

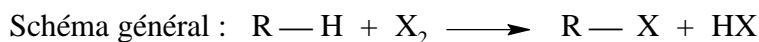
LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION RADICALAIRE

INTRODUCTION :

Les réactions avec les radicaux libres concernent toute réaction mettant en jeu des radicaux libres comme intermédiaires réactionnels. Ce sont des réactions en chaîne. Leur mécanisme comporte 3 étapes : initiation, propagation et terminaison.

LES RÉACTIONS DE SUBSTITUTION RADICALAIRE :

HALOGÉNATION DES ALCANES

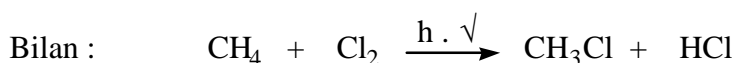
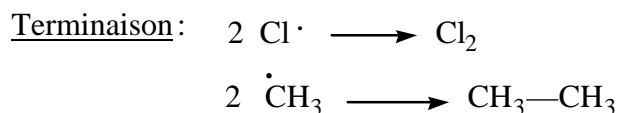
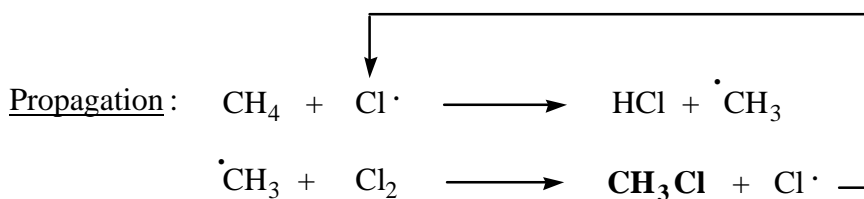
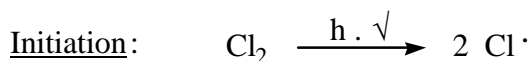


En présence d'un excès d'alcane par rapport à l'halogène, on observe la monohalogénéation.

Exemple : La chloration du méthane

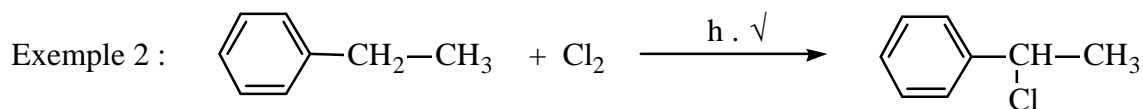
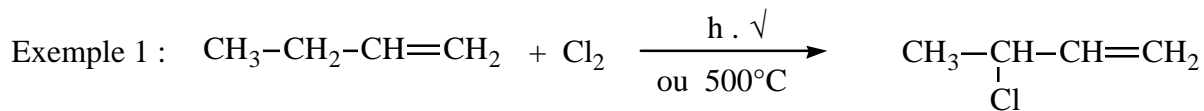
A chaud, entre 350 et 600°C, ou en présence de lumière ($\lambda < 490 \text{ nm}$), on obtient un mélange de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . Les proportions des divers produits dépendent du rapport $\text{Cl}_2 / \text{CH}_4$ initial.

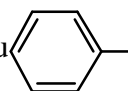
Mécanisme de la monochloration du méthane :



Remarque : En pratique, seules la bromation et la chloration du méthane peuvent être effectuées avec des rendements appréciables.

La réactivité de l'atome d'hydrogène (qui va être substitué), augmente avec la stabilité du radical libre qui se forme. Ceci est à l'origine de la sélectivité de la réaction en faveur des sites adjacents à une double liaison.



Les radicaux intermédiaires $\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}\text{H-CH=CH}_2$ (ex 1) ou  (ex 2) sont stabilisés par résonance.