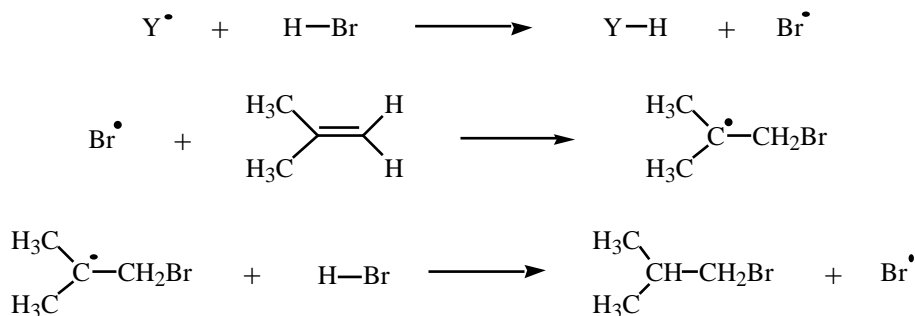
## ENTITÉS RÉACTIVES

Une réaction, en chimie organique, nécessite la rupture de liaisons covalentes. Ce clivage peut se faire de façon homolytique ou hétérolytique, selon la polarité de la liaison.

### 1. Radicaux

Si chaque atome garde son électron, la rupture est homolytique et il se forme des radicaux :

Ex : addition radicalaire de HBr (anti-Markovnikov) (Y est issu d'un initiateur de radicaux)

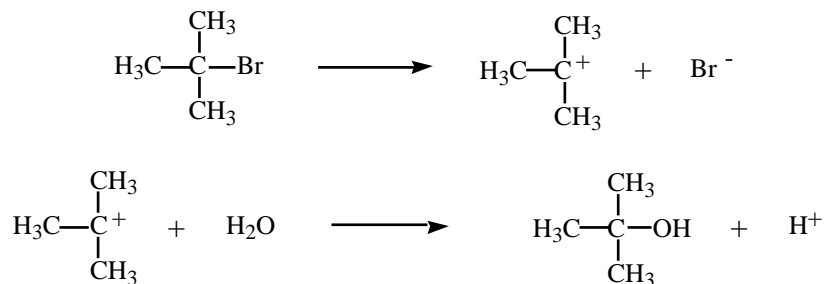


Les radicaux sont généralement plans ( $sp^2$ , l'orbitale  $p_z$  contient un  $e^-$ ) et d'autant plus stable qu'ils sont substitués ( $C^\bullet$  tertiaire >  $C^\bullet$  secondaire >  $C^\bullet$  primaire).

### 2. Carbocations

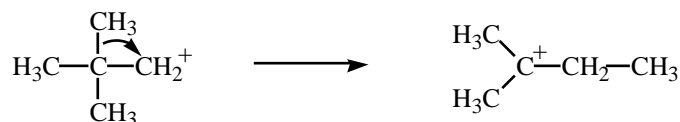
Si le carbone est lié à un atome plus électronégatif, les 2 électrons partent avec cet atome, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbocation :

Ex : substitution d'un halogénure d'alkyle



Les carbocations sont plans ( $sp^2$ , l'orbitale  $p_z$  est vide) et d'autant plus stable qu'ils sont substitués ( $C^+$  tertiaire >  $C^+$  secondaire >  $C^+$  primaire).

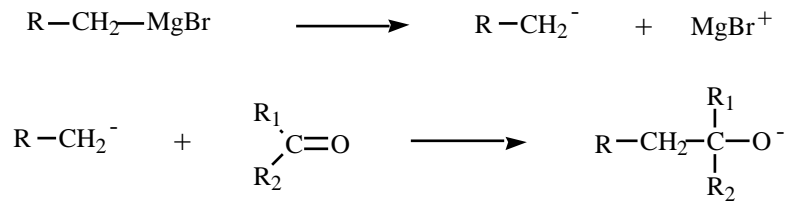
Les carbocations peuvent subir des transpositions pour donner un carbocation plus stable :



### 3. Carbanions

Si le carbone est lié à un atome moins électronégatif, les 2 électrons restent sur le carbone, la rupture est hétérolytique et il se forme un carbanion :

Ex : addition sur un dérivé carbonyle



Les carbanions sont tétraédrique ( $\text{sp}^3$ , l'orbitale  $\text{p}_z$  contient 2  $\text{e}^-$ ) et d'autant plus stable qu'ils sont moins substitués ( $\text{C}^-$  primaire >  $\text{C}^-$  secondaire >  $\text{C}^-$  tertiaire).

*La stabilité des radicaux, carbocations et carbanions est gouverné par les effets électroniques (inducteur et mésomère) existant dans la molécule.*