

## LC9 : CHIMIE DES RADICAUX

### Bibliographie

1. Clayden
2. Rabasso
3. Bruckner
4. IUPAC golden book

### Introduction pédagogique

**Niveau :** L3

**Prérequis :**

1. Réactivité : électrophilie, nucléophilie [L1]
2. Chimie Orbitale : orbitales frontières [L2]
3. Thermochimie : enthalpie de réaction, bilan d'énergie [L2]
4. Méthode de Hückel [L3]

**Objectifs :**

1. Comprendre la nature de la réactivité des radicaux
2. Comprendre les différentes étapes d'un mécanisme en chaîne

**Difficultés :**

1. Écriture des mécanismes impliquant des transferts mono-électronique.
2. La chimie des radicaux est une chimie assez exotique que les élèves n'ont pas l'habitude de voir

**Exemple de TD :**

- Exemple de réactions radicalaires
- Application de la chimie des radicaux en synthèse

**Exemple de TP :**

- Réduction de Birch
- Synthèse du polystyrène

### Table des matières

<b>1</b>	<b>Formation et stabilité des radicaux</b>	<b>2</b>
1.1	Formation des radicaux . . . . .	2
1.2	Stabilité des radicaux . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Application en synthèse organique : mécanisme en chaîne</b>	<b>5</b>
2.1	Mécanisme en chaîne . . . . .	5
2.2	Avantages et inconvénients . . . . .	6

<b>3</b>	<b>Contrôler la réactivité : réduction de Birch</b>	<b>7</b>
3.1	Bilan de la réaction . . . . .	7
3.2	Contrôle de la régiosélectivité . . . . .	7

## 1 Formation et stabilité des radicaux

**Définition** : un radical est un composé qui possède un ou plusieurs électrons non appariés. A l'instar des carbocations ou des carbanions, les radicaux sont des espèces très réactives, ce sont donc généralement des intermédiaires réactionnels.

Dans le formalisme de Lewis, les électrons non appariés sont notés par un point et les déplacements mono-électronique sont indiqués par une demi-flèche.

### 1.1 Formation des radicaux

#### 1.1.1 Formation par rupture de liaison faible

En milieu gazeux la dissociation de l'acide chlorhydrique en ions nécessite une énergie de 1347 kJ/mol : c'est bien plus important qu'en solution où le solvant favorise la dissociation. Dans cette réaction, le chlore récupère les 2 électrons de la liaison, on parle de rupture hétérolytique.

En revanche, on peut envisager une autre rupture, où chaque atome récupère un électron. On parle de rupture homolytique et on forme les radicaux  $\text{H}\cdot$  et  $\text{Cl}\cdot$ . L'énergie de la réaction correspondante est alors de 431 kJ/mol. Ainsi en chauffant un gaz d'acide chlorhydrique à une température de l'ordre de 200 °C, on formera plutôt de l'hydrogène et de chlore atomique plutôt que des ions.

Ainsi, on peut former des radicaux en réalisant les ruptures homolytiques de certaines liaisons. Ce processus est endothermique : on doit apporter de l'énergie pour former les radicaux que ce soit par chauffage ou irradiation. Les énergies des différentes liaisons qui peuvent nous intéresser sont présentées dans le tableau :

Liaison X-Y	$\Delta G$ pour la réaction $\text{X-Y} \longrightarrow \text{X}\cdot + \text{Y}\cdot$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
H-Cl	431
H-Br	366
H-I	298
$\text{CH}_3\text{-Br}$	293
MeO-OMe	151
Peroxyde de benzoyle	<b>139</b>
AIBN	<b>131</b>

TABLE 1 – Enthalpie libre de dissociation par rupture homolytique de plusieurs liaison.

Les composés les plus utilisés pour former des radicaux sont ceux correspondant à l'énergie de dissociation la plus faible, soit le peroxyde de benzoyle mais surtout l'AIBN qui peut se décomposer en chauffant à 60-80 °C selon la réaction :

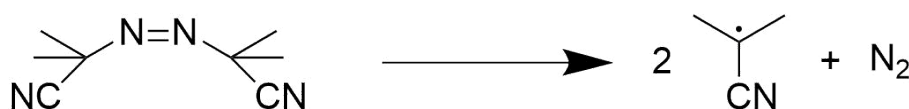


FIGURE 1 – Décomposition de l'AIBN

La formation de diazote joue le rôle de force motrice de la réaction.

### 1.1.2 Formation par réaction avec un autre radicaux

Si on devait se contenter de radicaux issus de rupture de liaison faible, la chimie des radicaux serait assez pauvre. Heureusement, on peut également former une large classe de radicaux en utilisant un radical obtenue par une rupture homolytique. On peut distinguer deux voie d'obtention des radicaux :

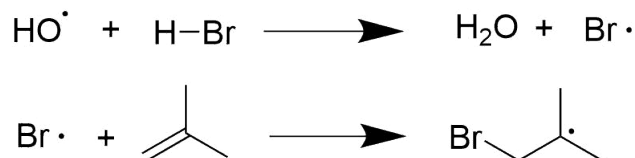


FIGURE 2 – Formation de radicaux par abstraction, en haut, et par addition, en bas.

Ainsi, quand un radical réagit sur une molécule, on obtient un nouveau radical, donc un composé très réactif qui va pouvoir réagir en reproduisant un radical est ainsi de suite. On va donc pouvoir décrire les réactions radicalaires par des mécanisme en chaîne.

### 1.1.3 Formation de radicaux ioniques

Pour l'instant, les radicaux que nous avons formé étaient électriquement neutre, mais il est également possible de former des radicaux ionique en oxydant ou en réduisant un composé organique avec un transfert d'un seul électron. On forme le plus souvent des anions en oxydant le composé avec un métal alcalin afin de garantir le transfert d'un seul électron.

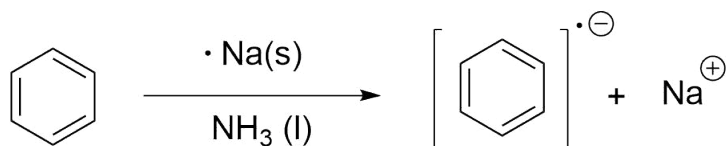


FIGURE 3 – Formation de radicaux par abstraction ou addition d'un autre radical

## 1.2 Stabilité des radicaux

La stabilité d'un radical s'évalue grâce à l'enthalpie de la réaction d'homolyse. Si on compare ces enthalpies pour différents radicaux, on retrouve le fait que comme pour les carbocations et les carbanions, les radicaux sont stabilisés par substitution et par mésomérie.

Par exemple, le premier radical, suffisamment stable pour avoir été observé en 1900 est :

De plus d'un point de vue orbitalaire : on ne parle plus de HOMO ou de LUMO mais de SOMO pour Semi-Occupied Molecular Orbital. On peut rationaliser la stabilisation en regardant comment évolue l'énergie du radical quand on ajoute un groupement électrodonneur ou électroattracteur.

Liaison X-Y	enthalpie standard de la réaction $X \cdot + Y \cdot$ en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{-H}$	439
$\text{MeCH}_2\text{-H}$	423
$\text{Me}_2\text{CH-H}$	410
$\text{Me}_3\text{C-H}$	397
$\text{H}_2\text{C=CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$	364
$\text{Ph-CH}_2\text{-H}$	372

TABLE 2 – Stabilité comparée de différents radicaux

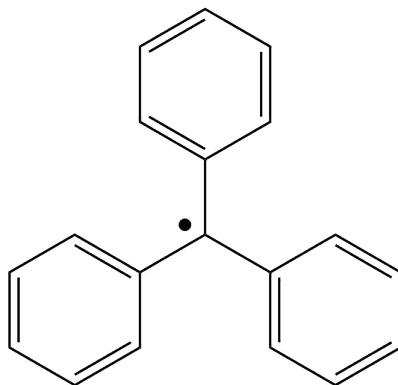


FIGURE 4 – Premier radical observé

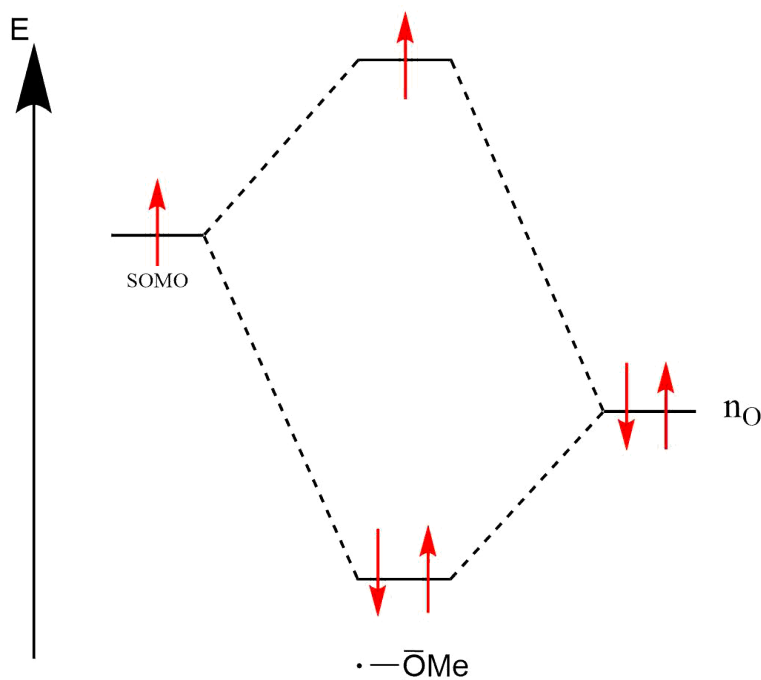


FIGURE 6 – Stabilisation du radical par un groupement donneur

Ainsi, tout ce qui stabilise un carbocation ou un cabanion va stabiliser un radical.

De plus, la réactivité du radical va dépendre de l'énergie de cette SOMO. En effet, si la SOMO est haute en énergie, le radical va interagir en tant que nucléophile ; si la SOMO est basse en énergie, le radical va plutôt réagir en tant qu'électrophile. On peut donc moduler la réactivité d'un radical grâce à ses substituants.

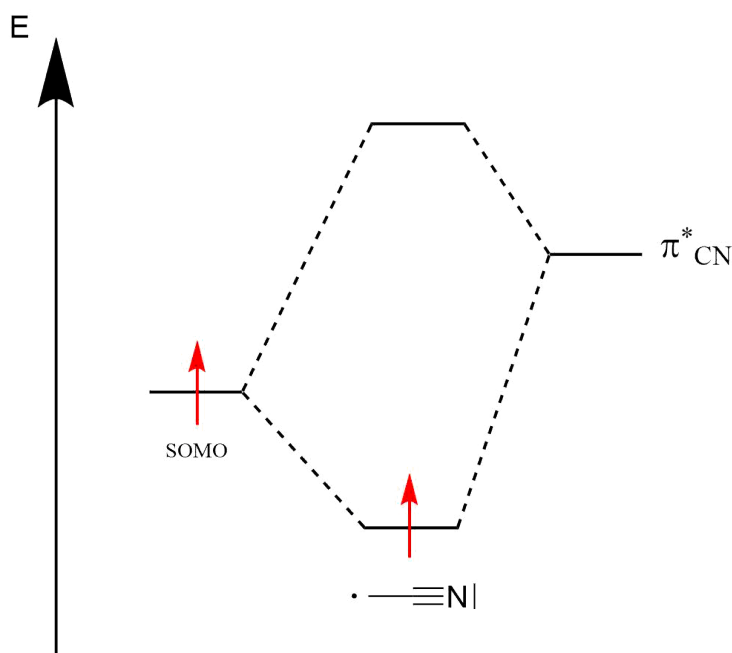


FIGURE 5 – Stabilisation du radical par un groupement électroattracteur

## 2 Application en synthèse organique : mécanisme en chaîne

### 2.1 Mécanisme en chaîne

Comme on l'a vu précédemment, quand un radical réagit sur une molécule, il forme un nouveau radical, réactif qui va pouvoir réagir à nouveau sur une autre molécule et ainsi de suite. On va donc pouvoir décrire ces transformations chimiques par un mécanisme en chaîne. Nous allons nous intéresser à la réaction :

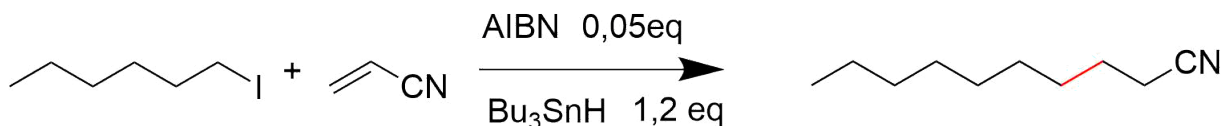


FIGURE 7 – Bilan de la réaction

On peut distinguer 3 étapes :

#### 2.1.1 Amorce

Dans cette étape, on utilise un initiateur pour créer des radicaux dans le milieu. Le plus utilisé est l'AIBN qui permet de créer des radicaux avec un temps de vie de l'ordre de 2-3 heures. Il peut donc être nécessaire de réintroduire de l'initiateur au cours de la réaction. On préfère utiliser de l'AIBN plutôt qu'un peroxyde car le radical formé est assez stable, il ne pourra réagir que sur  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  et pas sur notre composé. Les peroxydes étant beaucoup plus réactif, ils pourraient venir cliver des liaisons C-H de notre substrat ce qui multiplierait le nombre d'espèce réactive : la réaction serait difficilement contrôlable.

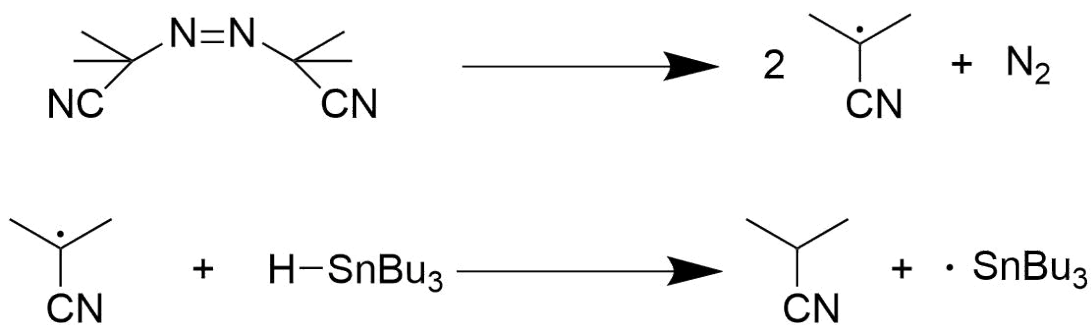


FIGURE 8 – Étape d'amorce

### 2.1.2 Propagation

Si on utilise uniquement l'AIBN, la réaction ne se fait pas : on a besoin d'un agent propagateur. Un des propagateurs les plus utilisés est  $\text{Bu}_3\text{Sn-H}$ , la liaison  $\text{Sn-H}$  étant bien plus faible qu'une liaison  $\text{C-H}$ , il va pouvoir facilement être régénéré durant la réaction.

L'étape de propagation est constituée de 3 étapes :

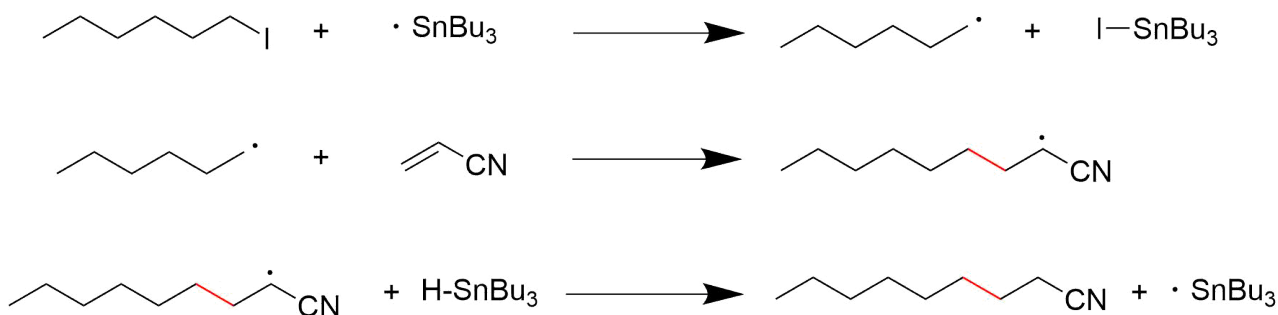


FIGURE 9 – Étape de propagation

### 2.1.3 Terminaison

Dans cette étape, les radicaux présents dans le milieu réagissent avec le solvant ou un autre radical. Notre produit étant formé dans l'étape de propagation, ce n'est pas l'étape la plus intéressante.

## 2.2 Avantages et inconvénients

Ainsi, les radicaux permettent de réaliser facilement des réactions en chaîne, ce qui permet de les envisager afin de synthétiser des polymères, ce que nous verrons dans une prochaine leçon et que vous pourrez réaliser en TP.

En revanche ces réactions sont difficilement contrôlables car on a différentes espèces radicalaires dans le milieu qui peuvent faire des réactions parasites comme :

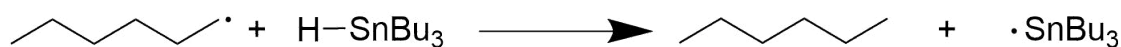


FIGURE 10 – Réaction parasite

Ces contraintes nécessitent des conditions de réactions particulières :

- Afin d'éviter la réduction du composé iodé, on doit introduire l'alcène en large excès

— On doit ajouter  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  lentement

C'est pour cela que les réactions intramoléculaires sont plus facile à mettre en oeuvre car la proximité des sites réactifs favorise la réaction voulue.

### 3 Contrôler la réactivité : réduction de Birch

#### 3.1 Bilan de la réaction

Certaines réactions radicalaires ne peuvent pas être décrite par un mécanisme en chaîne, c'est notamment le cas de la réduction de Birch, qui permet de casser l'aromaticité de cycle benzénique sans forcément avoir besoin de pression importante.

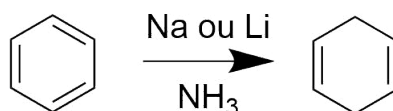


FIGURE 11 – Réaction de Birch

Cette fois-ci, on va former des radicaux en oxydant le cycle aromatique, on a pas besoin d'utiliser d'initiateur ni de propagateur : on limite le nombre d'espèce dans notre milieu ce qui va permettre d'avoir un meilleur contrôle de la réaction.

#### 3.2 Contrôle de la régiosélectivité

Comme pour les réactions de substitution électrophile aromatique, on a une problématique de régiosélectivité quand on a des substituant sur le cycle. Comme pour ces réactions, on va déterminer sur quel site s'additionne l'électron, pour déterminer la ou se place les 2 doubles liaison par rapport au substituant.

##### 3.2.1 Avec un groupement donneur

L'électron fournit par le sodium étant nucléophile, le cycle aromatique va réagir en tant qu'électrophile : le site d'attaque de l'électron sera donc déterminé par la BV du composé aromatique. On peut réaliser un calcul Hückel simple grâce au logiciel Hückel pour déterminer la symétrie de cette BV :

Ainsi, l'électron va attaquer une des 4 positions de la BV, qui conduiront toute au même produit. On peut proposer le mécanisme :

##### 3.2.2 Avec un groupement attracteur

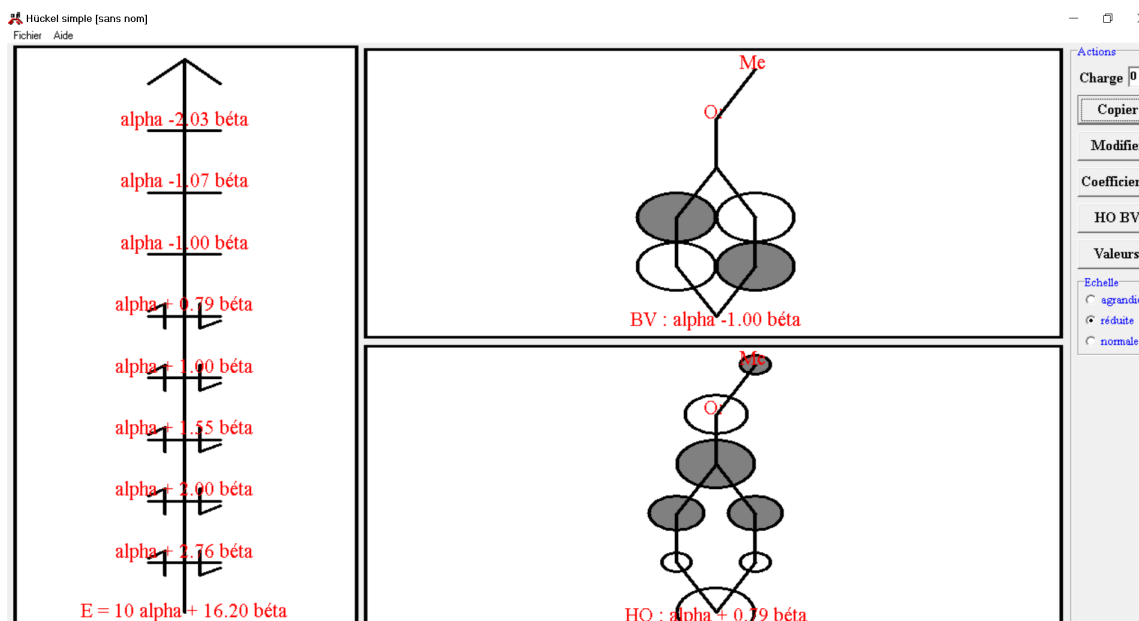


FIGURE 12 – Coefficients des orbitales frontière du composé aromatique.

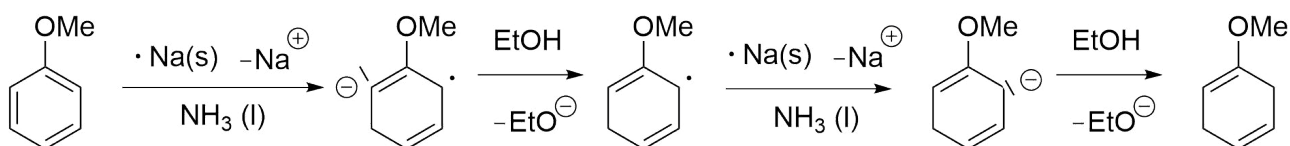


FIGURE 13 – Mécanisme de la réaction de Birch avec un substituant donneur

## Remarques/Questions

- Vous dites que c'est une notion secondaire. Pouvez vous détailler ces propos ? Besoin des orbitales, c'est un outil parmi d'autres donc les autres sont prioritaires, prépondérant en chimie des polymères qui du coup peut être vu plus tard
- Prérequis : OF, LUMO, HOMO ? Est-ce approprié ? Tu en as bien parlé : SOMO
- Théorie HSAB : pas reparlé dans la leçon ? Je connais assez mal HSAB appliqué aux radicaux ? Radicaux neutres : plutôt mou car absence de charge : réactivité orbitalaire.
- TD sur la réactivité. Exemples de grandes réactions ? Réaction de déshalogénéation, autres réactions : couplage de McMurry : couplage pinacolique. Surtout en spectro de masse
- Polymérisation du styrène : un TP autour de ça. Tu aurais des idées ? Indices de polymérisation moyen
- Qu'est-ce qu'on pourrait vraiment caractériser sur la chimie des radicaux ? Utilisation de micelles pour aider à régler la taille des polymères. EA avec des températures différentes, exp de calorimétrie
- Du point de vue de la cinétique ? ECD pour la formation du radical et AEQS sur les radicaux : une fois formé ils réagissent très rapidement.
- Stabilité des radicaux ? Le radical tri-phénylé très stable : trityle
- Autres radicaux très stables : les nitroxy en RMN du solide (RNO point). Le PLUS classique ? TEMPO : cycle pyridinium avec des méthyl en alpha
- Par RMN on pourrait caractériser des radicaux ? RPE et explication de ce que c'est

- parce que Gabriel c'est le plus fort et le plus beau
- MeO point vraiment utilisé? Non mais juste facilement modélisable
  - AIBN ok t'en connaît d'autres couramment utilisés? Les radicaux halogène? Le NBS N-bromosuccinimide (??? pas sur du nom aha)
  - D'autres bastractions te viennent en tête? Abstraction d'halogènes. Oui mais je pensais à d'autre? Carbone-Soufre? Pk pas mais encore un autre? Abstraction d'hydrogène : source de terminaison très classique utilisé dans beaucoup de mécanisme d'amorçage.
  - Tu parlais d'espèces radicalaires classiques : halogène, peroxyde.... Tu connais une autre espèce très connue en biologie? Formation de ponts disulfure
  - Critère électronique pour stabiliser les radicaux? Non juste par substitution
  - Qu'est-ce qui explique cet ordre d'énergie de dissociation? Liaison CH plus faible dans l'isopropyle que dans le méthyle. A voir avec la stabilité relative des produits de départ et des produits finaux? De la décompression stérique peut être
  - **THE probleme** : Application en chimie orga t'as pas forcément dit que c'était propre aux réactions en chaîne. J'ai eu l'impression que t'allais aborder la réactivité des radicaux comme quoi c'était majoritairement de la réaction en chaîne alors que non. La manière dont c'était présenté donnait l'impression que les radicaux réagissaient tout le temps en chaîne ce qui n'est pas le cas et encore moins vu qu'on étudie Birch juste après
  - T'as pas écrit la terminaison
  - Tu parles de problème de contrôle sur la réactivité des radicaux, en effet mais y'a une autre grosse limite pour la réaction radicalaire. Je parle de choses qui peuvent faire qu'une réaction radicalaire ne vas pas aboutir. Le solvant, le dioxygène peut réagir car il est diradical et on risque de former des peroxydes qui sont fortement explosifs
  - Raisonement intéressant sur la réaction de Birch avec l'outil numérique; très adapté : parfait, très bien
  - Stabilisation des carbocations par substitution car on a un côté donneur des méthyles mais du coup ça déstabilise les carbanions. Les radicaux se rapprochent plus du coup des carbocations (méthyle anionique plus stable que tertbutyle anionique)

## Remarques

Bonne leçon, bon exemples, bonnes réactions choisies de prendre une réaction en chaîne qui n'est pas une réaction de polymérisation : très bonne idée, bien de parler de Birch, léger problème sur le plan je trouve qui laisse penser que les radicaux réagissent obligatoirement par des mécanismes en chaîne

Peut être parler du côté analytique des radicaux mais sinon topitop