

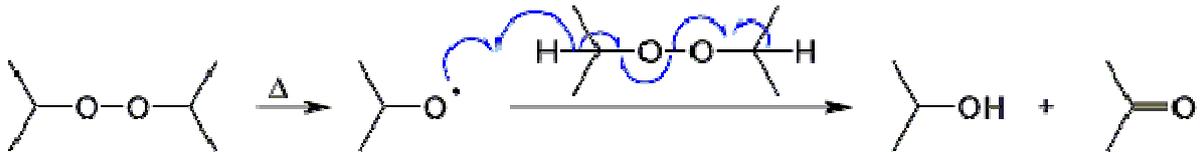
Réactions en chaîne

Ces réactions se déroulent en trois étapes

1. **Initiation** : Formation des radicaux à partir d'une espèce qui n'en possède pas, mais qui peut en générer facilement, par rupture de liaison par chauffage.
 2. **Propagation** : C'est une étape rapide (plus la réaction est exothermique, plus c'est rapide). Le radical formé au cours de l'initiation réagit sur la molécule, il se forme un produit, le radical de départ est reformé rendant la réaction "catalytique".
 3. **Terminaison** : Tous les radicaux présents dans le milieu s'associent.
- Initiation : La rupture d'une liaison C-H demande 100 kcal/mol, en revanche rompre une liaison C-C ne demande que 90 kcal/mol, mais pour cela il faut néanmoins atteindre les 600°C. Une liaison O-O est plus facile à rompre (35 kcal/mol) il faut donc une température de 100°C. Les peroxydes vont donc être un bon choix d'initiateurs (mais attention pas tout les peroxydes).

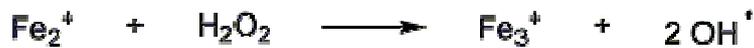


Certains peroxydes possèdent des hydrogènes en α de la fonction peroxyde, il ne faut pas les utiliser, car lorsqu'on les chauffe, ils explosent. La réaction qui se produit est une réaction en chaîne, très violente. Par contre, les produits formés sont inoffensifs.

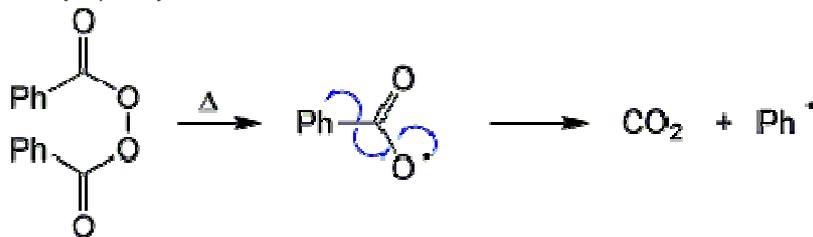


Pour éviter le problème lié aux peroxydes α hydrogénés, il existe plusieurs autres peroxydes que l'on peut choisir.

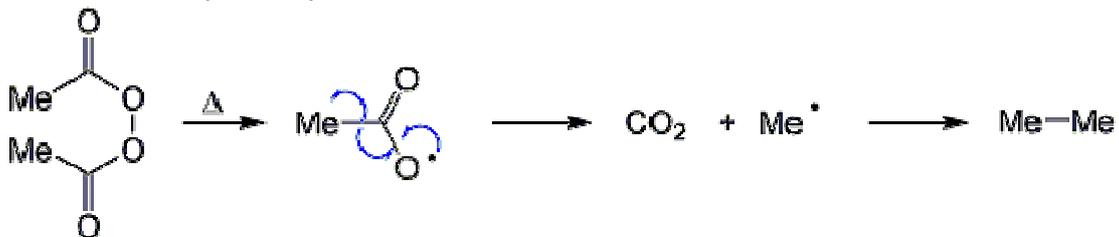
- Eau oxygénée : (attention ici, on ne tient pas compte de la stœchiométrie)



- Benzoyle peroxyde :



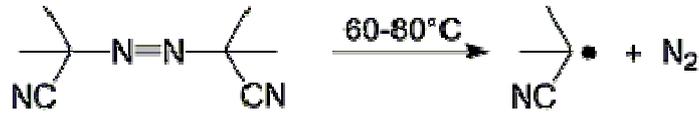
- Peroxyde d'acétyle :



Les composés diazos sont aussi de bons initiateurs de radicaux. On remarque même que les diazos de stéréochimie Z se décomposent plus facilement, et ce à cause de l'encombrement.



Le plus connu de ces composés est l'azobisisobutyronitrile (AIBN)



Pour initier les radicaux, on peut aussi choisir la voie photochimique (réaction rédox).

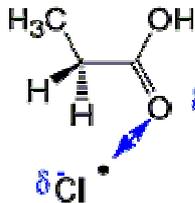


Transfert d'atomes ou de groupes d'atomes



Les groupes d'atomes pouvant être transférés sont : H, Cl, Br, I, PhS, SePh. Les liaisons formées sont généralement plus fortes que les liaisons rompues (aspect thermodynamique). Pas de retour en arrière, la liaison la plus forte est formée le plus rapidement (aspect cinétique).

- Transfert d'hydrogène : Formation du radical le plus stable en α du groupe CO_2H .

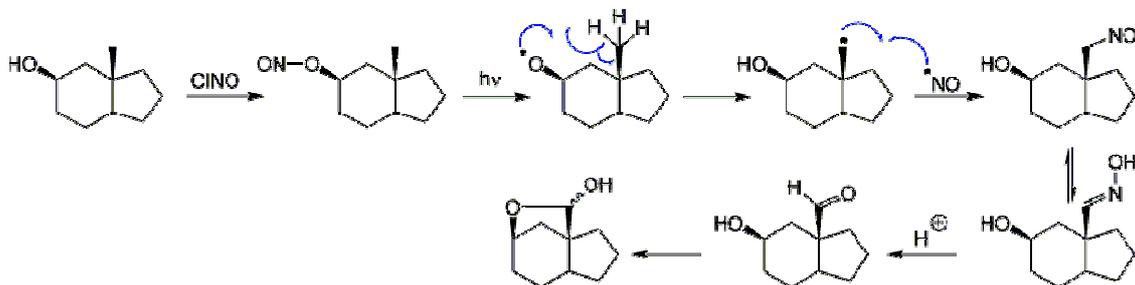


δ^- Attention dans ce cas, le radical formé est en β de CO_2H , car lors de l'approche de Cl en α de CO_2H , il y a répulsion de charges électrostatiques entre Cl et O.

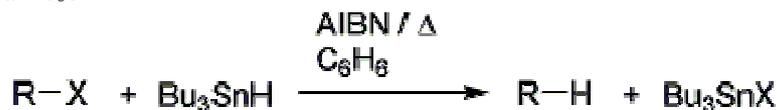
- Halogénéation :



- Réduction de Barton :

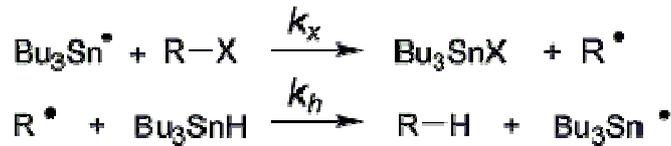


- Réduction par Bu_3SnH :



La liaison Sn-X est très solide.

Etude de l'étape de propagation :



k_x dépend de la nature de X :

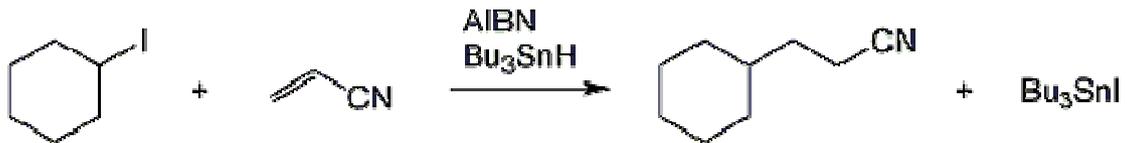
X = I $k_x = 10^9 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$

X = Br, SePh $k_x = 10^8 - 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$

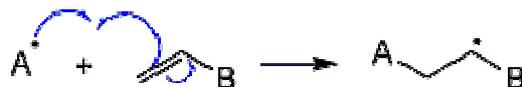
X = Cl, NO₂, SPh $k_x < 10^5 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$

$k_h = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$

Conclusion : Pour ce type de réaction il est préférable de partir d'un dérivé iodé car sinon on risque de ne pas avoir la formation du produit désiré.



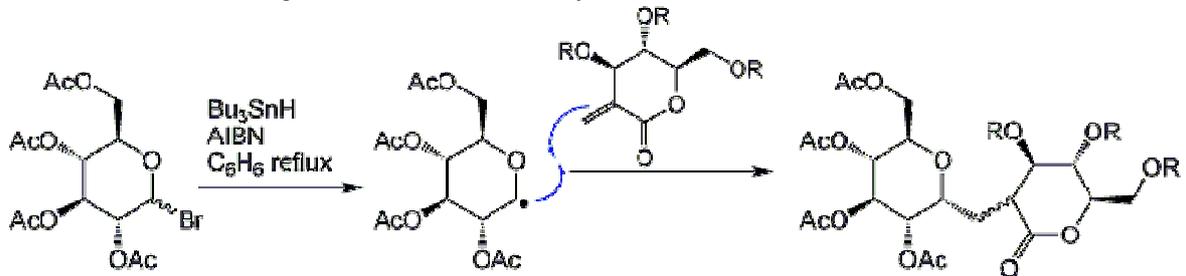
Réaction d'additions



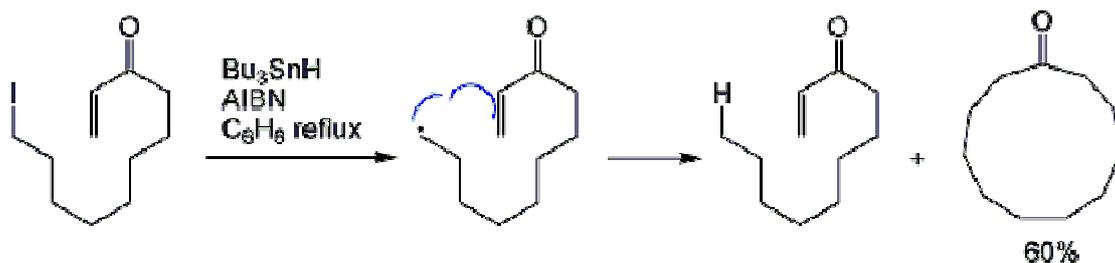
Etude de l'état de transition :

Approche d'un radical sur une double liaison (système trigonal)	Approche d'un radical sur une triple liaison (système digonal)

- Réactions avec les glucides : l'anomère α est majoritaire.



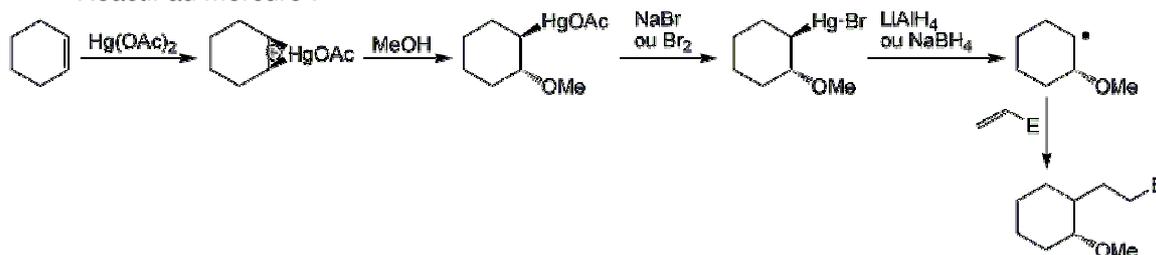
- Réaction intramoléculaire :



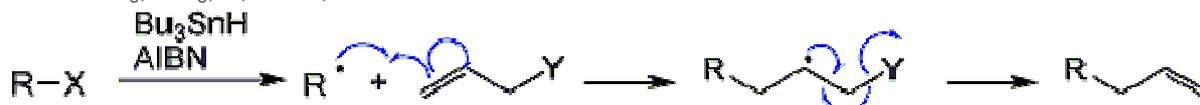
Les hautes dilutions permettent d'avoir des réactions intramoléculaires. Les très hautes dilutions, permettent aussi de former des macrocycles.

Autres réactifs permettant d'obtenir un radical

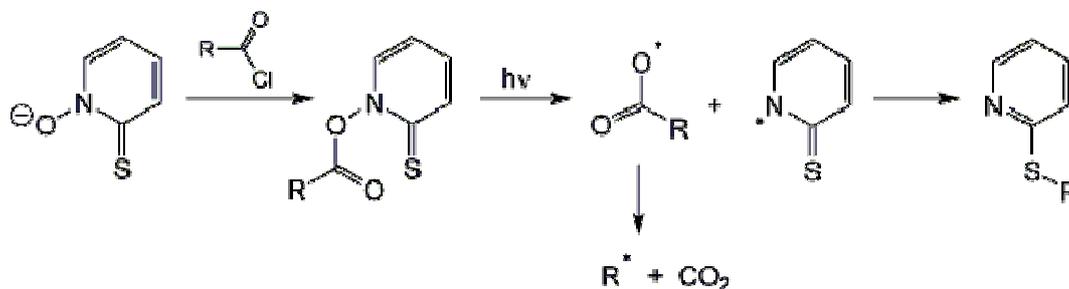
- Réactif au mercure :



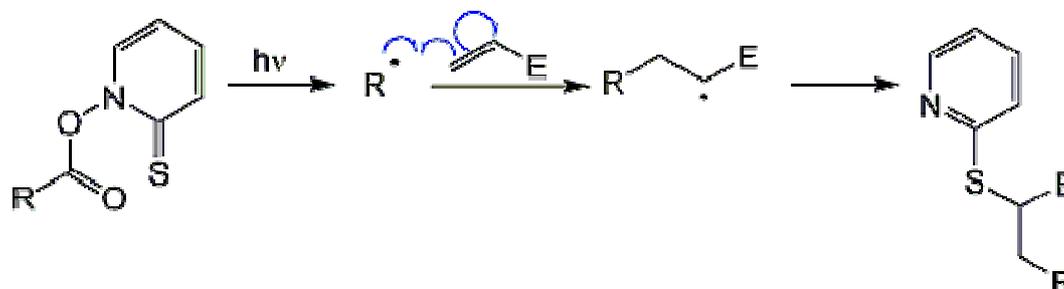
- Les fragmentations : Pour ce genre de réactions, il faut de bons groupes partants tels que $\text{Y} = \text{SnR}_3, \text{SiR}_3, \text{X}, \text{SePh}, \text{SPh}$.



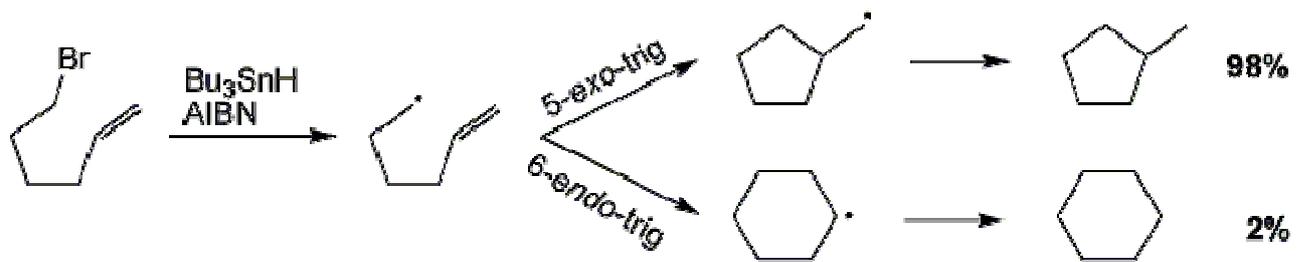
- Thiohydroxamate (méthode de Barton)



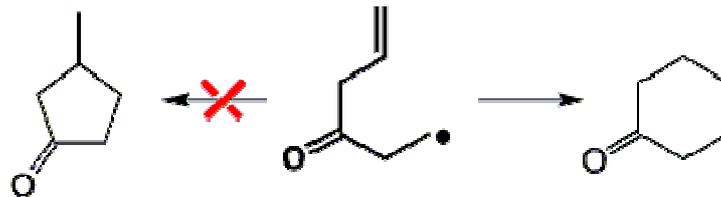
Si dans le milieu, on met une molécule contenant une double liaison, alors le radical R va s'additionner dessus, et le nouveau radical réagira sur l'atome de soufre du cycle. La liaison C-S, ainsi formée peut ensuite être coupée par le nickel de Raney.



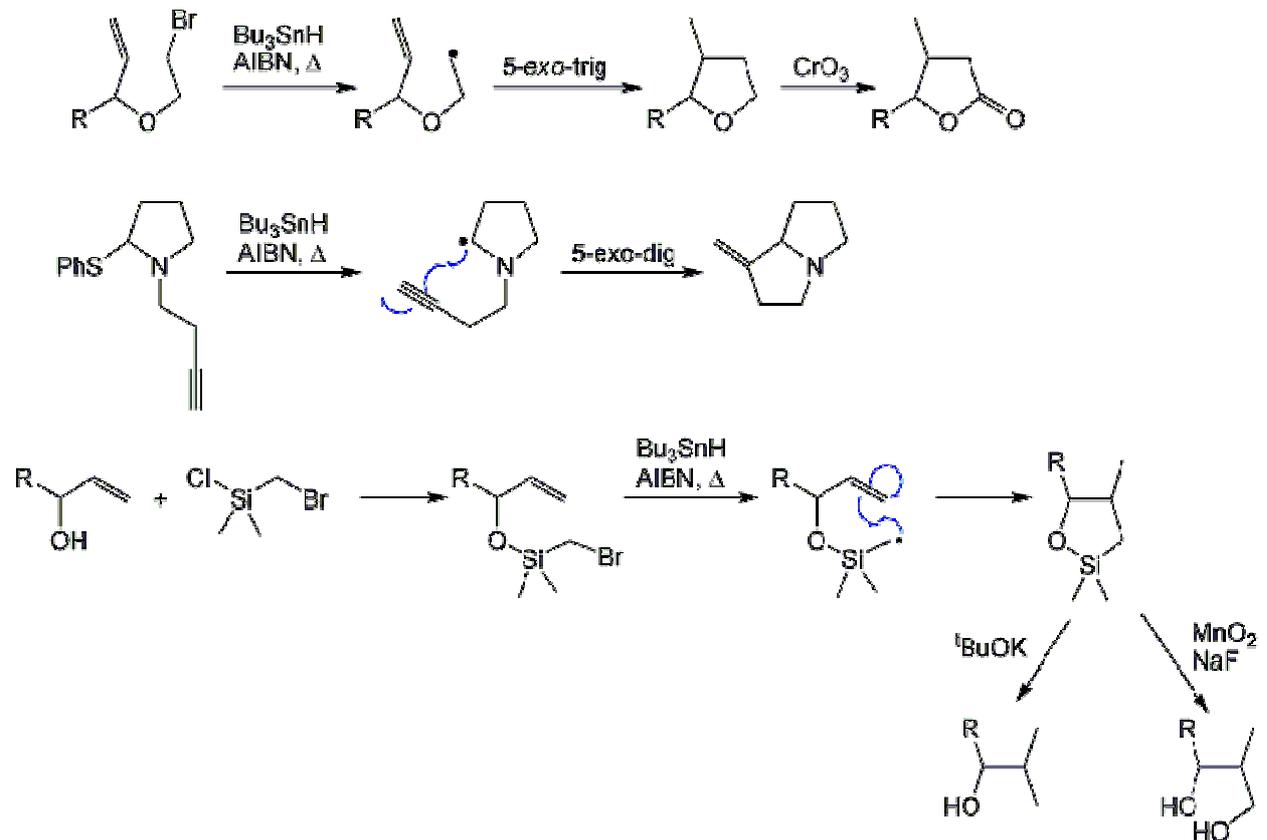
Formation de cycles



La cyclisation de type 5-*exo*-trig est favorisée par rapport à celle de type 6-*endo*-trig, et ce d'après les règles de Baldwin.
Il existe cependant quelques exceptions, en effet l'angle d'attaque d'un radical sur un système trigonal doit être de 109° .



Exemples :

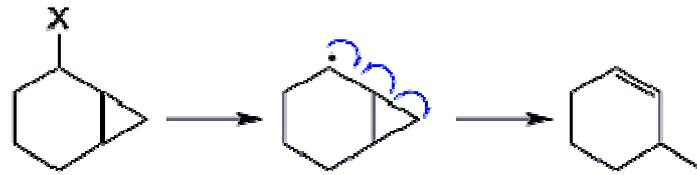


- Radicaux en α d'un cycle

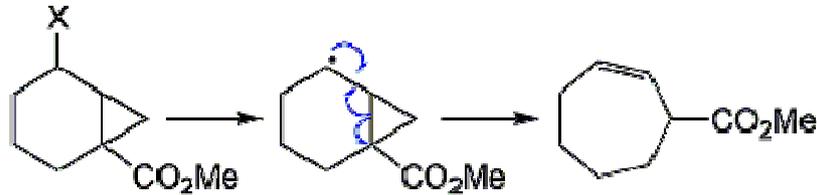
Si on génère un radical en α d'un cyclopropane on aura alors ouverture avec formation d'une oléfine (*alcène*). C'est une très bonne méthode pour mettre en évidence un mécanisme radicalaire. Le même phénomène est observé pour les radicaux en α d'un cyclobutane.



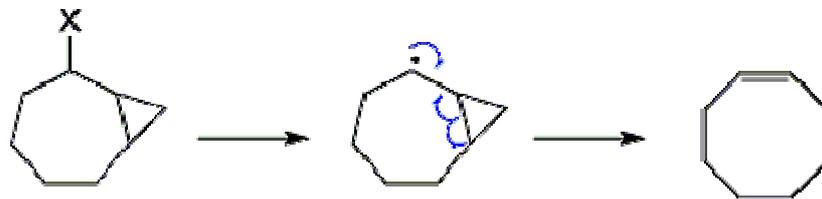
Exemples :



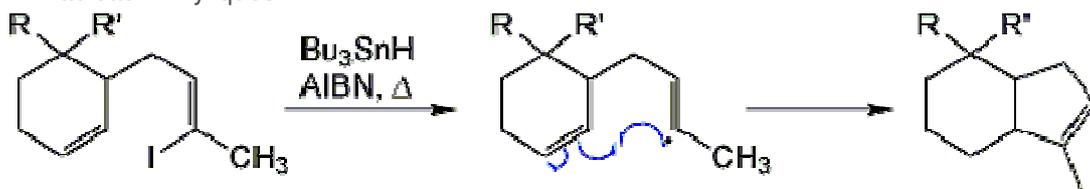
Ici on forme le radical le plus stabilisé c'est-à-dire en α de la fonction ester.



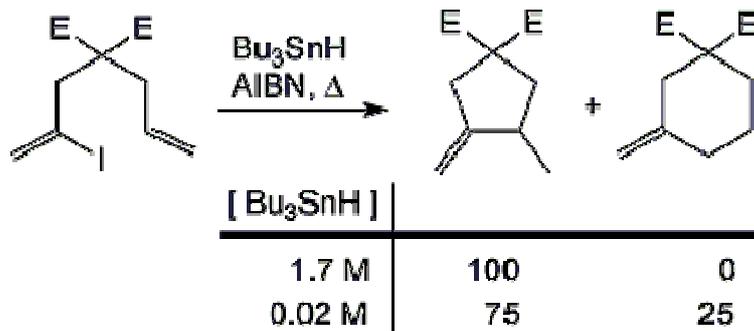
Recouvrement maximum entre les orbitales σ et SOMO (*Semi-Occupated Molecular Orbital*). Il y a rupture de la liaison endocyclique ce qui assure un meilleur recouvrement.



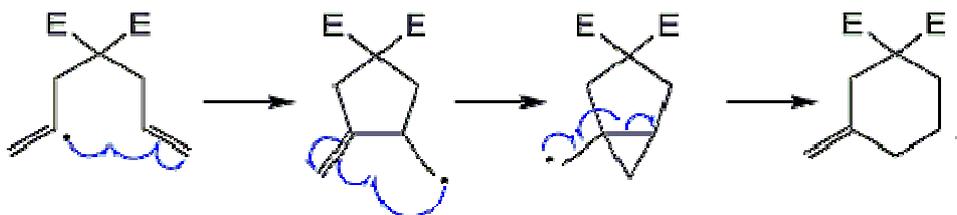
- Radicaux vinyliques :



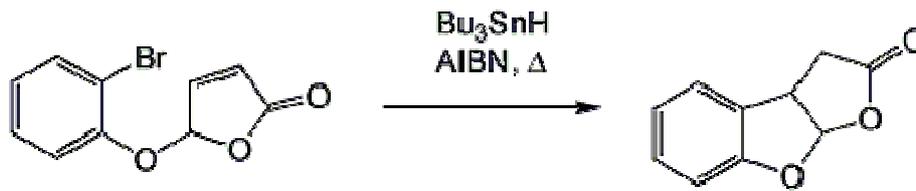
Mécanisme de cyclisation des radicaux vinyliques en fonction de la concentration en Bu_3SnH . On constate donc une très grande importance de la concentration.



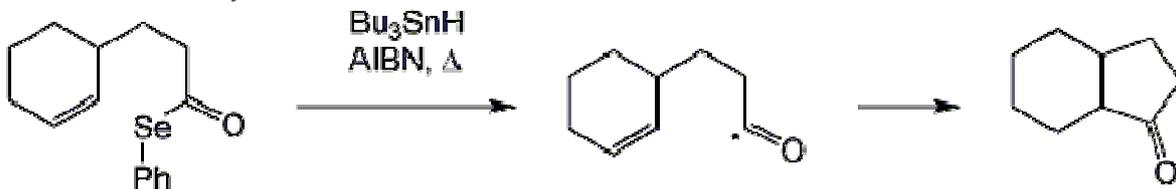
En faisant une étude mécanistique, on constate que le composé cyclique à 6 chaînons n'est pas issu d'une réaction 6-*endo-trig*.



Radicaux aryles : Ici l'intermédiaire radicalaire est stabilisé par la présence de la fonction lactone.



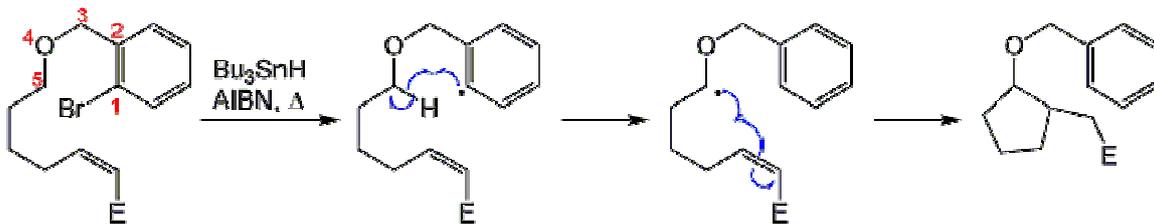
- Radicaux acyles :



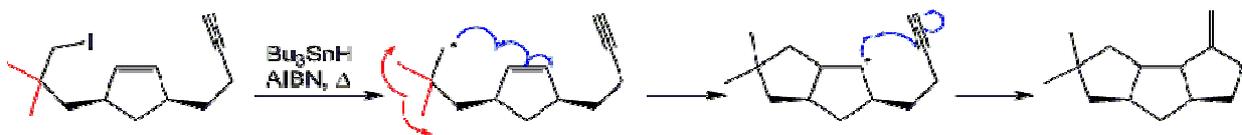
Les carbonyles accepteurs : C'est le seul produit formé, donc on constate que la vitesse d'attaque du radical sur le carbonyle est supérieure à la vitesse d'attaque du radical sur la double liaison.



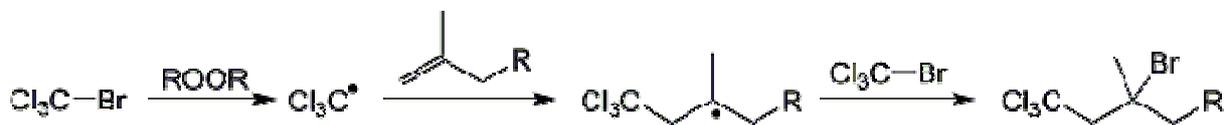
Délocalisation des radicaux : Cyclisation après transfert 1,5 d'hydrogène. L'hydrogène en position 5 va être arraché (on retrouve alors un cycle aromatique classique). C'est le nouveau radical formé (par transfert d'hydrogène) qui va permettre la cyclisation.



Réaction radicalaire en tandem : Les deux groupes méthyles représentés en rouge induisent un effet Thorpe-Ingold. Il y a répulsion des deux groupes méthyles, ainsi comme on a répulsion d'un côté, de l'autre les atomes se rapprochent. Donc la cyclisation est plus facile. L'effet Thorpe-Ingold permet donc de favoriser la cyclisation.



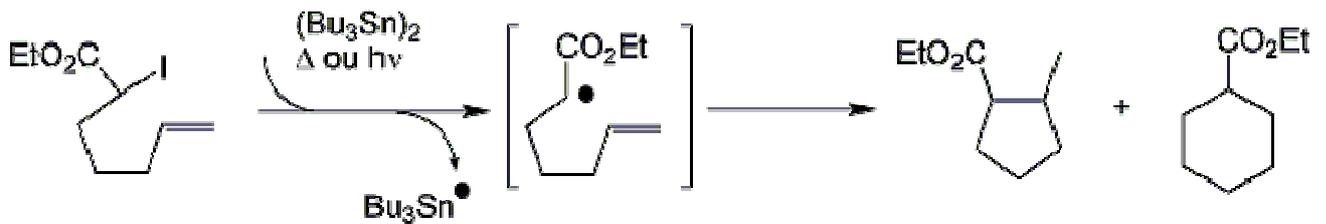
Transfert d'atomes :



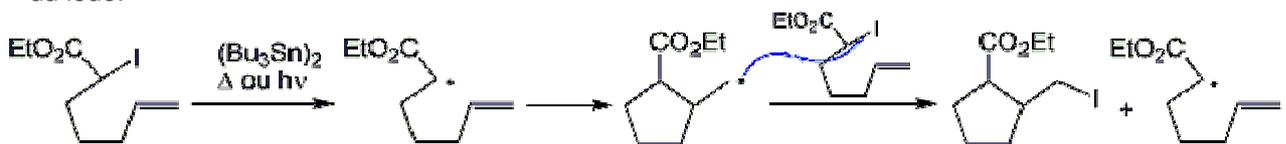
Utilisation de $Bu_3SnSnBu_3$

Là aussi le produit formé dépend de la quantité de $Bu_3SnSnBu_3$ introduit :

- 1 équivalent de $Bu_3SnSnBu_3$: Dans ce cas, on a suffisamment de radicaux Bu_3Sn^\bullet pour créer des radicaux à partir du iodé. Le radical ainsi généré n'aura plus qu'à se cycliser.

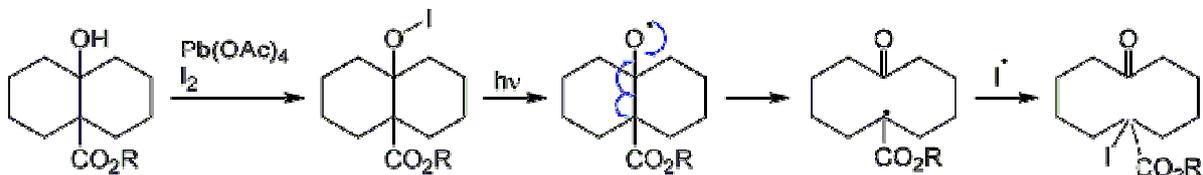


- 0.1 équivalent de $\text{Bu}_3\text{SnSnBu}_3$: Dans ce cas, on ne génère que peu de radicaux $\text{Bu}_3\text{Sn}^\bullet$. Donc après la cyclisation c'est le radical du substrat qui va venir générer un nouveau radical à partir du iodé.

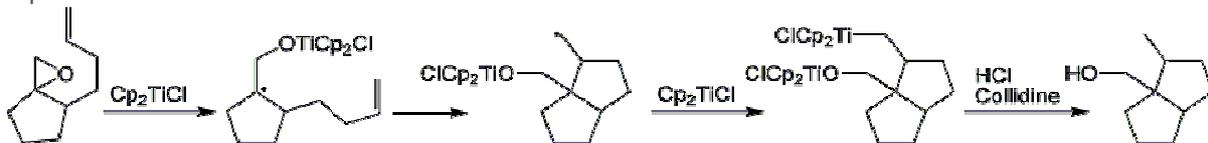


Formation de radicaux par d'autres méthodes

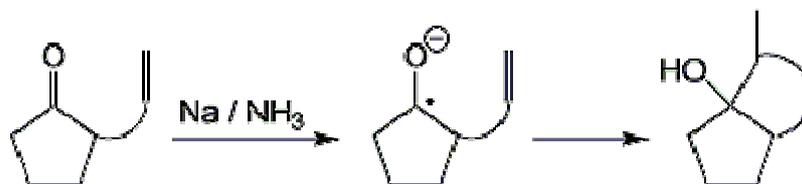
- Utilisation de l'acétate de Plomb



- Utilisation des complexes du titane III : Il y a ouverture de l'époxyde pour former le radical le plus substitué.



- Utilisation des métaux :
○ Métaux dissout :

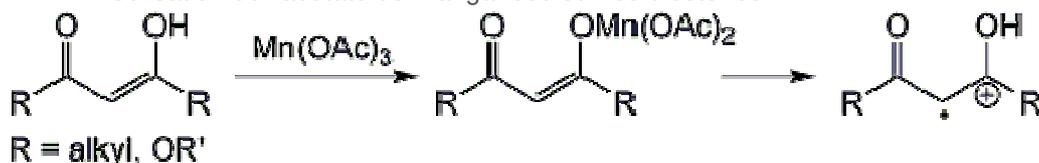


La même réaction peut être faite par irradiation avec de la triéthylamine (Et_3N , $h\nu$).

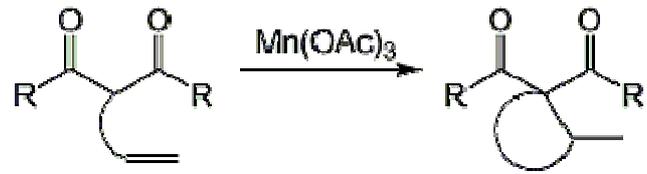
- Iodure de samarium :
Exemples :



- Méthode de type oxydante :
○ Utilisation de l'acétate de manganèse sur les dicétones :



Exemple :



- Utilisation possible sur les amines :

