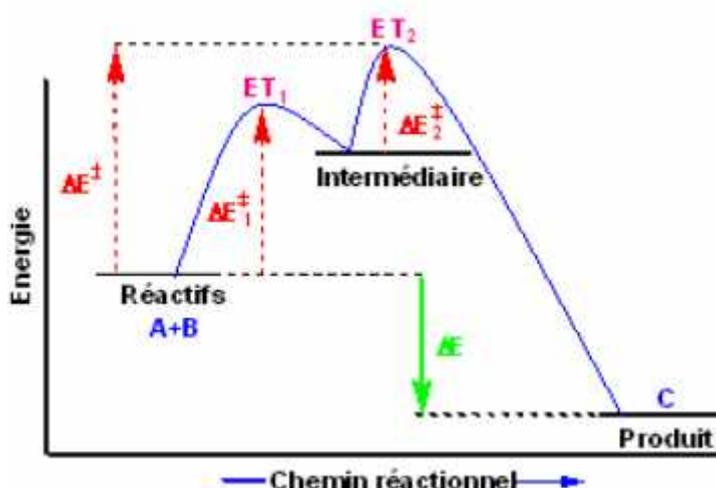


ETAT DE TRANSITION ET INTERMEDIAIRES REACTIONNELS

1. État de transition :

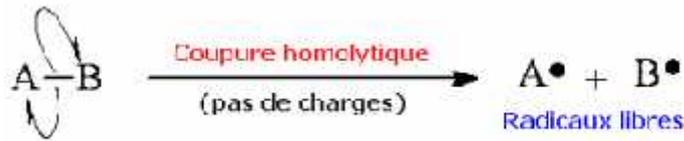
Le maximum de la courbe correspond à l'état généralement appelé état de transition ou complexe activé. Cet état de transition ne peut pas constituer un intermédiaire isolable. À partir de cet état de transition, le système peut aussi bien progresser que régresser, son énergie potentielle diminuant dans les deux cas. L'état de transition est différent d'un intermédiaire réactionnel. En effet, dans l'état de transition, toute élongation interatomique entraîne la rupture, tandis que dans un intermédiaire réactionnel, il peut y avoir des élongations sans rupture.



2. Intermédiaires réactionnels :

Le ménisque observés sur le profil énergétique d'une réaction complexe et se trouvant entre les états de transition, correspondent aux intermédiaires de la réaction. Les intermédiaires réactionnels sont donc des entités peu stables (durée de vie très courte), par conséquent très réactifs.

Les intermédiaires réactionnels sont issus de coupure homolytique (radicaux) ou hétérolytique (cations/anions).

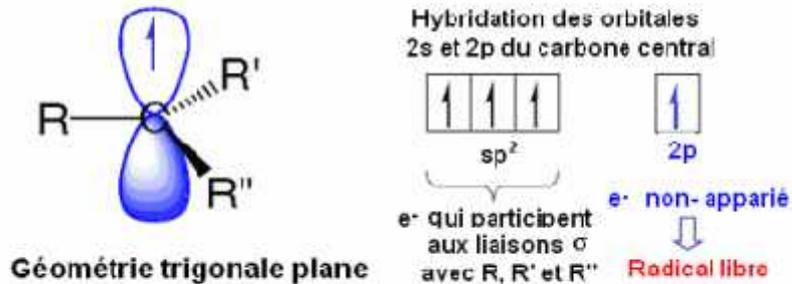


Mécanisme hétérolytique : rupture dissymétrique de la liaison covalente (passage par des intermédiaires ioniques : cations et anions)

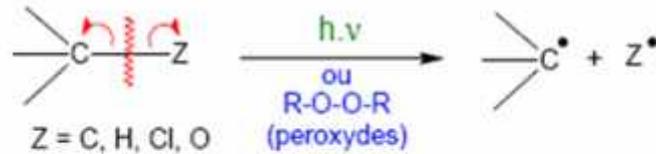


Entre l'étape initiale et finale d'une réaction chimique, se forment des **intermédiaires réactionnels**, peu stables, à durée de vie très courte. Ces espèces chimiques sont entièrement consommées à la fin de la réaction, ils ne figurent donc pas dans l'équation stœchiométrique.

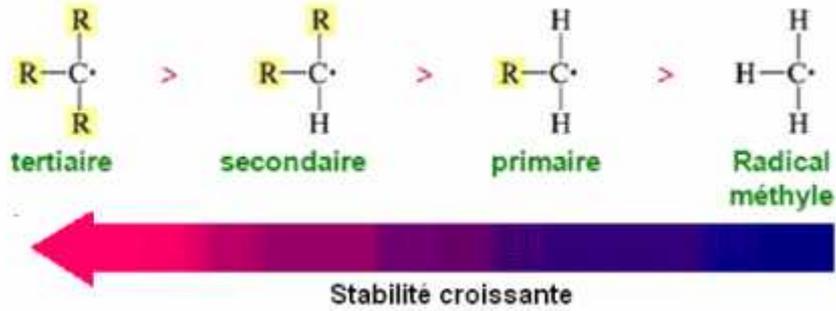
- a) **Les radicaux libres** : ce sont des atomes neutres possédant un électron célibataire dans une orbitale atomique ($^{\bullet}\text{CH}_3$).



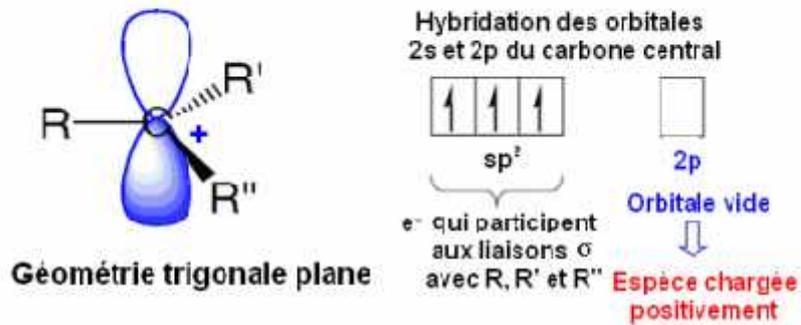
Les radicaux résultent d'une rupture homolytique (symétrique) d'une liaison covalente. Leur rupture s'effectue facilement par chauffage en présence de peroxydes ou par irradiation (rayonnement photochimique).



La stabilité des radicaux carbonés est analogue à celle des carbocations, c'est-à-dire que des effets inductifs ou mésomères donateurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique.

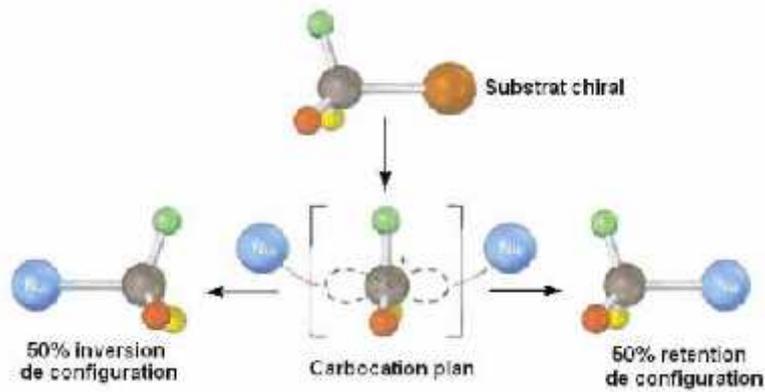


b) **Les carbocations** : ce sont des cations dont la charge électronique positive est portée par un atome de carbone.



Le carbocation possède 6 électrons, il est plan et hybridé sp^2 ; l'orbitale vacante est située perpendiculairement au plan formé par les trois liaisons σ .

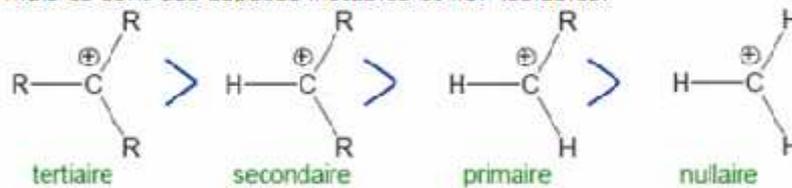
Le carbocation étant électrophile (charge positive), un nucléophile pourra l'attaquer soit d'un côté du plan soit de l'autre, ce qui peut avoir une influence sur la stéréochimie du produit obtenu.



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



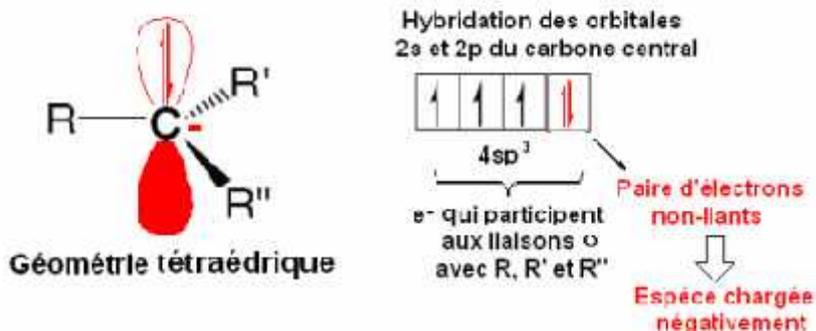
Possédant un déficit électronique, ces espèces sont très réactives et leur énergie est élevée. Des effets inductifs ou mésomères donateurs (+I, +M) peuvent les stabiliser en diminuant leur déficit électronique mais ce sont des espèces instables et non isolables.



← Stabilité croissante



c) **Les carbanions** : ce sont des anions dont la charge négative est portée par un atome de carbone. Ils ont une géométrie tétraédrique donc hybridation sp^3 .

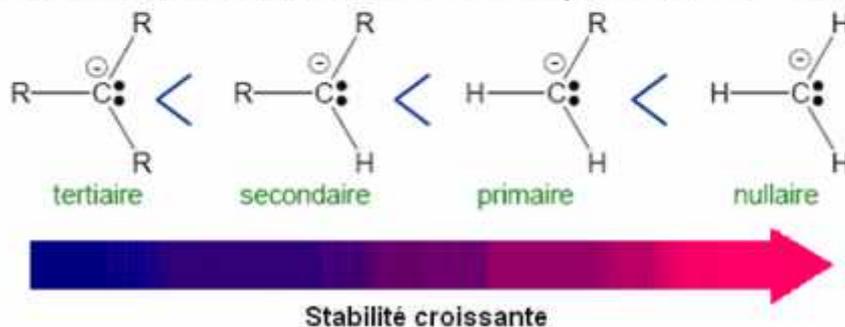


Les carbanions résultent d'une rupture hétérolytique entre un carbone et un atome moins électronégatif que le carbone.



Les carbanions sont des espèces très instables de haute énergie et non isolables. Ils possèdent un excédent électronique et une charge négative; une de leurs orbitales possède un doublet d'électrons.

Les groupements alkyle, par leur effet donneur (+I) augmentent l'excédent électronique et déstabilisent l'espèce. Un effet attracteur (-I) a l'effet inverse. La délocalisation de la charge négative par mésomérie est un facteur stabilisant comme pour les carbocations.



Pour plus de détail, il est très utile pour l'étudiant de revoir les cours de 1^{ère} et 2^{ème} année de chimie organique (effet du solvant, géométrie des intermédiaires réactionnels ...)