

Chimie radicalaire

I Généralités

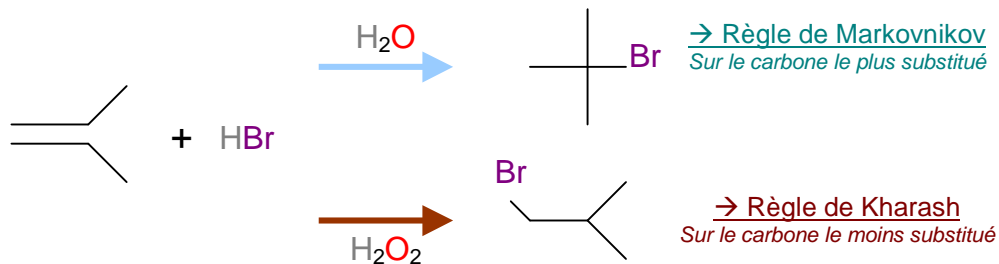
A. Définitions

En apportant une énergie suffisante, il est possible de dissocier deux atomes pour former des **radicaux libres**, possédant un électron non-apparié. Ce sont des molécules très réactives.

L'énergie requise pour briser la liaison a une valeur précise. On peut la transmettre par irradiation, le plus souvent aux UV, où par l'intermédiaire d'un **Transfert MonoÉlectronique** (TME), c'est-à-dire grâce à un élément donneur d'électron (comme le Sodium métallique).

Les molécules formées par réaction radicalaire présentent souvent une configuration inversée par rapport à la réaction en solution.

Ex :



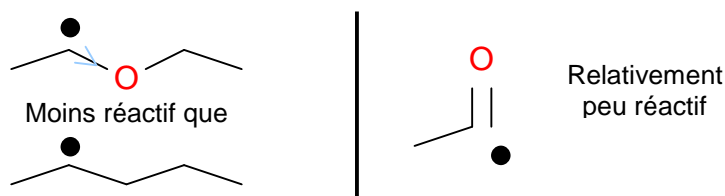
B. Stabilité

La géométrie d'un radical est intermédiaire entre celle d'un carbocation (plane) et d'un carbanion (tétraédrique).

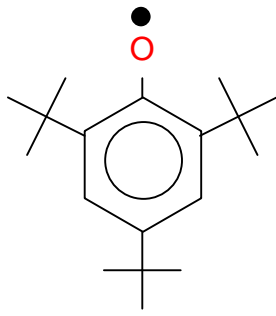
Les radicaux libres sont stabilisés de la même manière que les carbocations, par **hyperconjugaison**. Ainsi les radicaux les plus substitués sont les plus stables. Ils peuvent intervenir dans des formes de résonances, apportant une stabilisation accrue.

Les groupements inductifs attracteurs stabilisent les radicaux libres.

Ex :



Il existe des radicaux qui restent stables en solution. Le corps utilise ce principe avec la vitamine E, qui capture l'électron libre des autres radicaux libres, pour ensuite le stabiliser. On les appelle des **antioxydants**. Dans les crèmes antirides aussi, pour les filles qui ont de l'argent à gâcher... Euh dépenser !



Stabilisé par résonance ; de plus les formes de résonance sont stabilisées par hyperconjugaison (tertiobutyles)

Ex :

C. Nucléophile / Électrophilie des radicaux

Ses caractéristiques dépendent des groupements environnants du radical. Ce sont toujours des centres mous, d'après la théorie HSAB.

De manière générale, des *groupements électroattracteurs* rendent la molécule électrophile (électron plus attirés), tandis que des *groupements donneurs* la rendent nucléophiles (électrons peu liés).

On remarque souvent que la réaction radicalaire conduit au produit inverse qu'aurait donné la réaction en milieu aqueux avec un nucléophile.

II Préparation

A. Formation du radical

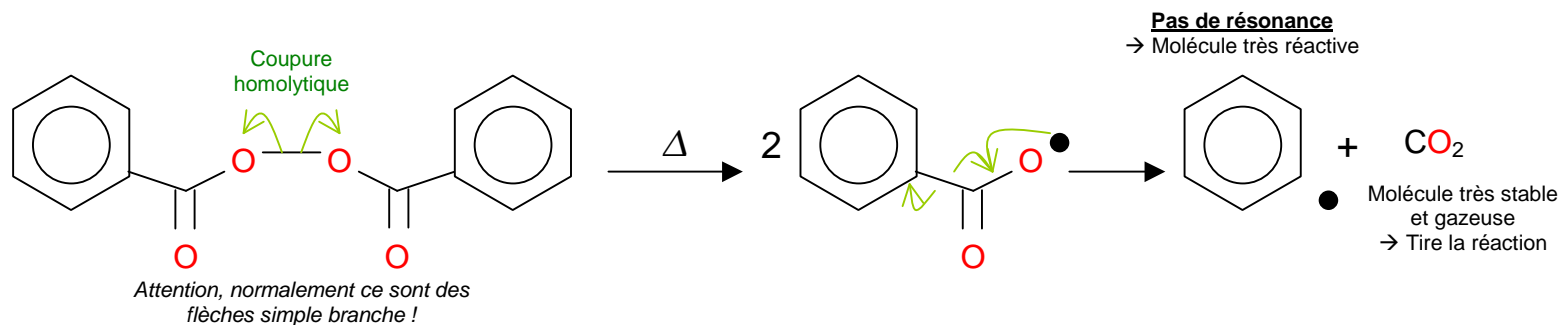
Ce sont des espèces hautement réactives, il faut donc fournir beaucoup d'énergie. On peut provoquer une **coupure homolytique** des dihalogènes par irradiation, mais cette méthode demande beaucoup d'énergie.

De plus les halogènes radicalaires présentent des défauts :

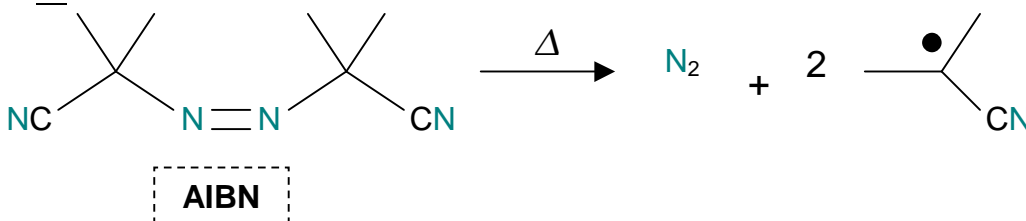
- _ la réaction avec le Fluor est très rapide et exothermique. Comprenez explosive ! Elle est aussi très peu sélective
- _ la réaction avec le Chlore n'est pas sélective
- _ la réaction avec le Brome est sélective, mais peu rapide
- _ la réaction avec l'Iode ne se fait pas

La méthode la plus utilisée consiste à provoquer la coupure spontanée d'une liaison faible, en augmentant la température. C'est le cas des **péroxydes**.

Ex : Peroxyde de benzoyle



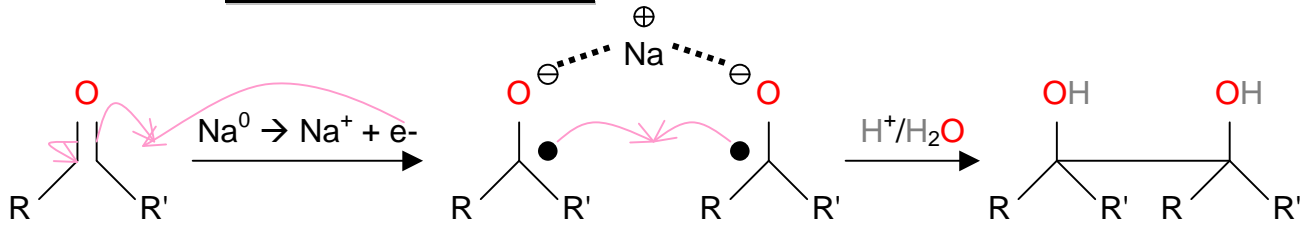
Ex :



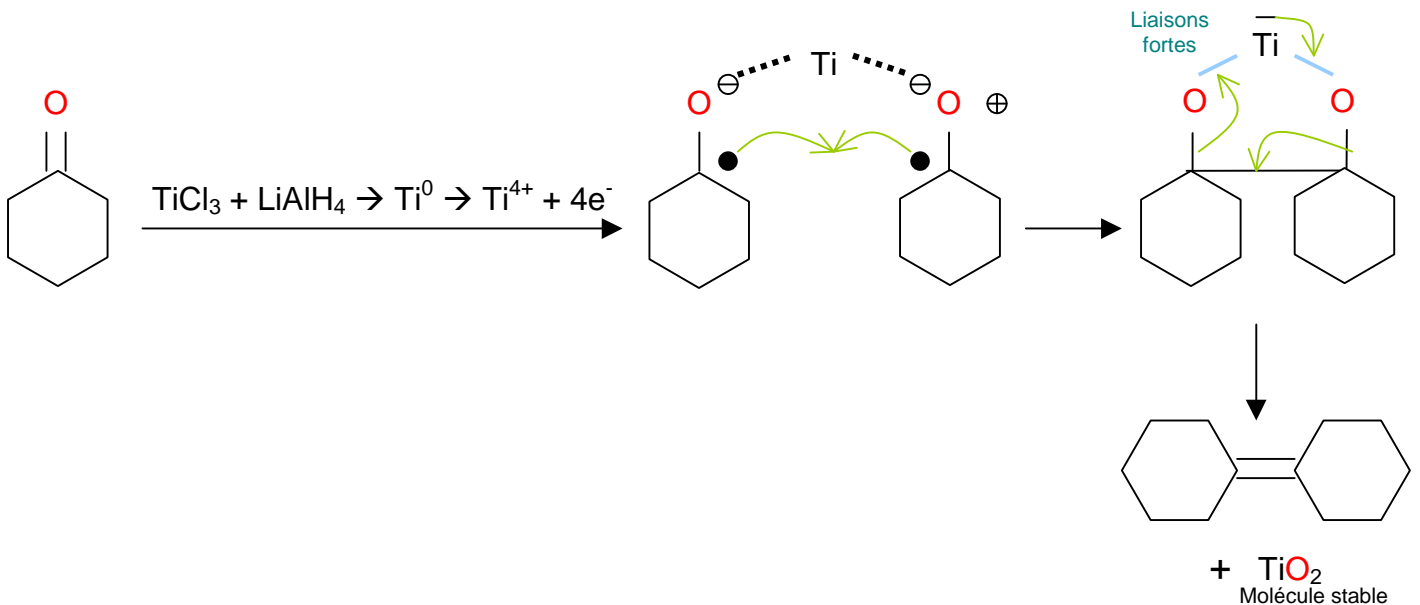
Après avoir formé facilement un premier radical, appelé **radical initiateur**, on forme souvent un deuxième radical encore plus réactif grâce au premier formé.

B. Réactions sur le même radical

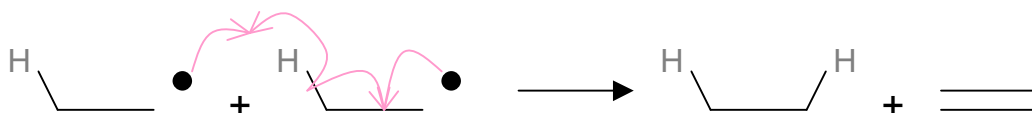
1) Couplage pinacolique



2) Réaction de Mc Murry



3) Dismutation



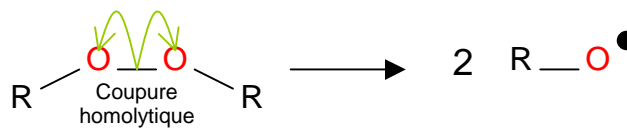
C. Réactions en chaîne

Les réactions radicalaires s'effectuent souvent en chaînes. On définit alors plusieurs étapes. Ils se produisent un certain nombre de fois après chaque initiation.

Ce sont des molécules très réactives, ces cycles s'effectuent donc très rapidement. Lorsque l'on veut limiter la longueur de la chaîne, on ajoute un antioxydant pour stabiliser les radicaux.

Étape d'initiation

Formation du premier radical



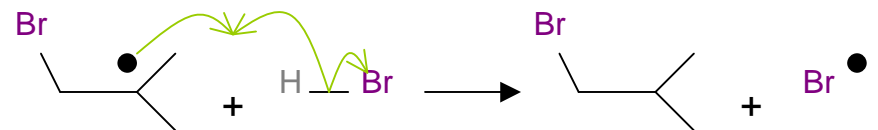
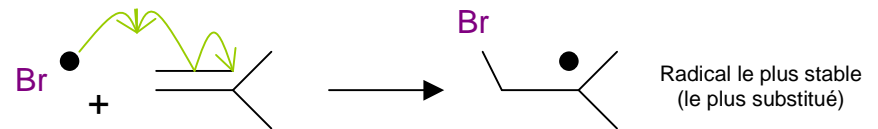
Étape(s) de transfert

Formation d'un radical du cycle de propagation



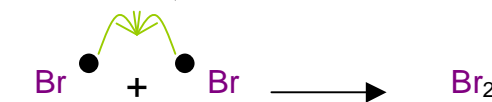
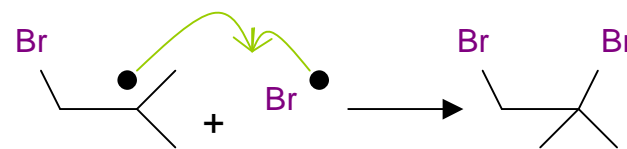
Étapes de propagation

On effectue plusieurs réactions radicalaires, en reformant les molécules intermédiaires



Étape de terminaison

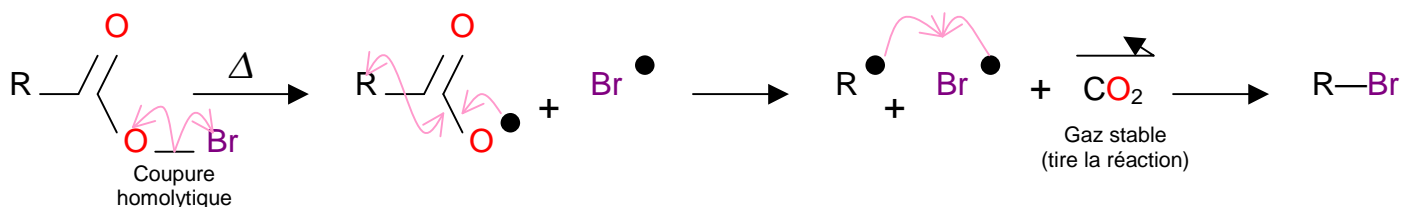
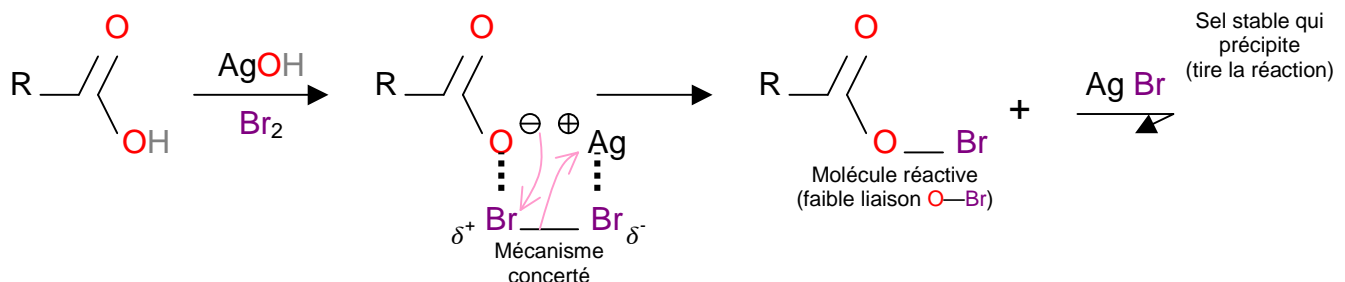
Formation d'un produit non régénéré par le cycle



III Réactivité

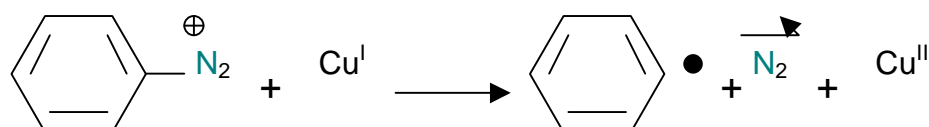
A. Réaction de Hunsdiecker

C'est une réaction qui se déroule très bien, dans des conditions relativement douces.



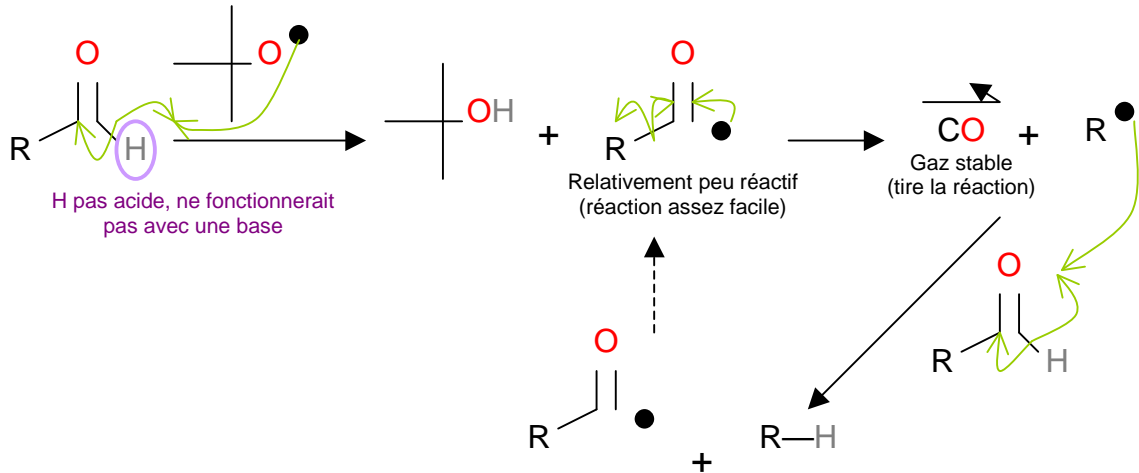
B. Aryl-diazonium en présence de Cuivre

Cette réaction permet de former assez facilement un radical très réactif.



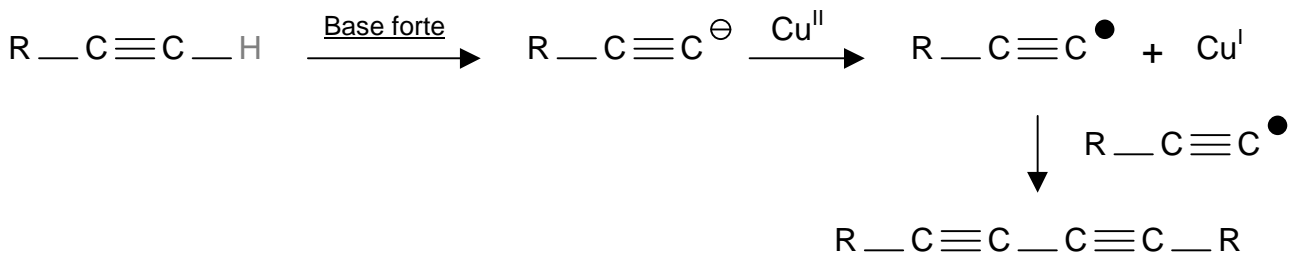
C. Réduction décarboxylante

C'est une réaction en chaîne, permettant la réduction des aldéhydes.



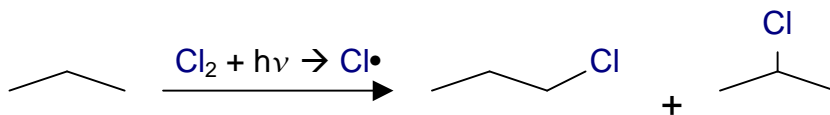
D. Réaction de Glaser

Elle permet de substituer deux alcynes entre eux.



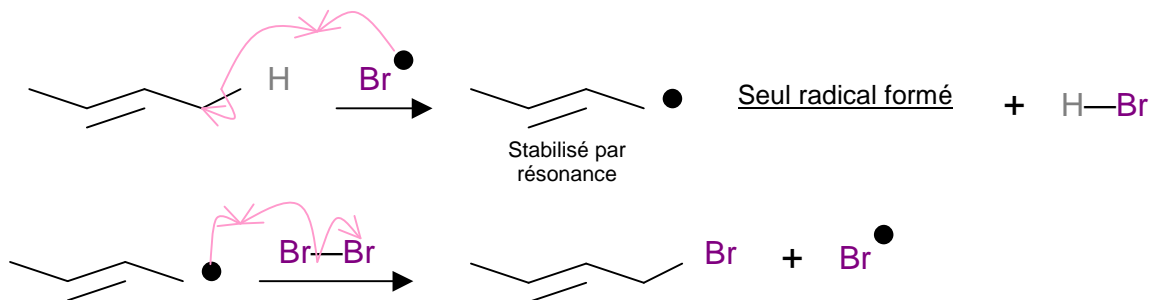
E. Halogénéation des hydrocarbures

On utilise très peu l'halogénéation directe des hydrocarbures, car c'est une réaction qui n'a aucune sélectivité. L'atome d'halogène se fixe un peu n'importe où sur la molécule.

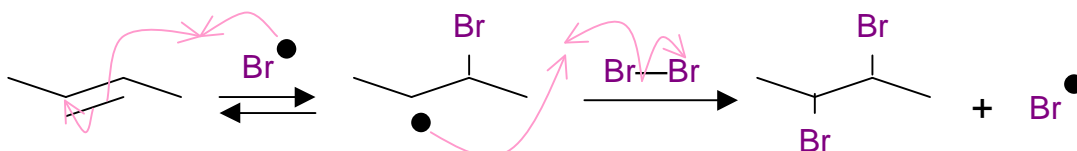


F. Bromation allylique ou benzylique

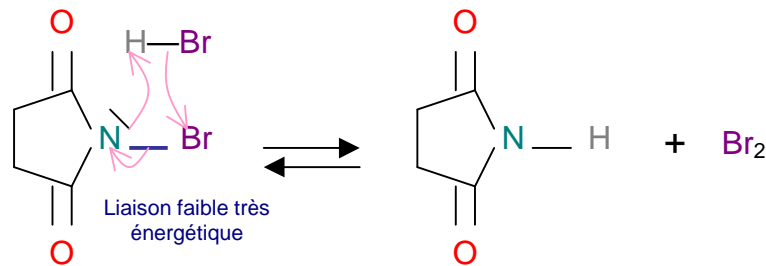
Contrairement à l'halogénéation précédente, cette bromation est très sélective. C'est encore une réaction en chaîne.



Elle présente cependant un inconvénient ; une réaction compétitive peut avoir lieu.



On peut utiliser un donneur de Brome, comme le **NBS**. Cette molécule ne "relargue" du dibrome qu'en présence d'HBr, c'est-à-dire une fois le radical libre formé.



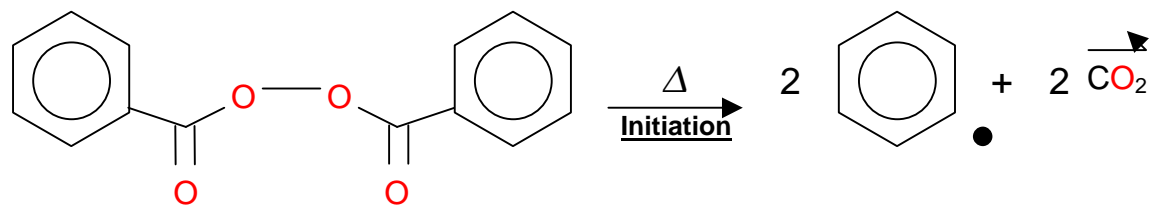
G. Réaction d'autoxydation

C'est la réaction de formation d'un peroxyde en présence d'oxygène. Cette réaction peut s'effectuer à l'air libre. C'est une réaction en chaîne.

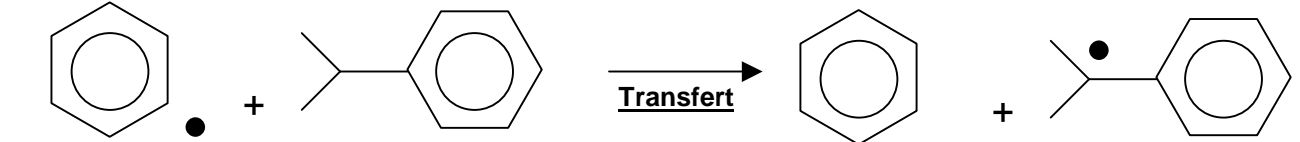
Petite histoire :

Cette réaction est parfois responsable de l'explosion de stocks d'hydrocarbures. En effet, la présence d'un seul radical permet la formation de beaucoup de peroxydes, par propagation, de manière auto-accélérée. Cette réaction est exothermique, et les produits formés sont instables. Donc forcément ça fait boum ! En plus, les métaux dont le récipient peut être faits sont souvent des catalyseurs de cette réaction.

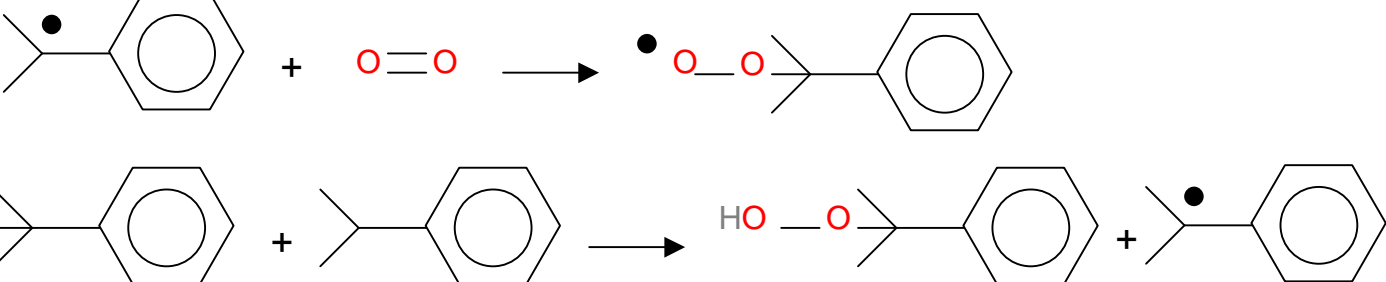
► Initiation



► Transfert



► Propagation



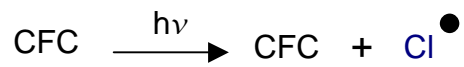
H. Décomposition de l'ozone dans l'atmosphère

Cette réaction décompose l'ozone de l'atmosphère. C'est une réaction en chaîne, auto-accélérée ; c'est pourquoi ces molécules ont beaucoup d'effets sur la couche d'ozone.

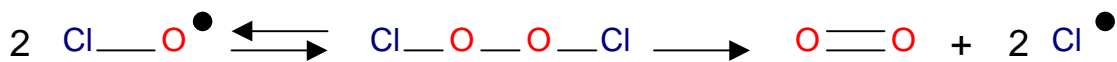
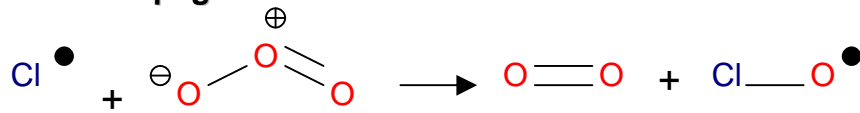
La molécule initiatrice est un **chlorofluorocarbure**, une molécule organique possédant à la fois un Chlore et un Fluor. Ces molécules se décomposent facilement

dans l'ozonosphère (irradiée par des rayons Solaires énergétiques) en libérant du Chlore.

► **Initiation**



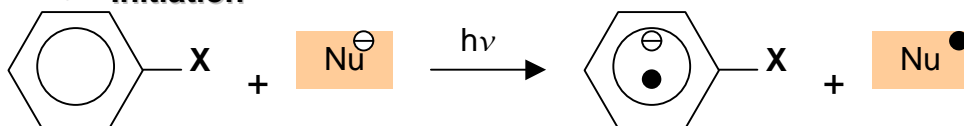
► **Propagation**



I. Substitution radicalaire aromatique S_{RN1}

Cette réaction permet de substituer un halogène sur une molécule aromatique par un nucléophile. Elle ne requiert pas d'initiateur. C'est une réaction en chaîne.

► **Initiation**



► **Propagation**

