

Fiche 1

Réactions radicalaires

Ressources utilisées

- Fiche de M. LECONTE
- Leçon de S. LEGRAND, correction de F. CHEVALLIER
- synarchive.org
- CHAQUIN

Introduction

Pédagogie Cours de réactivité à placer en L3 (début), risque de demander de nombreux pré-requis et d'avoir un certain recul sur la synthèse totale, ses enjeux/son vocabulaire. Familiers des radicaux seulement en cinétique chimique puisqu'ils permettaient d'illustrer les mécanismes en chaîne : cela est bien sûr réinvesti ici, avec le vocabulaire d'initiation/propagation/terminaison.

Il s'agira de donner une description de ce que sont les radicaux et en quoi leurs propriétés permettent des réactions « à part » que sont les réactions radicalaires.

Difficultés : réactivité et stabilité des radicaux ; mécanismes peu usuels, nouveau formalisme ; nouvelles réactions/conditions, pas forcément à apprendre mais savoir rationaliser les mécanismes ou observations expérimentales.

Première partie consiste à donner les outils pour étudier ce qui est au centre des réactions radicalaires : la formation et stabilité des radicaux ainsi que leur réactivité.

Définition IUPAC : radical, entité moléculaire possédant un électron non apparié symbolisé par un point dans la formule brute.

Remarque Notons que :

- on exclut les composés paramagnétiques tels que le dioxygène dans cette étude ;
- l'électron non apparié est essentiel dans la description, comme on va le voir dans la partie qui suit, de la réactivité en lien avec les orbitales moléculaires.

Histoire Premier radical « découvert » en 1900 par M. GOMBERG.

1.1 Radicaux, formation et réactivité

Introduire la formation de radicaux : en particulier rupture homolytique à mettre en opposition à la rupture hétérolytique avec lesquelles les étudiant-es sont familier-es. Commençons par décrire ce qu'est un radical, notamment d'un point de vue des orbitales moléculaires.

Pédagogie Permet d'expliquer la stabilité d'un radical substitué plus facilement par la suite ; il faut déjà avoir introduit la SO.

1.1.1 Orbitale semie-occupée et réactivité

Voir p. 52 du CHAQUIN, LPS9 Interaction molécule-radical (électrophile et nucléophile).
Penser par la suite dans la leçon à revenir sur cette réactivité particulière ?

1.1.2 Stabilité des radicaux

Voir CHAQUIN, p. 57, stabilité expérimentales des radicaux puis LPS stabilité thermodynamique des radicaux carbonés.

1.2 Aménagement fonctionnel

Remarque Décrire un mécanisme en chaîne, être sûr de traiter d'un peu de chimie orbitale (voir CHAQUIN, p. 112.)

1.3 Création de liaison C–C

Remarque Faire un mécanisme en début de cette partie, être sûr de le traiter.

Conclusion