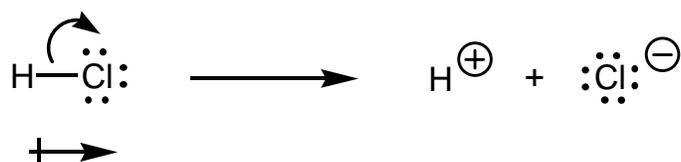


III- RÉACTIONS RADICALAIRES

3.1. INTRODUCTION

Dans les réactions que vous avez étudié jusqu'à maintenant, les bris de liaisons se produisent toujours de façon **hétérolytique**, ce qui donne lieu à la formation d'**espèces ioniques**.

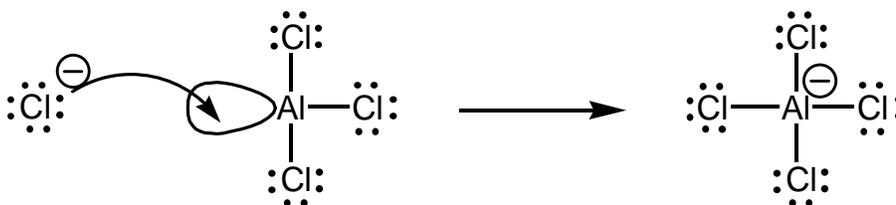
Bris hétérolytique d'un lien:



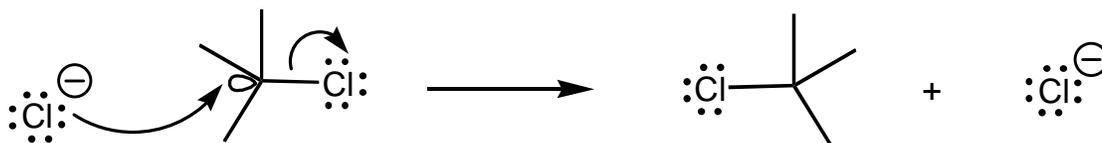
Notez l'emploi d'une **flèche à double pointe** indiquant le **déplacement des deux électrons** du lien brisé.

De telles **espèces ioniques** sont impliquées dans les réactions entre **acides et bases**, ainsi que celles entre **nucléophiles et électrophiles**.

Réaction acide-base:



Réaction nucléophile-électrophile:

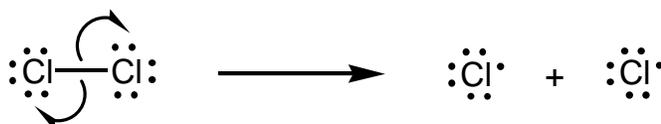


Notez à nouveau l'emploi de **flèches à double pointe** indiquant le **déplacement de deux électrons** lors des réactions.

3.1. INTRODUCTION (suite)

Cependant, dans certains cas (par exemple, les espèces comportant un lien faible), le bris d'une liaison peut se produire de façon **homolytique** *i.e.* les atomes impliqués dans le lien quittent chacun avec un électron. Un tel bris mène à la formation de **radicaux** (historiquement "radicaux libres").

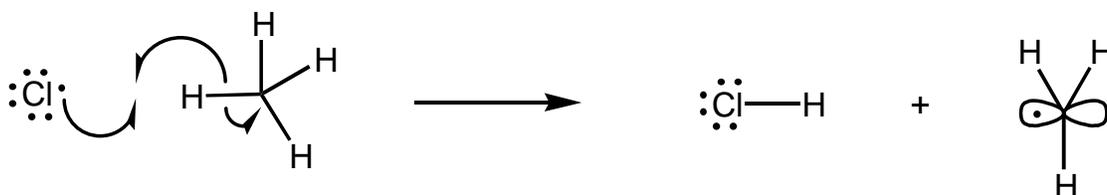
Bris homolytique d'un lien:



Notez ici l'emploi de **flèches à pointe simple** indiquant chacune le **déplacement d'un des deux électrons** impliqués dans la liaison.

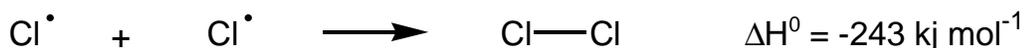
Ces radicaux sont des espèces hautement réactives qui peuvent réagir avec d'autres espèces radicalaires ou non-radicalaires.

Exemple d'une réaction radicalaire: L'arrachement d'hydrogène



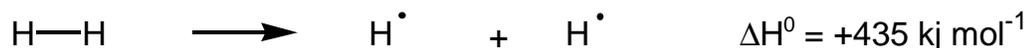
3.2. ÉNERGIE DE DISSOCIATION HOMOLYTIQUE D'UN LIEN

De l'énergie est relâchée lorsque deux radicaux se combinent pour former un lien covalent. Une telle réaction est **exothermique**.



3.2. ÉNERGIE DE DISSOCIATION HOMOLYTIQUE D'UN LIEN (suite)

À l'inverse, pour **briser un lien covalent**, il faut plutôt fournir de l'énergie puisque le processus est **endothermique**. L'énergie requise pour briser un lien de façon homolytique est égale à celle relâchée lorsque le même lien est formé, mais de signe inverse.



Les **énergies de dissociation homolytique** de plusieurs types de liens ont été mesurées expérimentalement et sont symbolisées par DH° .

Tableau 3.1: Énergies de dissociation homolytique de liens simples à 25° C.

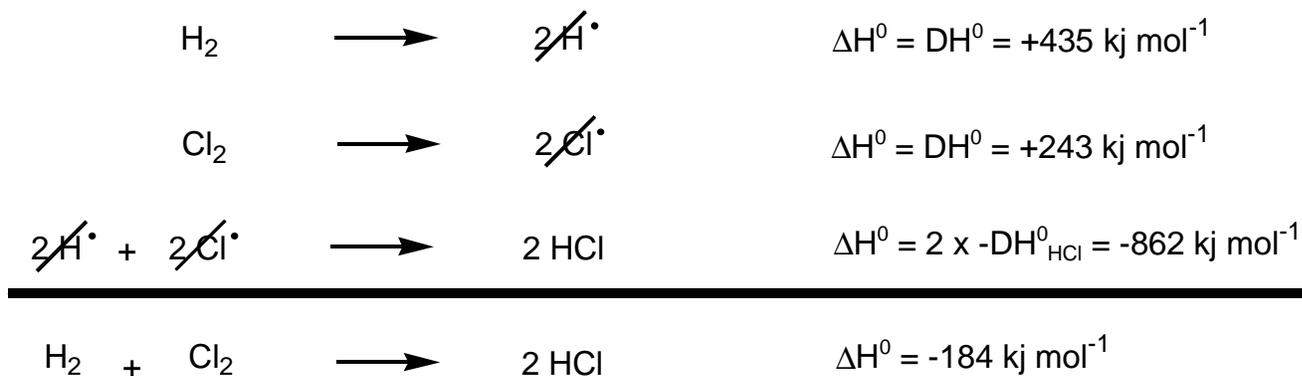
Lien brisé	DH° (kJ mol ⁻¹)	Lien brisé	DH° (kJ mol ⁻¹)	Lien brisé	DH° (kJ mol ⁻¹)
H-H	435	Et-OMe	335	CH ₂ CHCH ₂ -H	356
D-D	444	<i>n</i> -Pr-H	410	CH ₂ CH-H	452
F-F	159	<i>n</i> -Pr-F	444	C ₆ H ₅ -H	460
Cl-Cl	243	<i>n</i> -Pr-Cl	341	HCC-H	523
Br-Br	192	<i>n</i> -Pr-Br	289	Me-Me	368
I-I	151	<i>n</i> -Pr-I	224	Et-Me	356
H-F	569	<i>n</i> -Pr-OH	383	<i>n</i> -Pr-Me	356
H-Cl	431	<i>n</i> -Pr-OMe	335	Et-Et	343
H-Br	366	<i>i</i> -Pr-H	395	<i>i</i> -Pr-Me	351
H-I	297	<i>i</i> -Pr-F	439	<i>t</i> -Bu-Me	335
Me-H	435	<i>i</i> -Pr-Cl	339	HO-H	498
Me-F	452	<i>i</i> -Pr-Br	285	HOO-H	377
Me-Cl	349	<i>i</i> -Pr-I	222	HO-OH	213
Me-Br	293	<i>i</i> -Pr-OH	385	<i>t</i> -BuO-O <i>t</i> -Bu	157
Me-I	234	<i>i</i> -Pr-OCH ₃	337	PhCOO-OOCPh	139
Me-OH	393	<i>i</i> -Bu-H	410	EtO-OMe	184
Me-OMe	335	<i>t</i> -Bu-H	381	EtO-H	431
Et-H	410	<i>t</i> -Bu-Cl	328	MeCO-H	364
Et-F	444	<i>t</i> -Bu-Br	264	C ₆ H ₅ -H	460
Et-Cl	341	<i>t</i> -Bu-I	207	HCC-H	523
Et-Br	289	<i>t</i> -Bu-OH	379	C ₆ H ₅ -H	460
Et-I	224	<i>t</i> -Bu-OMe	326	HCC-H	523
Et-OH	383	PhCH ₂ -H	356	C ₆ H ₅ -H	460

3.2. ÉNERGIE DE DISSOCIATION HOMOLYTIQUE D'UN LIEN (suite)

CHALEURS DE FORMATION

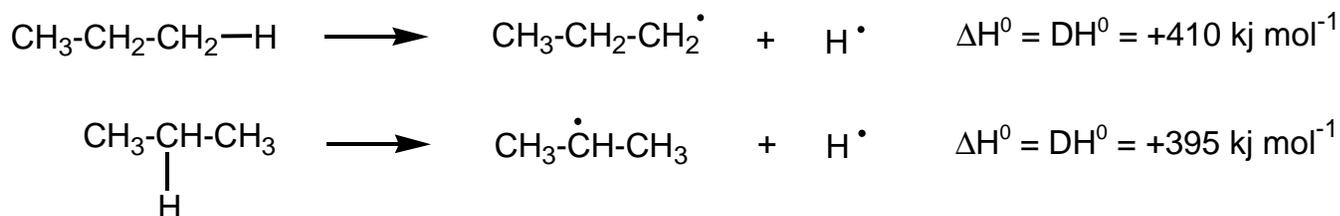
À l'aide des valeurs des DH^0 , il est possible de calculer le **changement d'enthalpie** (ΔH^0) suite à une réaction.

Exemple:



STABILITÉ RELATIVE DES RADICAUX ALKYLES

Les valeurs des DH^0 nous permettent aussi d'estimer la stabilité relatives des radicaux. Par exemple, les valeurs de DH^0 ne sont pas les mêmes selon que l'on brise un lien C-H primaire ou secondaire du *n*-propane.



Un radical secondaire est donc plus stable qu'un radical primaire avec une différence de l'ordre de 15 kJ mol^{-1} . De même, un radical tertiaire est plus stable qu'un radical primaire par environ 29 kJ mol^{-1} . Conséquemment, l'**ordre de stabilité des radicaux** alkyles est le suivant:

TERTIAIRE > SECONDAIRE > PRIMAIRE > MÉTHYLE

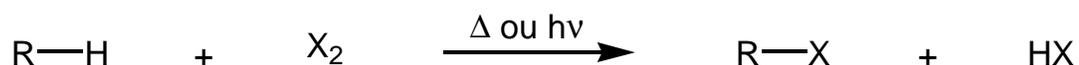
Les radicaux sont des espèces pauvres en électrons, tout comme les carbocations. Tout comme pour les carbocations, le léger pouvoir électrodonneur des groupes alkyles stabilise les radicaux substitués.

3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES

Les alcanes, tels le méthane, peuvent être halogénés par traitement avec les halogènes (F_2 , Cl_2 , Br_2 , mais pas I_2) sous l'action de la chaleur ou la lumière. Cette réaction mène à la formation d'un mélange plus ou moins complexe de produits mono- et polyhalogénés selon la quantité et la nature de l'halogène utilisé, ainsi que la nature de l'alcane.



Lorsque certaines conditions que nous verrons en plus amples détails sont réunies, il est possible d'obtenir un rendement acceptable de produit monohalogéné. Dans ce cas, l'équation générale pour la réaction d'**halogénéation** est la suivante:



MÉCANISME DE LA RÉACTION D'HALOGÉNATION

Le mécanisme de cette réaction est différent de ce que vous avez vu jusqu'à maintenant. En effet, il s'agit d'une **réaction en chaîne impliquant des intermédiaires radicalaires**. Ce mécanisme apparaît à la page suivante.

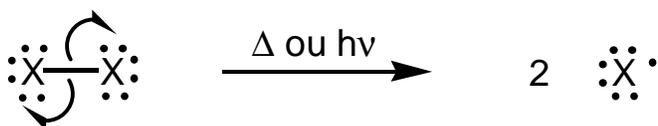
Notez que ce mécanisme est en accord avec les observations expérimentales suivantes:

- 1- La réaction est amorcée par la chaleur ou la lumière.
- 2- L'activation par la lumière est très efficace ($\Phi > 1$).

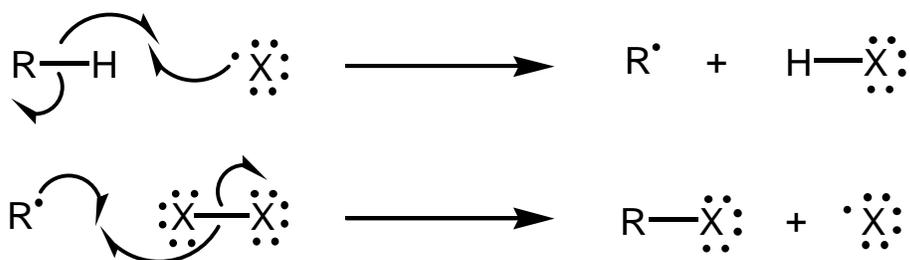
3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

MÉCANISME DE LA RÉACTION D'HALOGÉNATION (suite)

Étape d'amorçage:

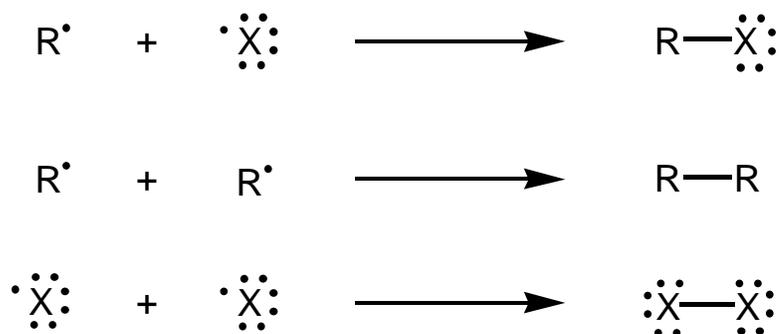


Étapes de propagation:



Étapes de terminaison:

Toutes réactions de couplage entre deux radicaux *i.e.*



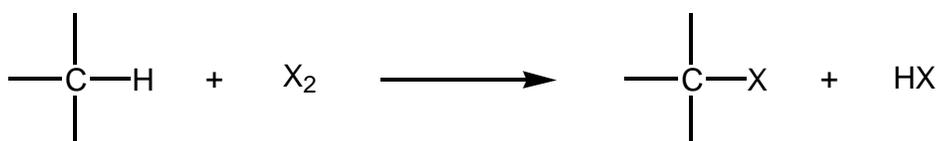
3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA RÉACTION D'HALOGÉNATION

L'énergie libre (ΔG^0) d'une réaction comporte un terme **enthalpique** et un **entropique**.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

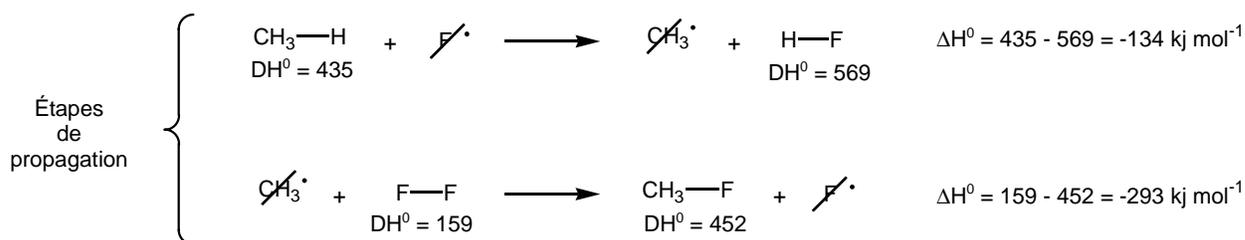
Dans la pratique, pour la réaction d'halogénéation, le terme entropique est négligeable puisque le système ne perd pas de degré de liberté.



Modes:	Degrés de liberté avant:	Degrés de liberté après:
Translationnel	2 espèces	2 espèces
Rotationnel	2 espèces	2 espèces
Vibrationnel	tétraédrique + diatomique	tétraédrique + diatomique

Ainsi, il est possible d'estimer l'énergie libre (ΔG^0) des réactions d'halogénéation en calculant ΔH^0 à l'aide des valeurs de DH^0 des différentes étapes de propagation.

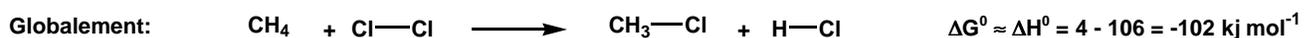
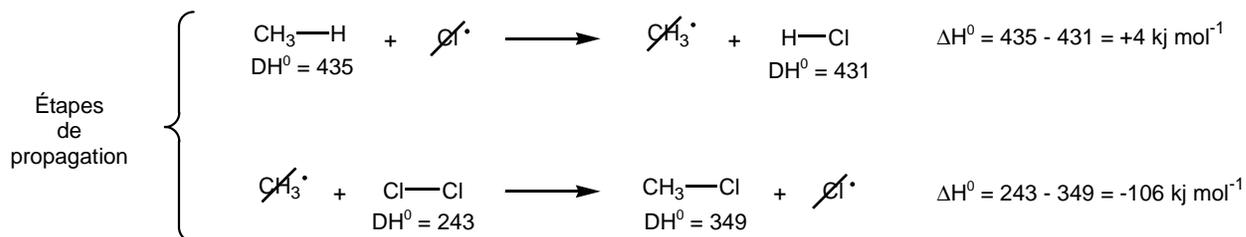
Exemple: Fluoration du méthane:



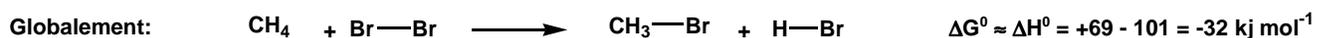
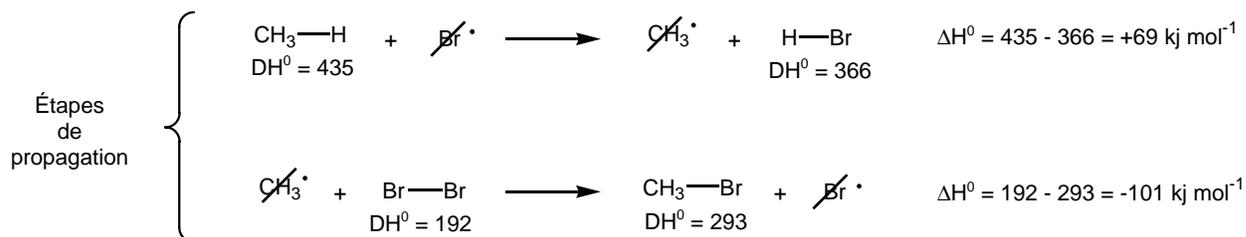
3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGENÈS (suite)

ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA RÉACTION D'HALOGÉNATION (suite)

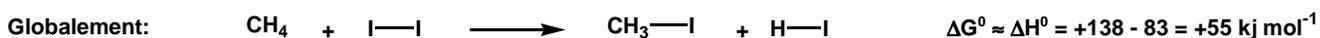
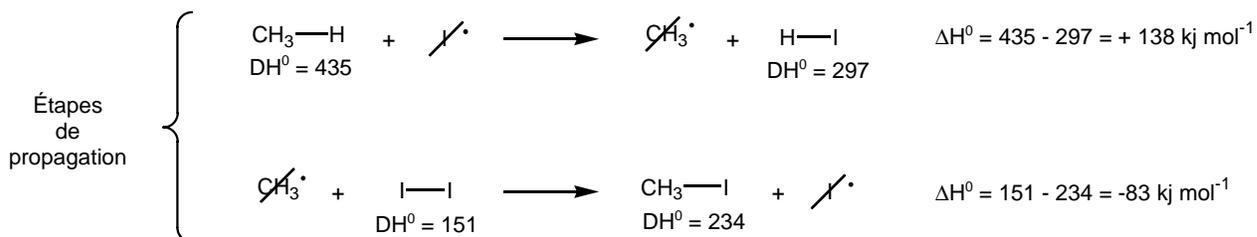
Exemple: Chloration du méthane:



Exemple: Bromation du méthane:



Exemple: Iodation du méthane:



3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

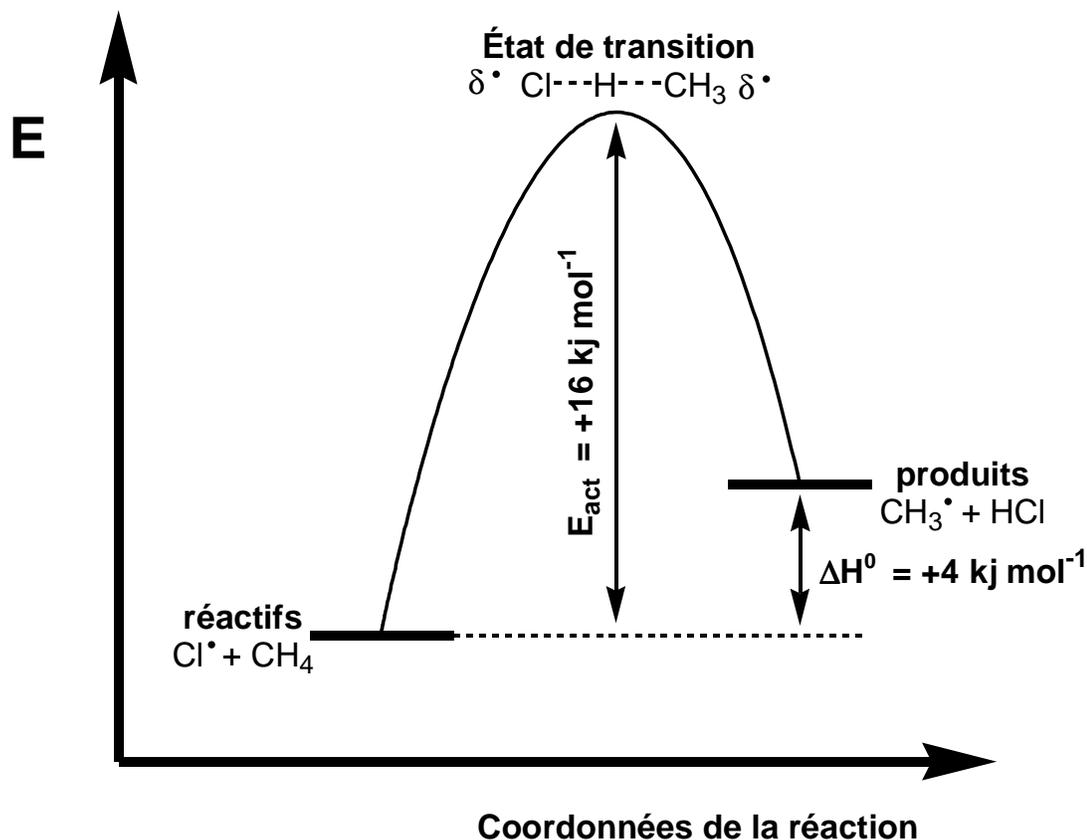
ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA RÉACTION D'HALOGÉRATION (suite)

Par ces calculs, il nous est possible de conclure que les réactions de fluoration, de chloration et de bromation sont exothermiques, alors que l'iodation est endothermique.

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIONS D'HALOGÉRATION

La **vitesse d'une réaction** n'est pas déterminée par le changement d'énergie libre (ΔG^0), mais plutôt par la barrière d'énergie qui doit être franchie *i.e.* l'**énergie d'activation de la réaction** (E_{act}).

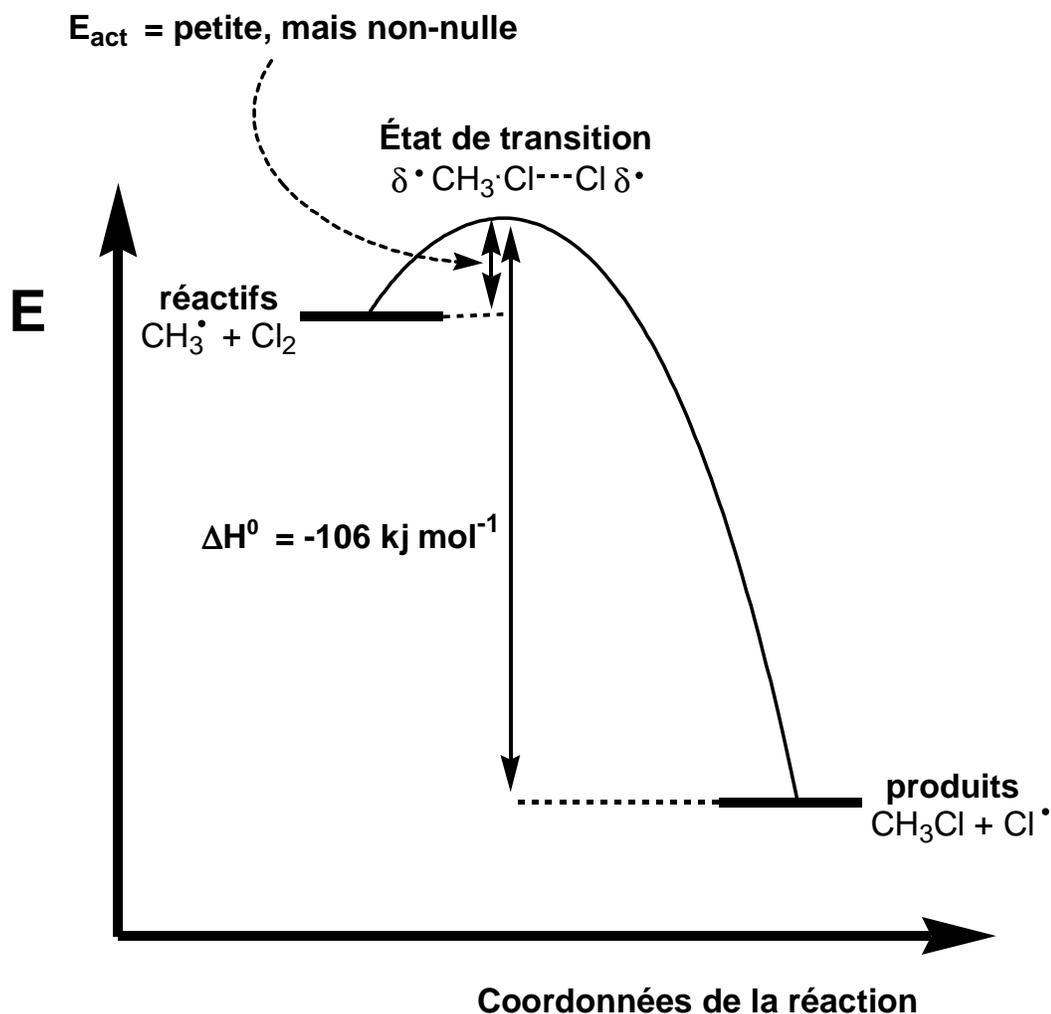
Il n'existe aucune relation directe entre E_{act} et le ΔH^0 d'une réaction donnée. Cependant, **l'énergie d'activation d'une réaction endothermique est toujours plus élevée que le ΔH^0** . Cette constatation est évidente lorsque l'on considère le diagramme d'énergie potentielle d'une réaction.



3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIONS D'HALOGÉNATION (suite)

De plus, une réaction exothermique où une ou plusieurs liaisons sont brisées aura une énergie d'activation non-nulle puisque le bris précède généralement la formation des liens.

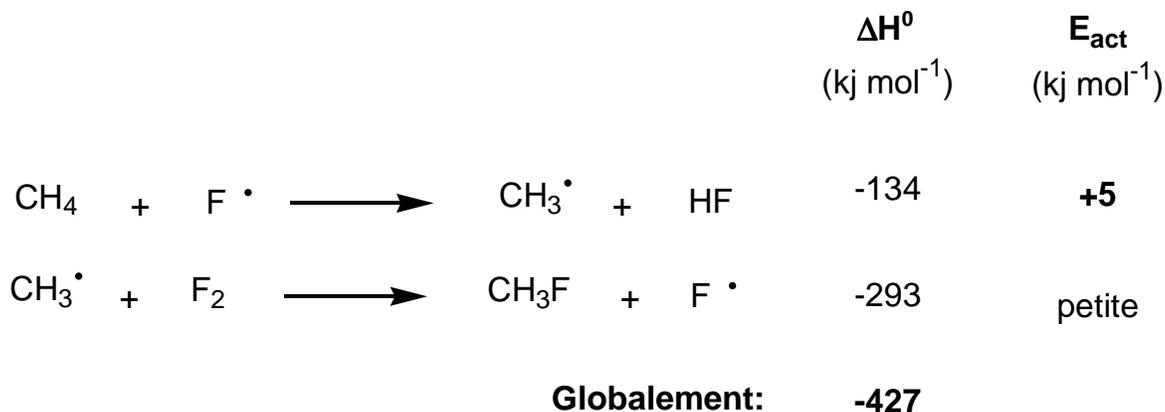


À la lumière de ce qui précède, nous verrons dans les prochaines pages les énergies d'activation des étapes de propagation des différentes réactions d'halogénéation.

3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIONS D'HALOGÉNATION (suite)

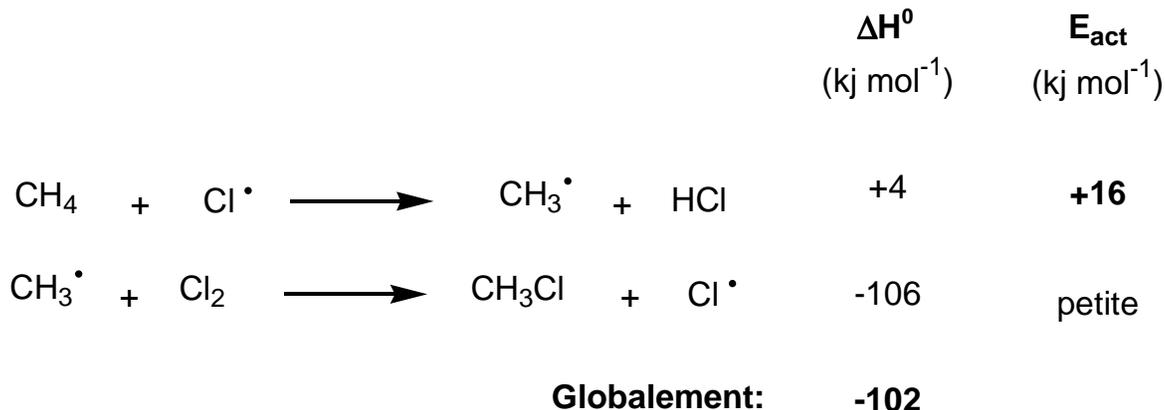
La fluoration:



Les deux étapes de propagation, cruciales dans cette réaction, possèdent des **énergies d'activation modestes**. Conséquemment, une très grande proportion des collisions entre réactants seront favorables et, ce, même à la température de la pièce.

De plus, la **réaction est très exothermique**. La chaleur pourrait s'accumuler à un rythme supérieur à sa dissipation. Dans ce cas la température du mélange réactionnel s'accroîtra et, en retour, la vitesse de la réaction aussi. La **réaction pourrait donc s'emballer**. Il faudra donc **contrôler cette réaction** qui pourrait être explosive **en diluant les réactifs** dans une matrice de gaz inerte (concentration ↓, vitesse ↓) et/ou en ajoutant de la grenaille de cuivre dans le réacteur afin de **mieux dissiper la chaleur** (température ↓, vitesse ↓).

La chloration:

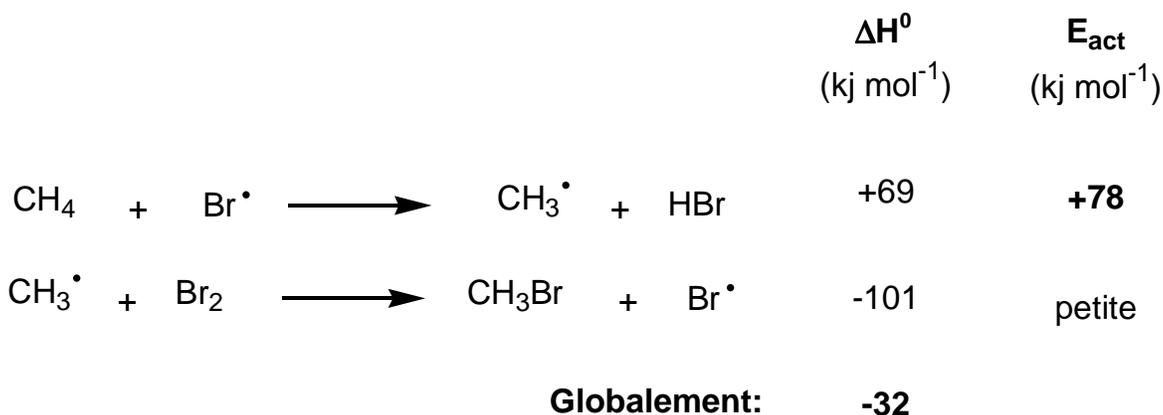


Le chlore réagit bien avec les alcanes, mais de façon moins violente que le fluor. La réaction est **moins rapide** que celle du fluor car l'**énergie d'activation** de la première étape, celle qui est déterminante cinétiquement, est **plus élevées** (16 vs 5 kj mol⁻¹). L'énergie d'activation demeure cependant modeste et, conséquemment, le chlore n'offre qu'une **faible sélectivité**. Finalement, la réaction étant **moins exothermique** ($\Delta H^0 = -102$ vs -427 kj mol⁻¹), elle a moins tendance à s'emballer.

3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

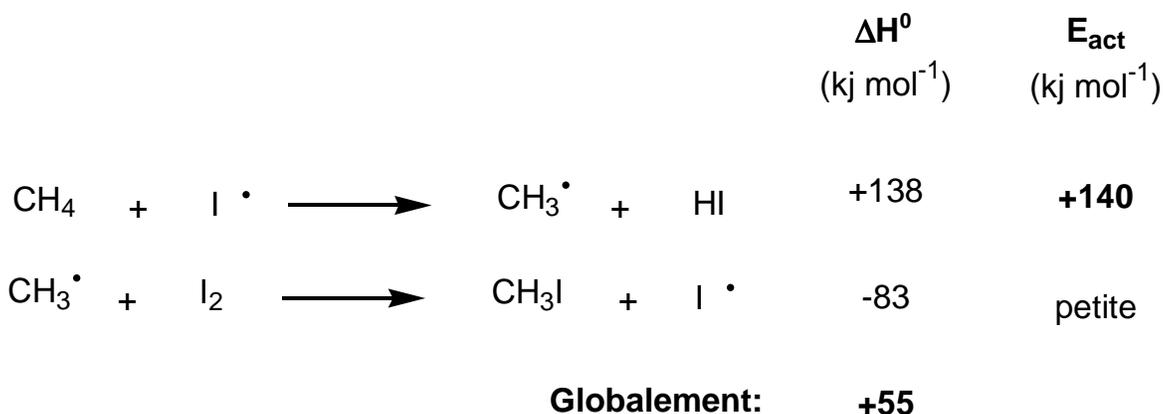
ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIONS D'HALOGÉNATION (suite)

La bromation:



Ici, l'**énergie d'activation substantielle** de l'étape d'arrachement d'hydrogène ($E_{act} = 78$ kj mol⁻¹) fera en sorte que seule une fraction des collisions entre Br^\bullet et CH_4 auront suffisamment d'énergie pour franchir la barrière énergétique requise. Conséquemment, le brome est **moins réactif** et, ce, même si la réaction est exothermique. Cette réactivité modérée confèrera au brome une **plus grande sélectivité**, ce qui est utile en synthèse organique.

L'iodation:



L'énergie d'activation pour l'arrachement d'un hydrogène par le radical iode est telle ($E_{act} = 140$ kj mol⁻¹) que seules deux collisions sur 10^{12} auront l'énergie requise à 300°C pour que cette réaction se produise. **La réaction d'iodation est donc impossible à réaliser expérimentalement.**

3.3. RÉACTIONS DES ALCANES AVEC LES HALOGÈNES (suite)

ASPECTS CINÉTIQUES DE LA RÉACTIONS D'HALOGÉNERATION (suite)

En conclusion, la **réactivité et la sélectivité des halogènes** envers les alcanes sont les suivantes:

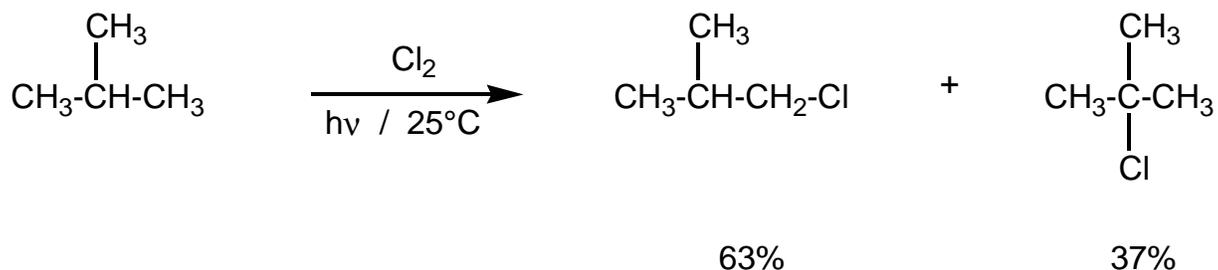
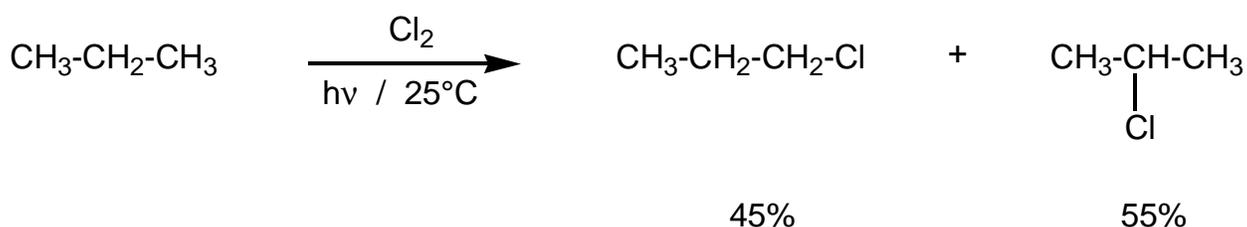
Halogène:	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
Réactivité:	←			nulle
Sélectivité:	→			-

3.4. HALOGÉNERATION DES ALCANES SUPÉRIEURS

LA CHLORATION:

La **chloration des alcanes supérieurs** donne généralement lieu à la formation d'un **mélange d'isomères monochlorés**.

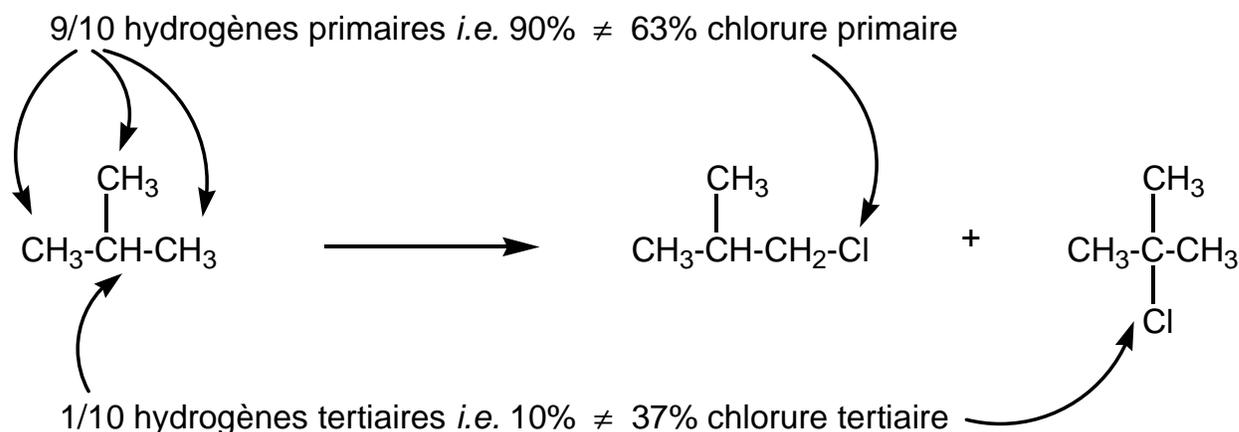
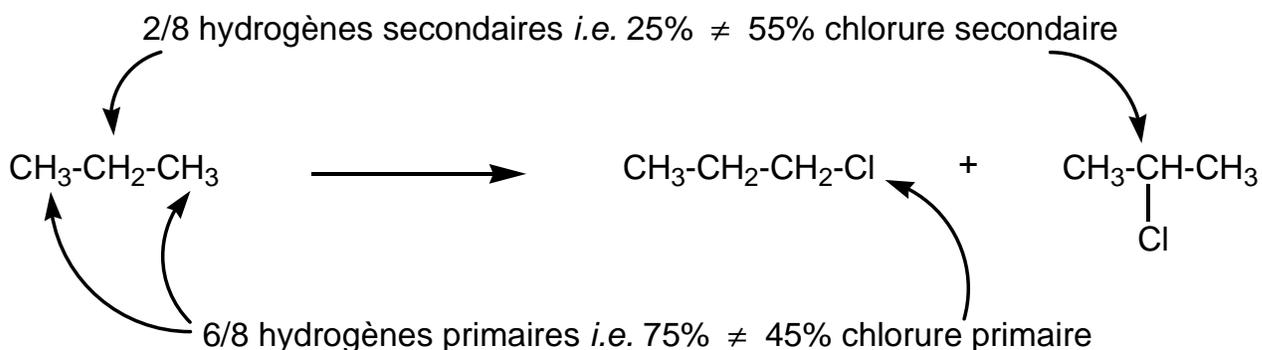
Exemples:



3.4. HALOGÉNATION DES ALCANES SUPÉRIEURS (suite)

LA CHLORATION (suite):

Les proportions des produits obtenus ne correspondent pas à ce à quoi on s'attendrait si tous les atomes d'hydrogènes avaient la même réactivité *i.e.* une distribution statistique. Bien que faible, le chlore fait donc preuve d'un peu de sélectivité.



Il apparaît que l'ordre de réactivité des différents types d'hydrogène est le suivant:

Tertiaire > Secondaire > Primaire > Méthyle

3.4. HALOGÉRATION DES ALCANES SUPÉRIEURS (suite)

LA CHLORATION (suite):

C'est l'étape d'arrachement d'hydrogène par le radical chlore qui gouverne la cinétique de cette réaction. L'abstraction d'un hydrogène tertiaire est plus rapide que celle d'un hydrogène secondaire, qui elle est plus rapide que celle d'un hydrogène primaire; l'abstraction d'un hydrogène d'un groupement méthyle étant la plus lente de toutes. Autrement dit:

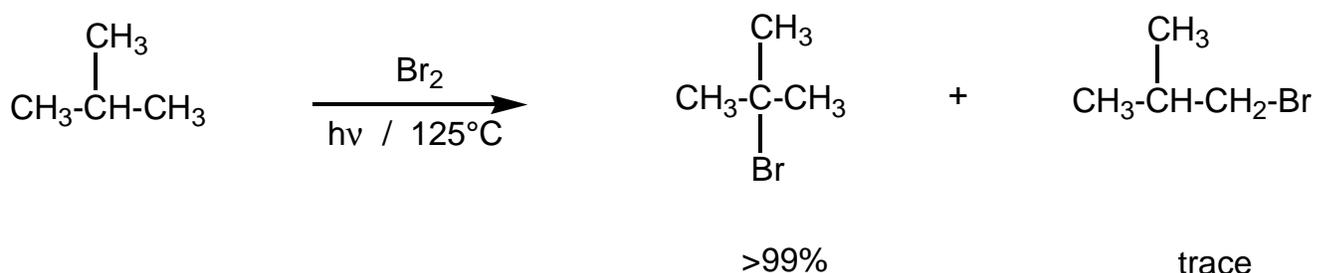
$$E_{\text{act}}(\text{H 3aire}) < E_{\text{act}}(\text{H 2aire}) < E_{\text{act}}(\text{H 1aire}) < E_{\text{act}}(\text{H méthyle})$$

Cette observation est consistante avec les valeurs de DH^0 suivantes:

Lien rompu	DH^0 (kJ mol^{-1})
$\text{CH}_3\text{—H}$	435
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—H}$	410
$(\text{CH}_3)_2\text{CH—H}$	395
$(\text{CH}_3)_3\text{C—H}$	381

LA BROMATION:

Le brome, moins réactif que le chlore, est cependant plus sélectif. La réaction se porte donc très majoritairement sur le carbone le plus substitué.



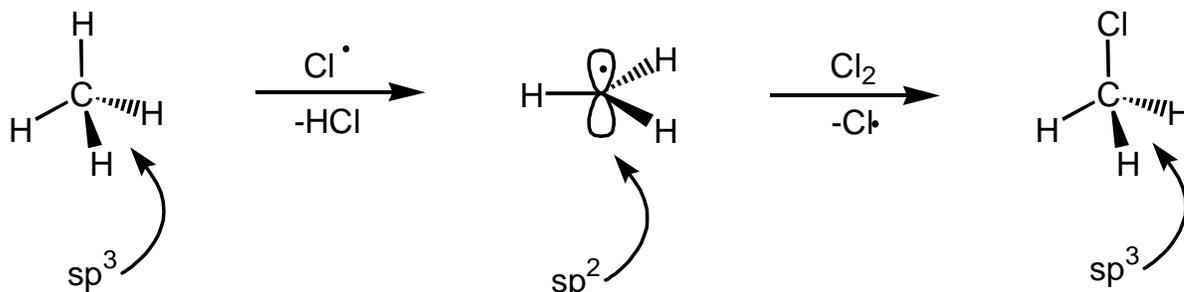
LA FLUORATION:

Le fluor est le moins sélectif de tous les halogènes; la répartition des produits est quasiment statistique.

3.5. RÉACTIONS D'HALOGÉNATION CRÉANT DES STÉRÉOCENTRES

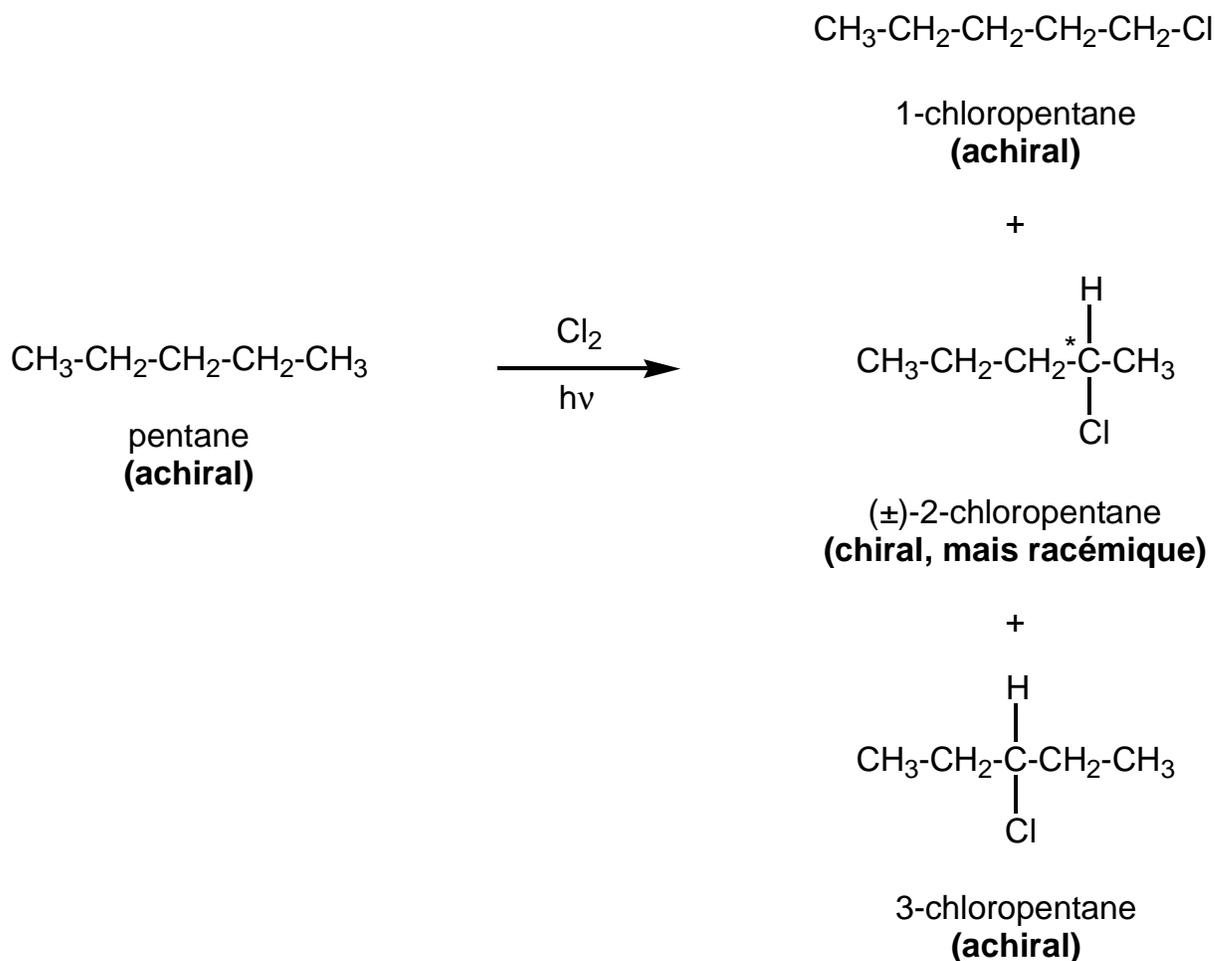
GÉOMÉTRIE DES RADICAUX ALKYLES

Il a été observé expérimentalement que les **atomes de carbone qui portent un radical** sont généralement **hybridés sp^2** , l'électron non-pairé se retrouvant dans l'orbitale p.



RÉACTION CRÉANT UN SEUL CENTRE STÉRÉOGÉNIQUE

La chloration du pentane mène à la formation de trois produits monochlorés; le 1-, le 2- et le 3-chloropentane. Deux de ces produits, soit le 1- et le 3-chloropentane sont **achiraux**. Le troisième, le 2-chloropentane, possède un **stéréocentre**; il s'agit donc d'un produit **chiral**. Les deux énantiomères sont cependant obtenus en proportion égale; ce produit chiral est donc obtenu sous forme **racémique**.

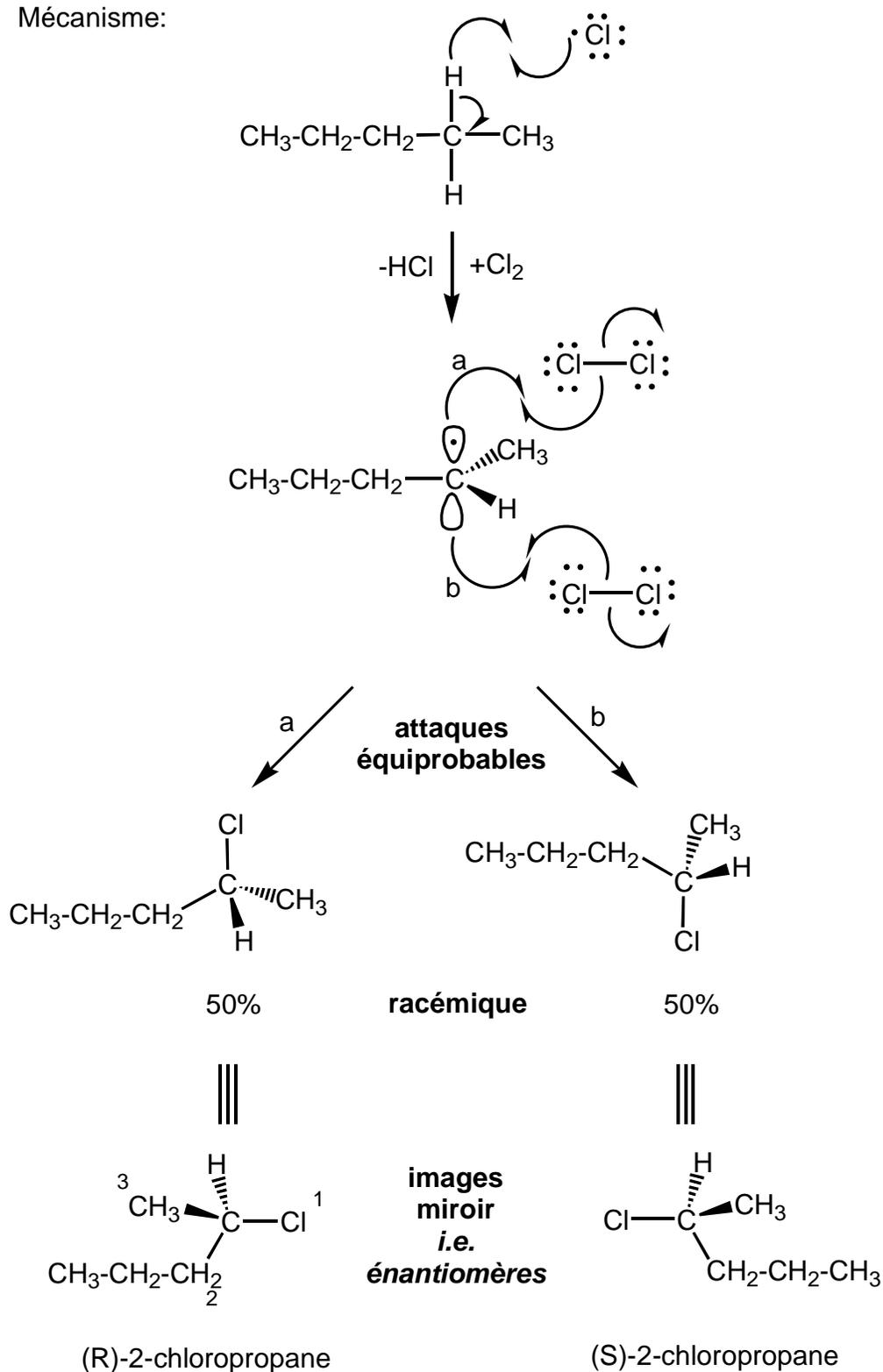


3.5. RÉACTIONS D'HALOGÉNATION CRÉANT DES STÉRÉOCENTRES

RÉACTION CRÉANT UN SEUL CENTRE STÉRÉOGÉNIQUE (suite)

Les deux énantiomères du 2-chloropentane sont obtenus en proportion égale car les **attaques du chlore par une face ou l'autre du radical prochiral sont équiprobables**.

Mécanisme:

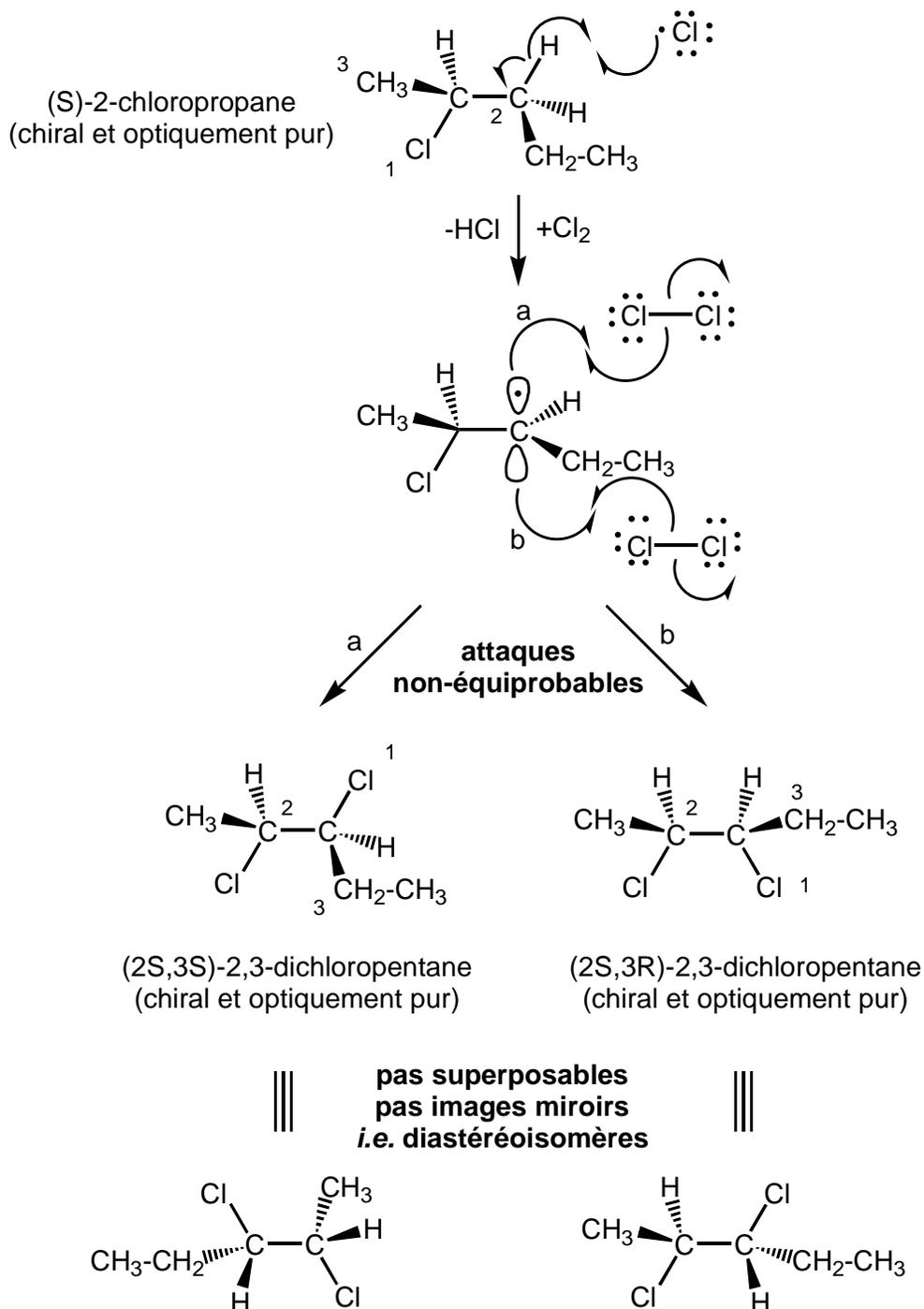


3.5. RÉACTIONS D'HALOGÉNATION CRÉANT DES STÉRÉOCENTRES

RÉACTION CRÉANT UN DEUXIÈME CENTRE STÉRÉOGÉNIQUE

La chloration au niveau du carbone-3 du (S)-2-chloropentane, un produit chiral optiquement pur, mène à la formation d'une paire de **diastéréomères**.

Mécanisme:



Bien qu'il soit difficile de déterminer laquelle est favorisée, **les attaques du chlores sur une face ou l'autre du radical ne sont pas ici équivalentes**. Les deux diastéréomères, tous deux optiquement purs, sont obtenus dans des proportions différentes.

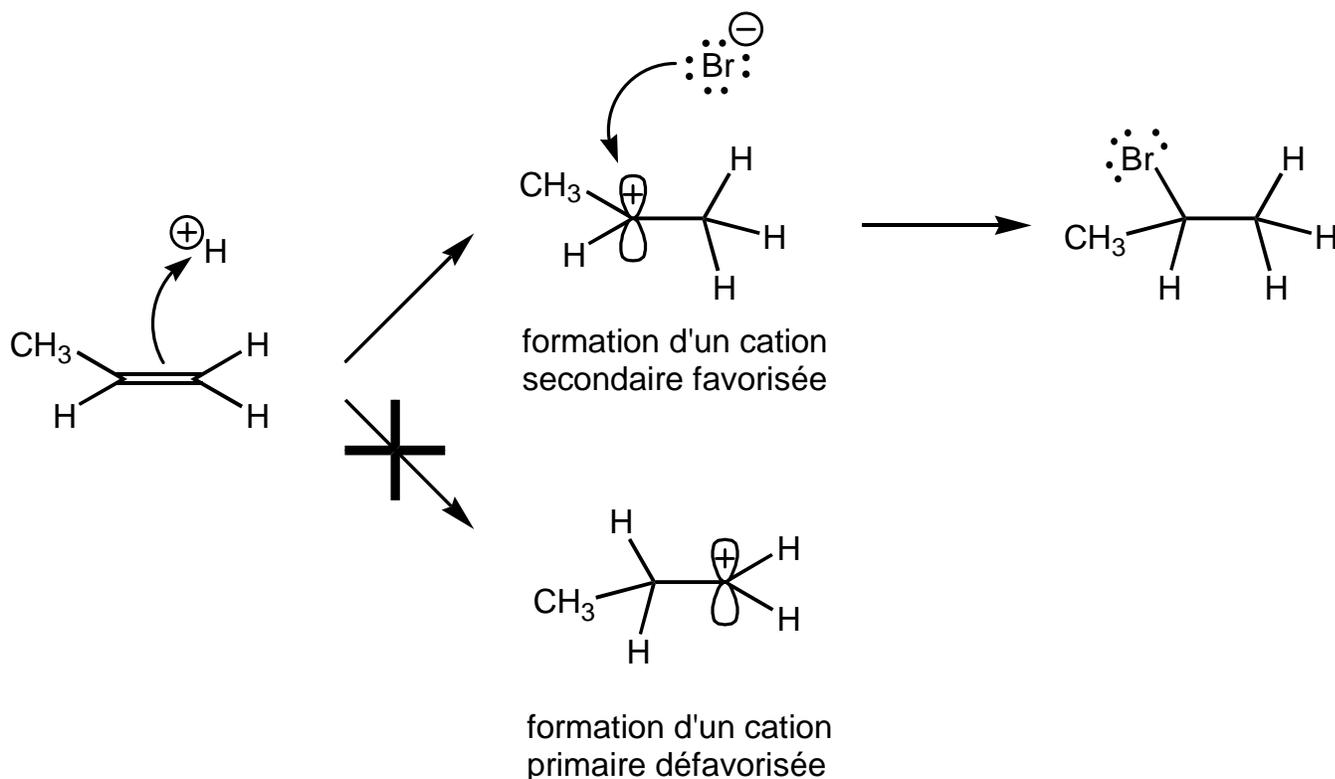
3.6. ADDITION RADICALAIRE SUR LES ALCÈNES: ADDITION ANTI-MARKOVNIKOV DU BROMURE D'HYDROGÈNE.

Vous avez vu précédemment que le bromure d'hydrogène s'additionnait normalement de façon **Markovnikov** sur les alcènes.

Exemple:

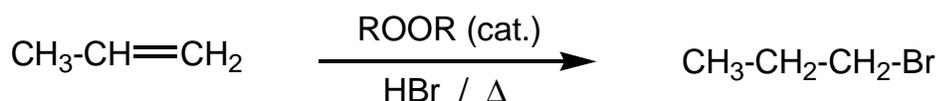


La **régiosélectivité** observée dans l'exemple précédent découle de la formation privilégiée d'un carbocation secondaire lors de la protonation initiale de l'alcène, suivit de l'attaque du nucléophile Br⁻ sur ce carbocation.



Intéressamment, si une petite quantité de peroxyde est ajouté au mélange réactionnel, c'est plutôt le produit **anti-Markovnikov** qui est formé.

Exemple:

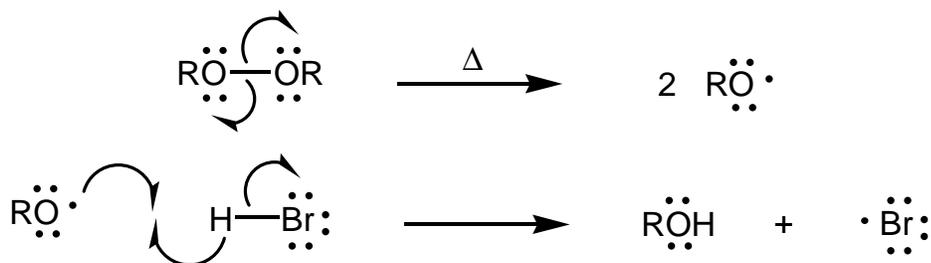


3.6. ADDITION RADICALEIRE SUR LES ALCÈNES: ADDITION ANTI-MARKOVNIKOV DU BROMURE D'HYDROGÈNE (suite).

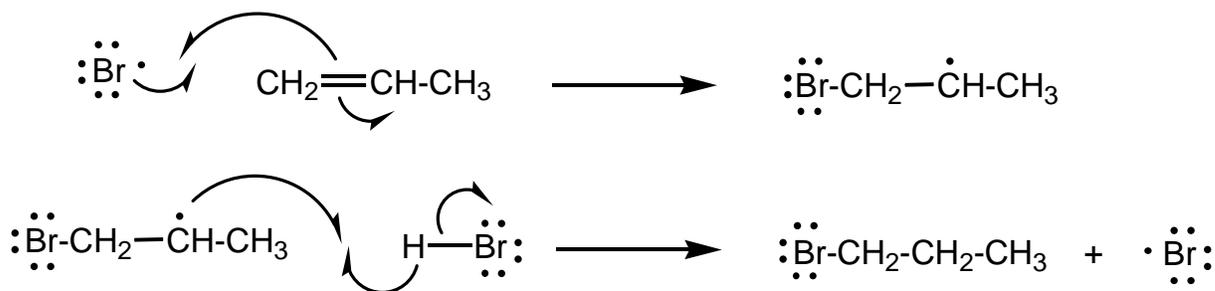
Ce phénomène est le résultat d'un **changement de mécanisme** qui passe d'ionique à **radicalaire** en présence de peroxyde qui agit comme amorceur.

Mécanisme:

Étapes d'amorçage:



Étapes de propagation:

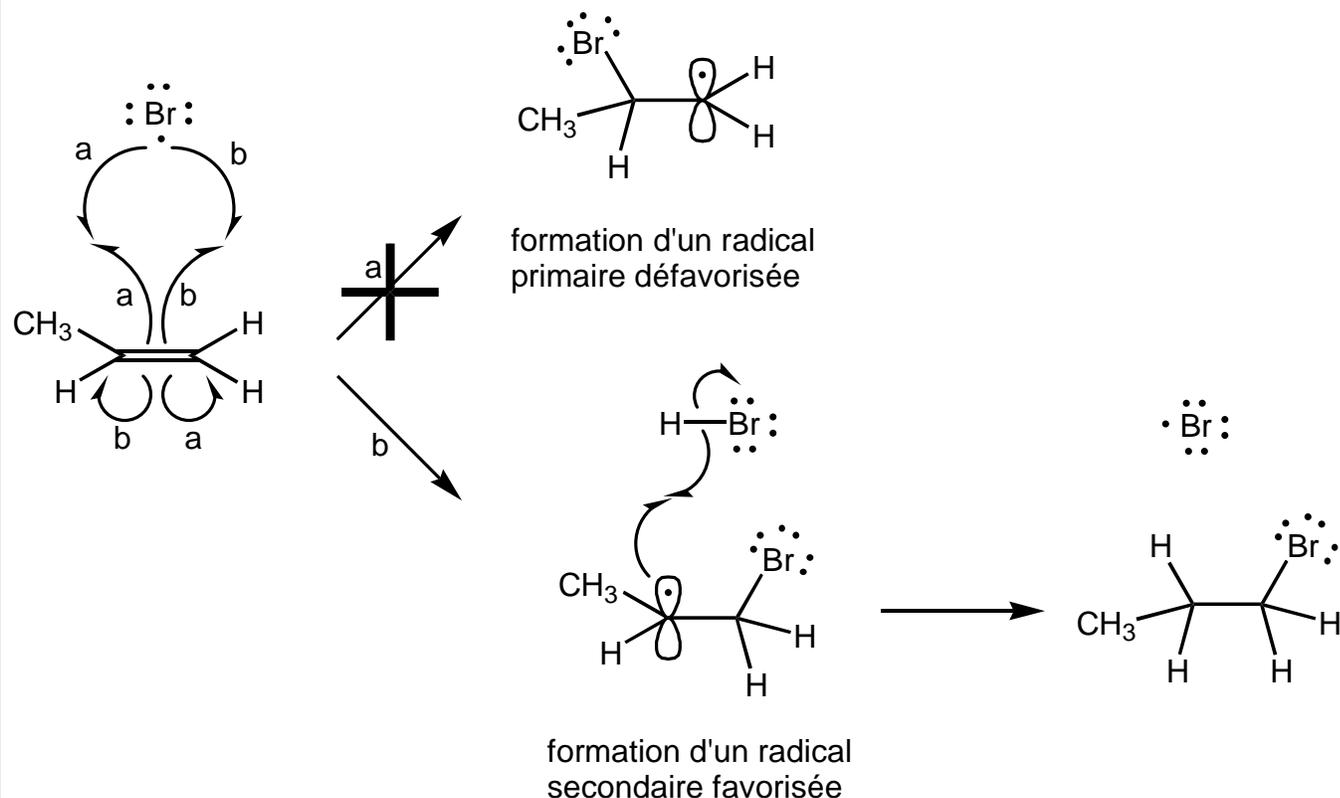


Étapes de terminaison:

Tout couplage entre deux radicaux

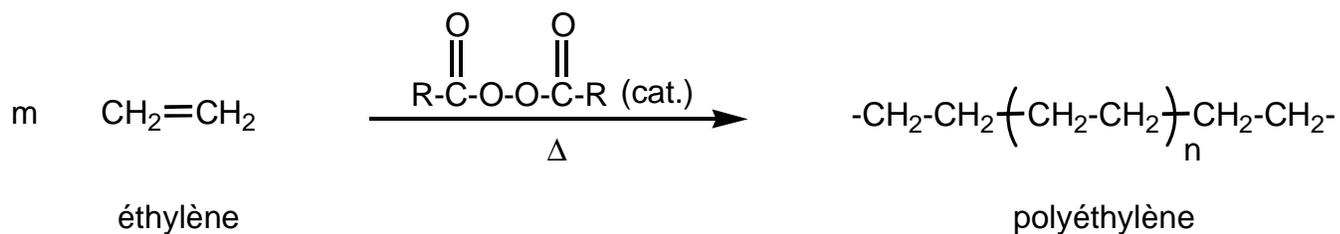
3.6. ADDITION RADICALEIRE SUR LES ALCÈNES: ADDITION ANTI-MARKOVNIKOV DU BROMURE D'HYDROGÈNE (suite).

Les facteurs expliquant la formation du produit d'addition anti-Markovnikov se retrouvent au niveau de l'étape d'addition du radical brome sur l'alcène. **Des deux attaques possibles, celle se portant sur le carbone le moins encombrée est la plus rapide. De plus, cette attaque mène à la formation du radical le plus stable** *i.e* le radical le plus substitué.



3.7. POLYMÉRISATION RADICALEIRE DES ALCÈNES

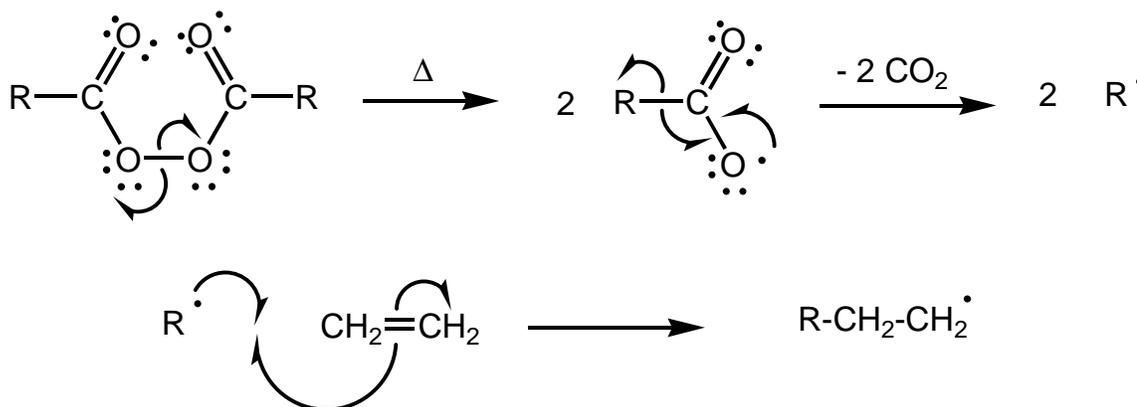
Les **polymères** sont des substances constituées de très grosses molécules, des **macromolécules**, qui sont préparées en liant bout à bout des unités répétitives, les **monomères**. Bon nombre d'alcènes, tel l'éthylène, peuvent être polymérisés en présence d'un amorceur radicalaire, tel un peroxyde de diacyle.



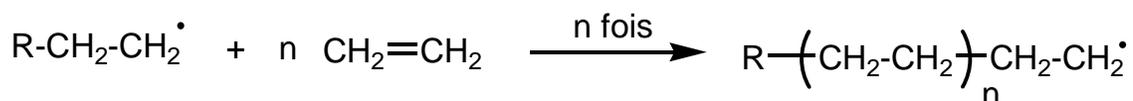
3.7. POLYMÉRISATION RADICALEIRE DES ALCÈNES (suite)

Le mécanisme de cette polymérisation est radicalaire.

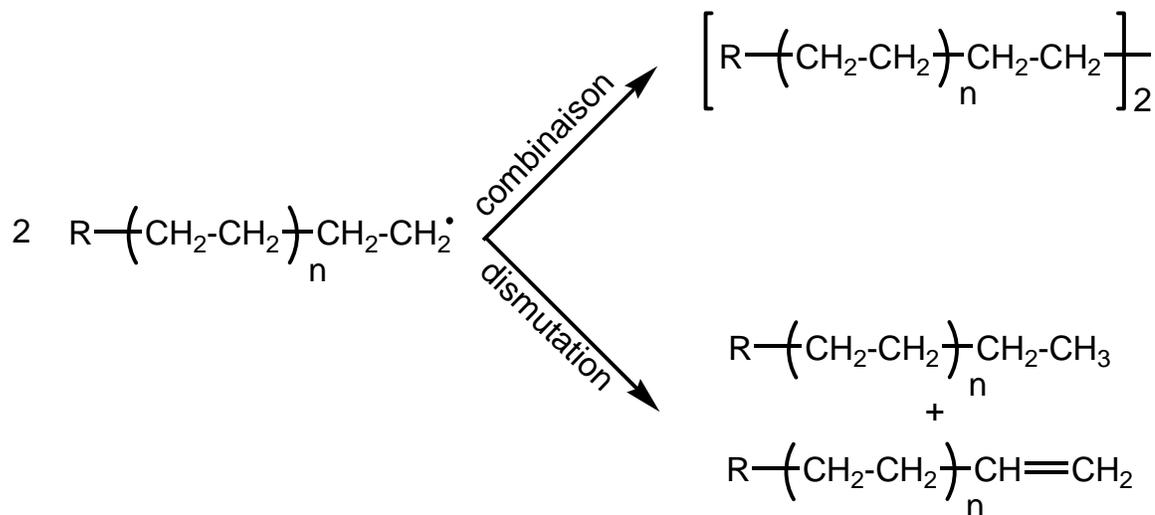
Étapes d'amorçage:



Étape de propagation:

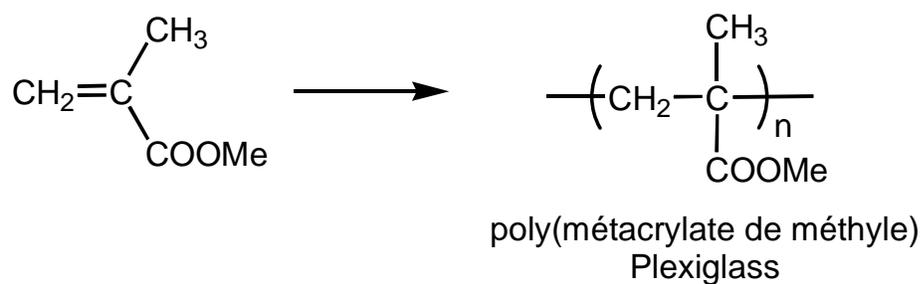
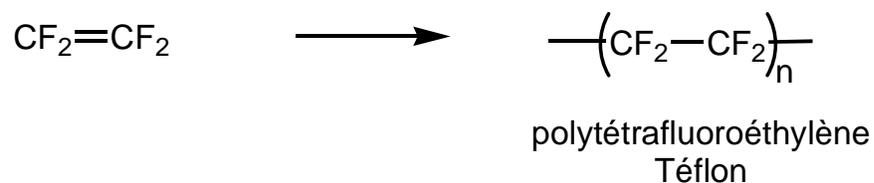
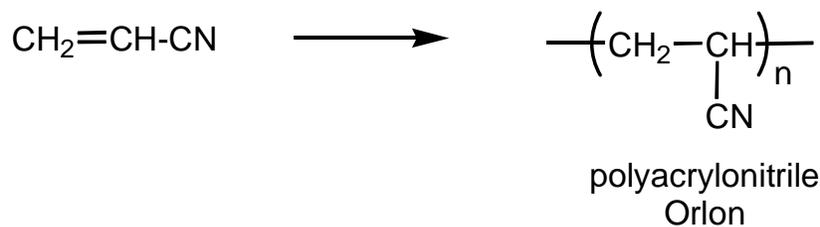
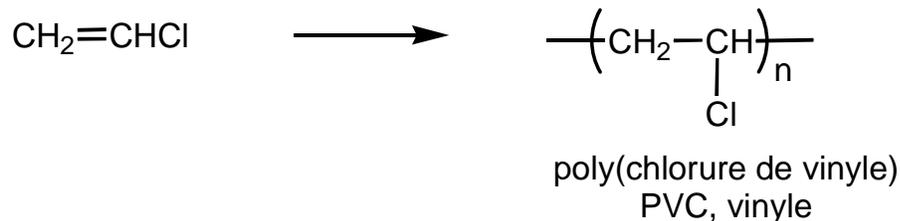
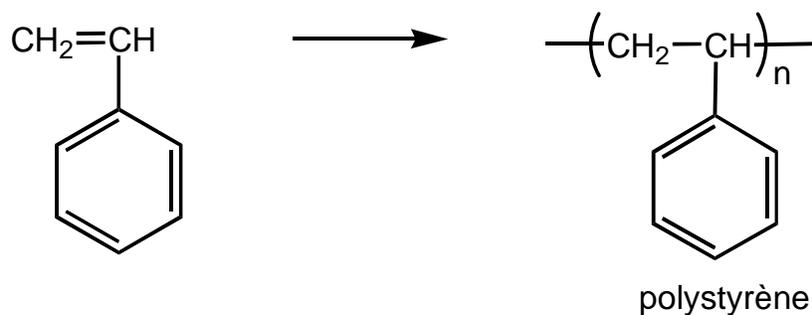


Étapes de terminaison:



3.7. POLYMÉRISATION RADICALEIRE DES ALCÈNES (suite)

D'autres alcènes peuvent être polymérisés de façon radicalaire. Quelques exemples de ce type de polymères ayant une utilité commerciale apparaissent ci-dessous:



3.8. AUTRES RÉACTIONS RADICALAIRES IMPORTANTES

L'AUTO-OXYDATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES

Les composés organiques d'origine naturelle, tels les acides gras du beurre, ou synthétique, tel l'éther diéthylique, **ont tendance à s'auto-oxyder en présence d'air**. Cette réaction, donnant lieu à la formation de peroxydes possède un mécanisme radicalaire.

Mécanisme:

Réaction d'amorçage:



Réactions de propagation:

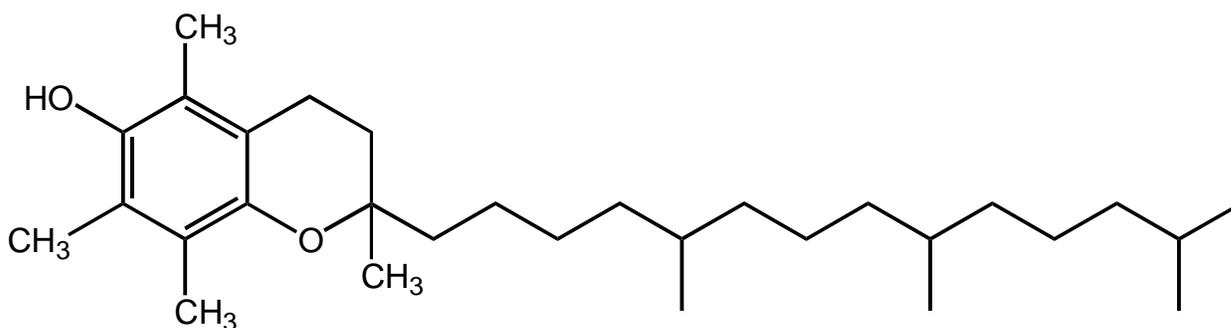


Certains composés utilisés au laboratoire, tel l'éther diéthylique, ont une forte propension à l'auto-oxydation. Ceci est problématique puisque **les peroxydes sont des molécules qui peuvent détonner lorsqu'elles sont soumises à un choc**. Il est donc important de ne pas conserver des bouteilles d'éther à moitié vides pendant trop longtemps au laboratoire!!!

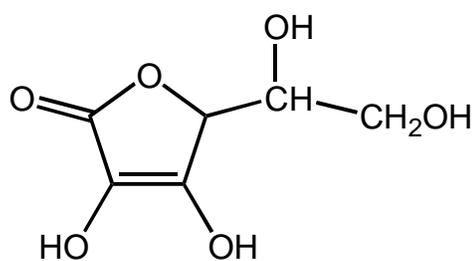
3.8. AUTRES RÉACTIONS RADICALAIRES IMPORTANTES (suite)

L'AUTO-OXYDATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES (suite)

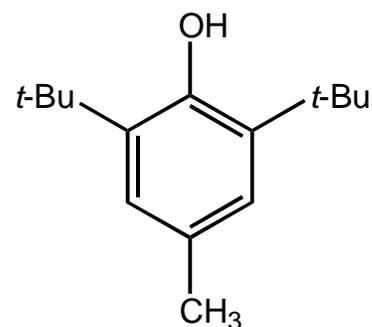
D'autre part, l'auto-oxydation des composés organiques à l'intérieur des organismes vivants est aussi liée à des phénomènes néfastes, tel le vieillissement. L'ajout à votre alimentation de molécules capables de piéger les radicaux, telles les vitamines C et E, peut prévenir les dommages aux cellules. De plus, certains pièges à radicaux, tel le BHT, peuvent être ajoutés aux aliments pour prévenir leur oxydation.



Vitamine E



Vitamine C



BHT

3.8. AUTRES RÉACTIONS RADICALAIRES IMPORTANTES (suite)

L'ÉPUISEMENT DE LA COUCHE D'OZONE

Les rayonnements UV de haute énergie sont absorbés par l'ozone qui est produit par un mécanisme radicalaire dans la stratosphère. L'absorption à haute altitude des rayons UV nocifs protège les organismes vivant à la surface de notre planète.

Réaction d'amorçage:



Réactions de propagation:



où M = particule quelconque
 hv = rayonnement ultraviolet
 Δ = chaleur

Or, les chlorofluorocarbones (CFC), tels les fréons, qui étaient utilisés jusqu'à tout récemment comme réfrigérants ou comme gaz de propulsion dans les aérosols, avaient la propriété de diffuser inchangés jusqu'à la stratosphère où ils inhibaient la formation d'ozone.

Réaction d'amorçage:



Réactions de propagation:



3.8. AUTRES RÉACTIONS RADICALAIRES IMPORTANTES (suite)

L'ÉPUISEMENT DE LA COUCHE D'OZONE (suite)

C'est pourquoi la production et l'utilisation des CFC est aujourd'hui interdites dans plus de 120 pays.

3.9. EXERCICES SUGGÉRÉS

Je vous suggère de faire les exercices suivant dans Solomons & Fryhle:

10.1; 10.2; 10.4; 10.10; 10.12; 10.14; 10;16; 10.19; 10.21; 10.22; 10.25 et 10.26.