LO n°16 : Réactions radicalaires. (L3).

Prérequis :
- Réduction en chimie organique
- Théorie VSEPR
- Théorème de Fukui
- Thermochimie

Bibliographie :
- Fossey
- Clayden
- Brückner
- ICO

Introduction : Définition d'un radical, Molécules paramagnétiques, en général difficile à former, lié à l'énergie de liaison.

I Les radicaux

1 Structure
Plan, pyramidaux,bloqués. *Fossey p 39.* En général, on peut avoir une perte de sélectivité.

2 Détection
RPE *Fossey p 27,59 , Clayden*

3 Formation
Lien avec énergie, lumière équivalent à de hautes énergie *Fossey p 121 Clayden p 1020* différence entre création de radicaux et transfert.

4 Stabilité
Fossey p 53-57, Brückner

5 Réactivité
Radicaux persistants, effet de la gêne stérique, groupement donneur ou accepteur. Dire que radical III pas forcément plus stable que radical II stabilisé par un groupe en α*Fossey p 81* Radical plus stable pas forcément le moins réactif, SO,HO,BV, *Clayden p1042*

↺ Réactivité riche et contrôlable malgré instabilité et forte réactivité.

II Couplages radicalaires

1 Pinacolique
Clayden

2 Réaction de Mac Murry
Clayden p 1031, Brückner

3 Réaction acyloïne
Clayden, Brückner

↺ Radical plus radical rare, en général, radical + molécule diamagnétique

III Réactions radicalaires en chaîne

1 Mécanisme général
Fossey 60-62

2 Fonctionnalisation
- Halogénation : Effet Kharash *Clayden, Brückner p 22-24* NBS *Clayden p 1040, Brückner p27*
- Oxydation : cumène *Brückner p 31,408*

3 Défonctionnalisation
- Déshalogénation *Clayden p1040 ICO p 374*
- Désoxygénation Barton Mc Combie *Brückner p34*
- Réaction de Birch *ICO p 334*

4 Création de liaisons CC
Polymérisation *ICO p 222-227* Polymérisation alternante. Bouveaut Blanc *ICO p 580 Brückner*

Conclusion : Polymérisation très utilisée dans l'industrie et essentiellement la polymérisation.