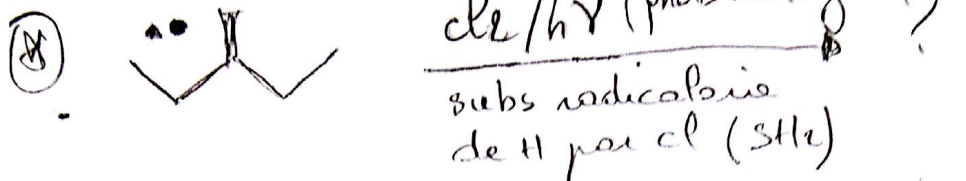
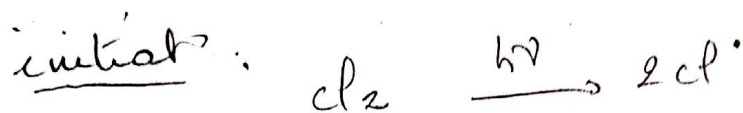


Ex 4 :



Cl₂ très réactif et peu sélectif, le contraire de Br₂.

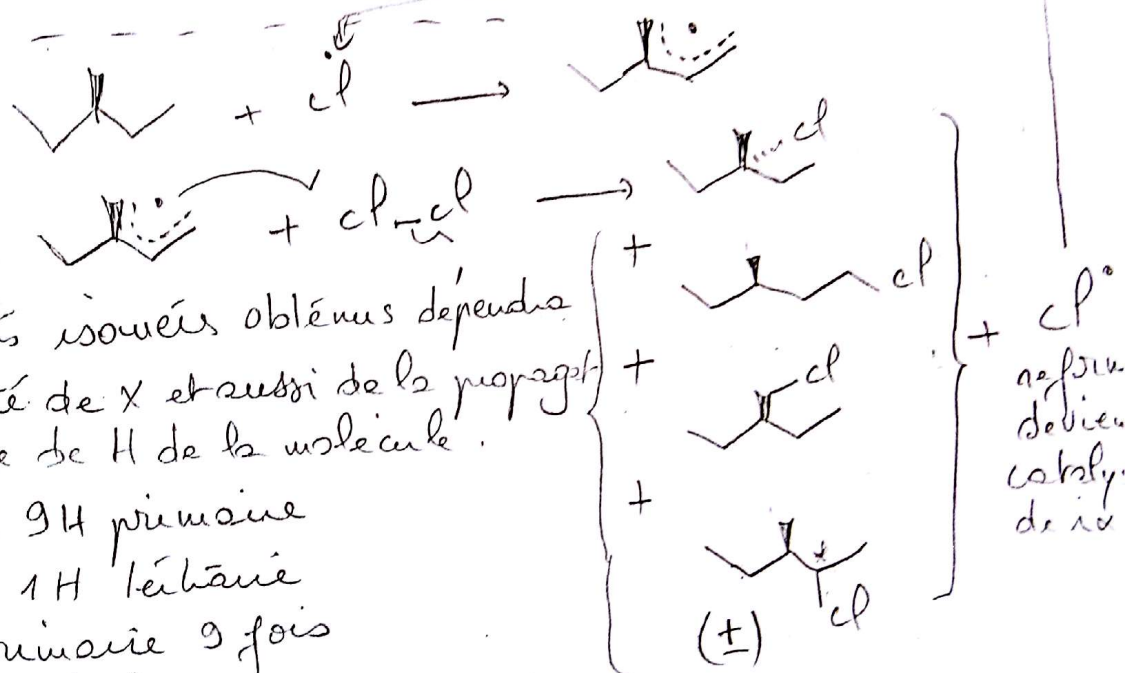


Propagat :
(rapide, n'est
pas influencé
par les éléments)

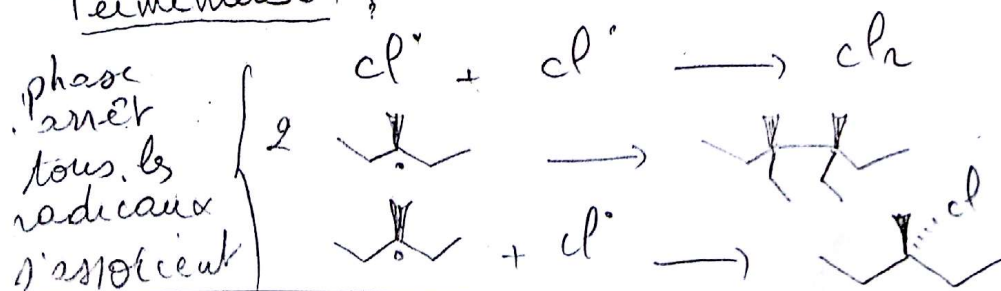
Le % des différents isomères obtenus dépendra
de la sélectivité de X et aussi de la propagat
de chaque type de H de la molécule.

ex : $\begin{matrix} -CH- \\ | \\ H \end{matrix}$ ou 9 H primaire
1 H tertiaire
proport de chaque H $\Rightarrow$ primaire 9 fois
tertiaire 1 "

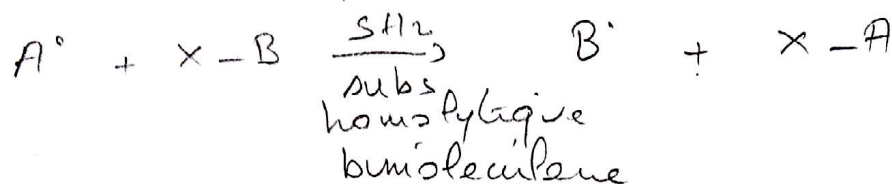
mais réactivité : 4,5 fois de H tertiaire / primaire
 $\Rightarrow \frac{9}{4,5} = 2 \Rightarrow \frac{I}{II}$ $\left\{ \begin{array}{l} I \leftarrow \text{primaire} \\ II \leftarrow \text{tertiaire} \end{array} \right.$



Terminaison :

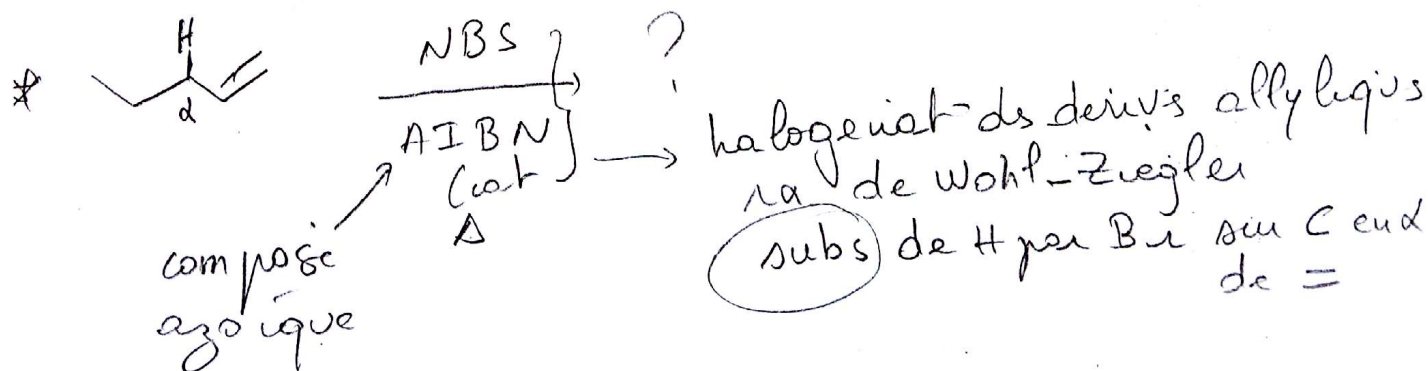


Une substitution radicalaire est le transfert d'un atome ou groupe d'atome d'un centre réactif vers un autre. Les groupes d'atomes pouvant être transférés sont: H, Cl, Br, I, Ph, SePh

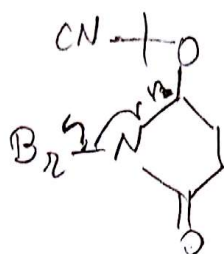
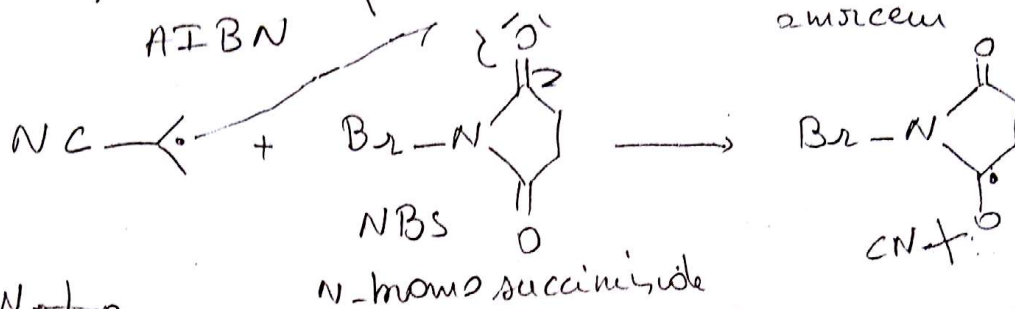
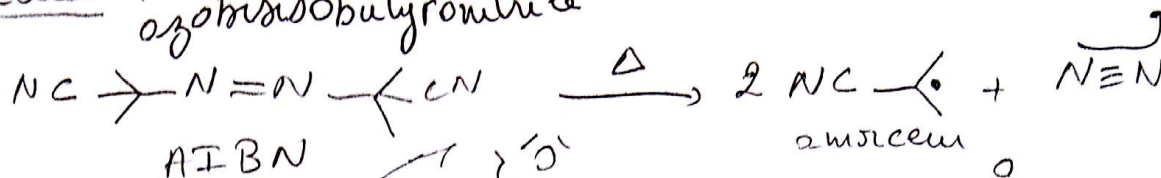


La liaison qui se forme et celle qui se rompt doivent être alignées. Ceci est dû au peuplement de l'orbitale σ^* de la liaison A-X par l'e⁻ non appariée du radical qui compte l'ensemble des symétries impose une approche linéaire frontale

I₂ ne réagit pas et F₂ est très exothermique à tel point que l'alcane est détruit ou réagit sur tous les H avec égalité. Br₂ est très sélectif et ne marche qu'avec les composés donnant des radicaux très stables tq Ph-C₆H₅



Initiation: azobisisobutyronitrile

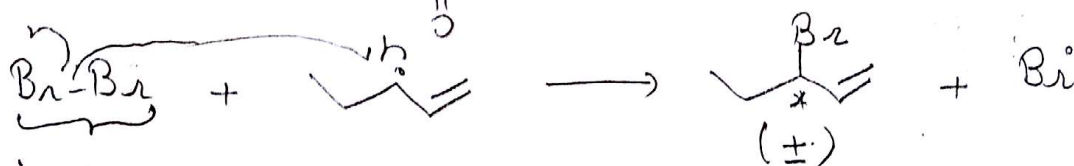
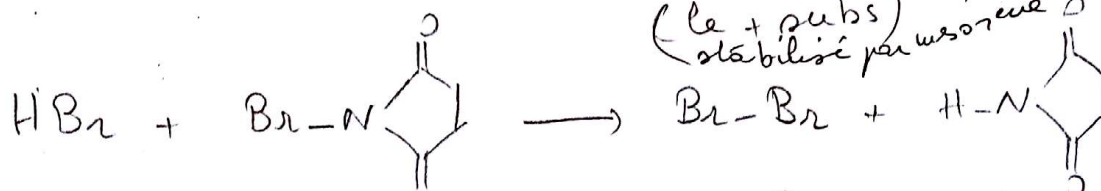


(avec Br₂ au lieu de NBS, on a add. sur la double liaison)

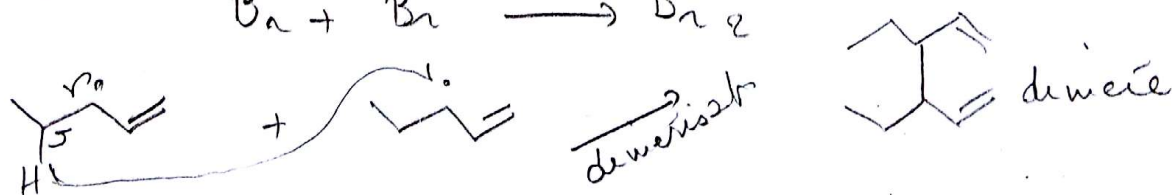
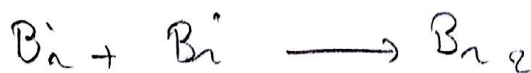
Propagation:

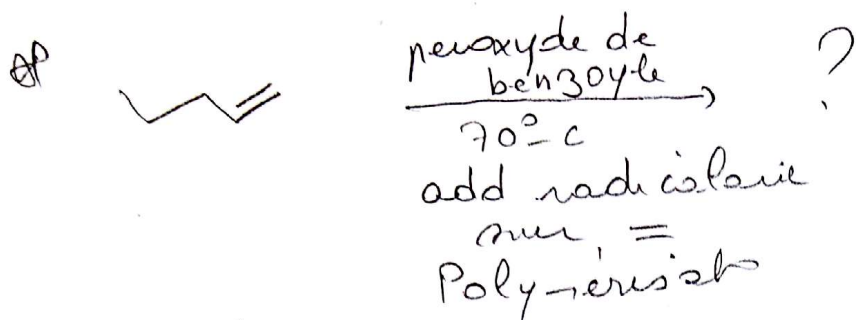


le + stable
(le + subs)
(stabilisé par mesonerie)

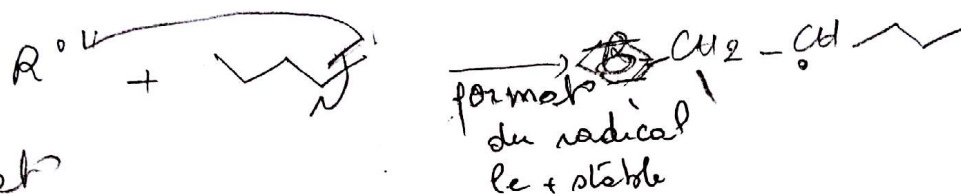
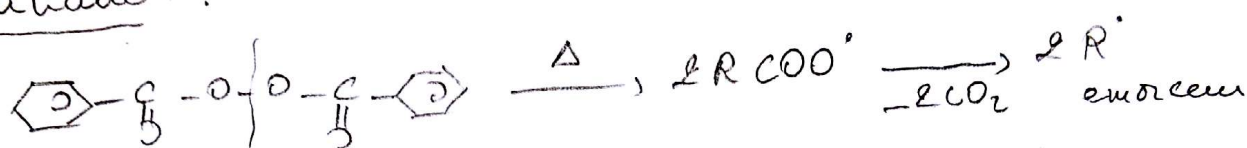


Terminaison:

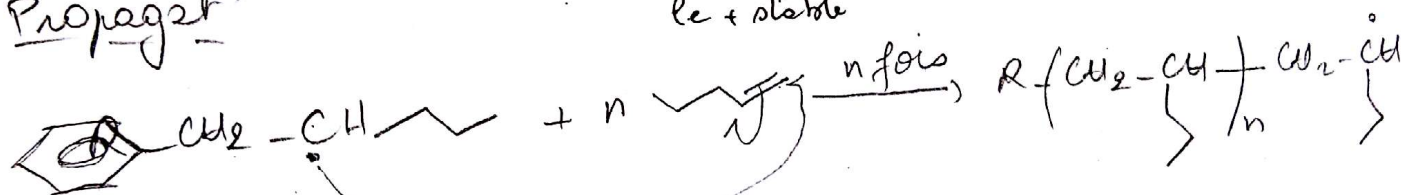




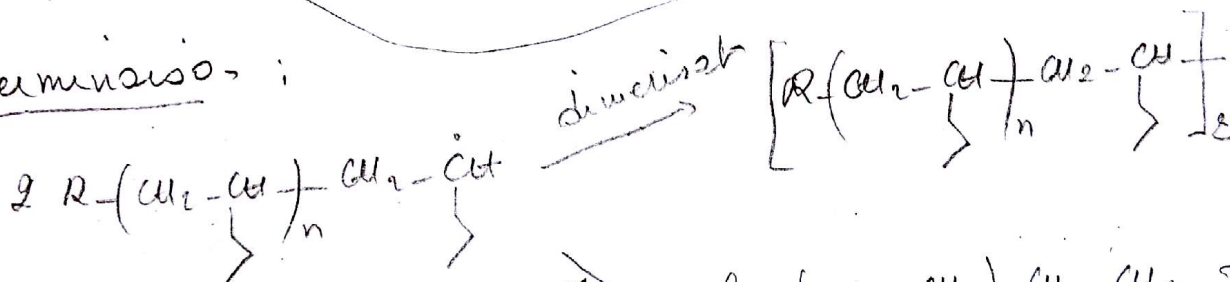
Initiation :



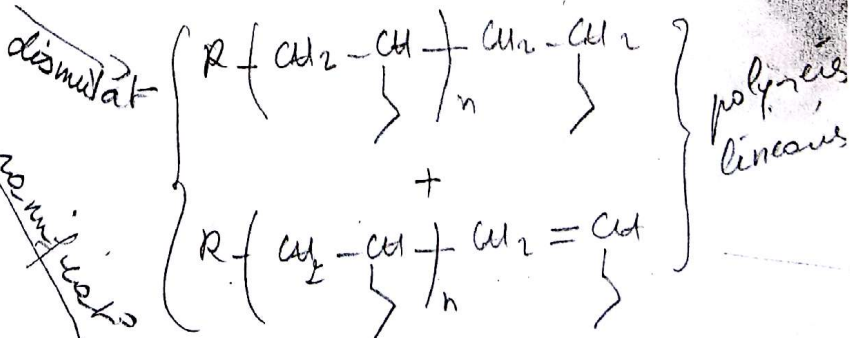
Propagation :



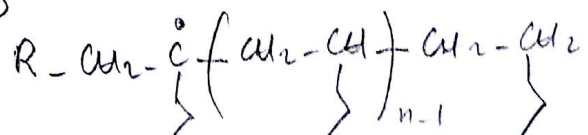
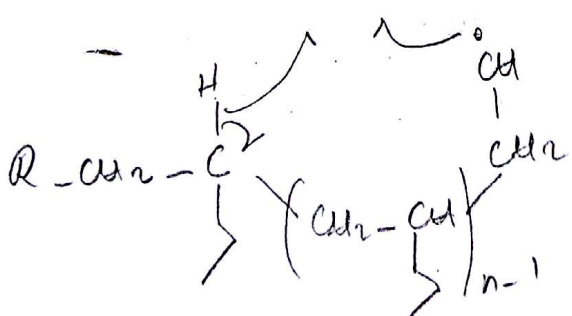
Terminaison :



$\equiv$

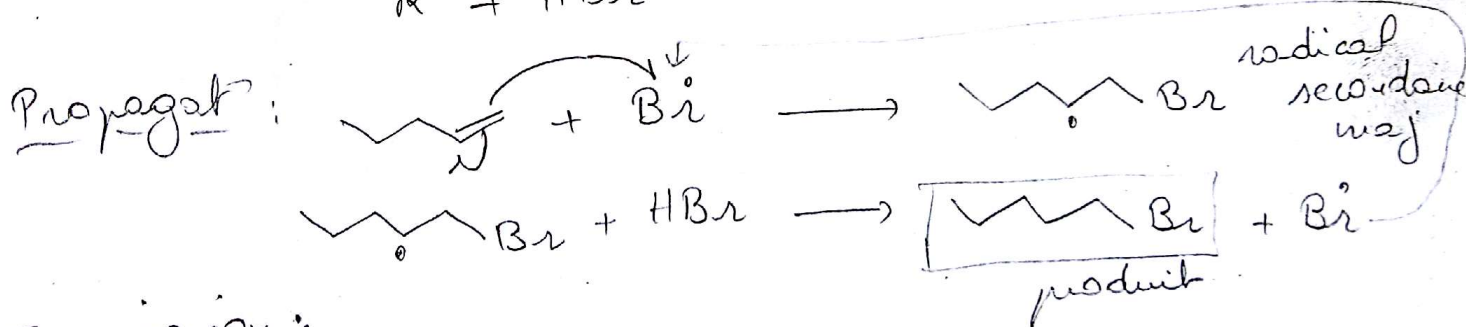
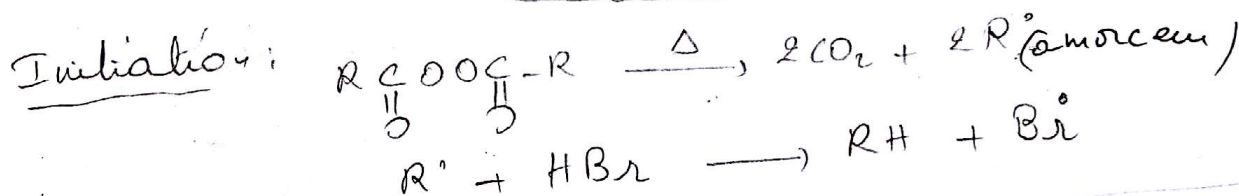
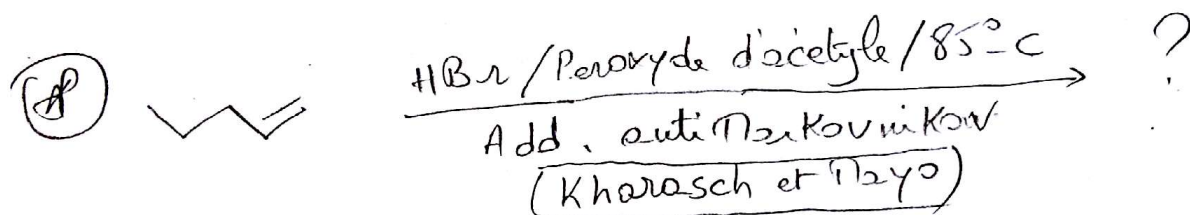
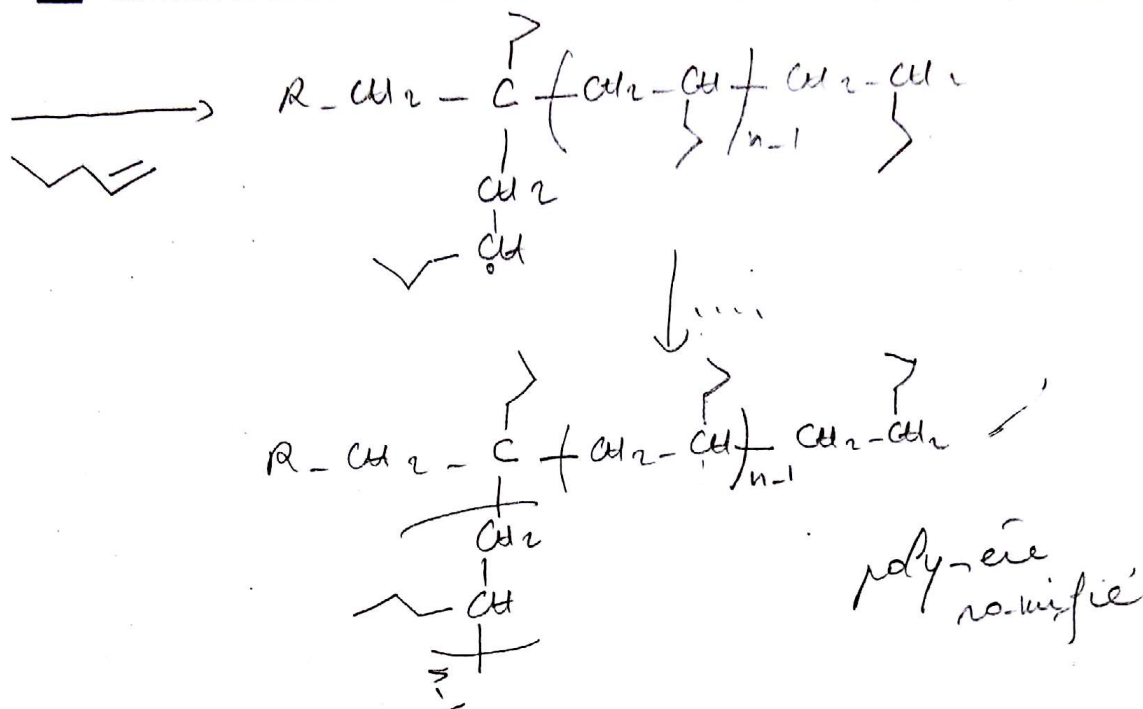


polymères linéaires

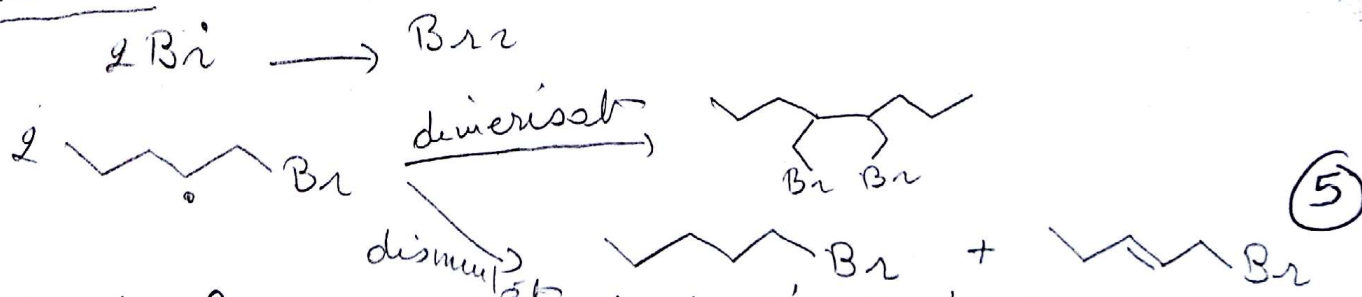


polymère linéaire

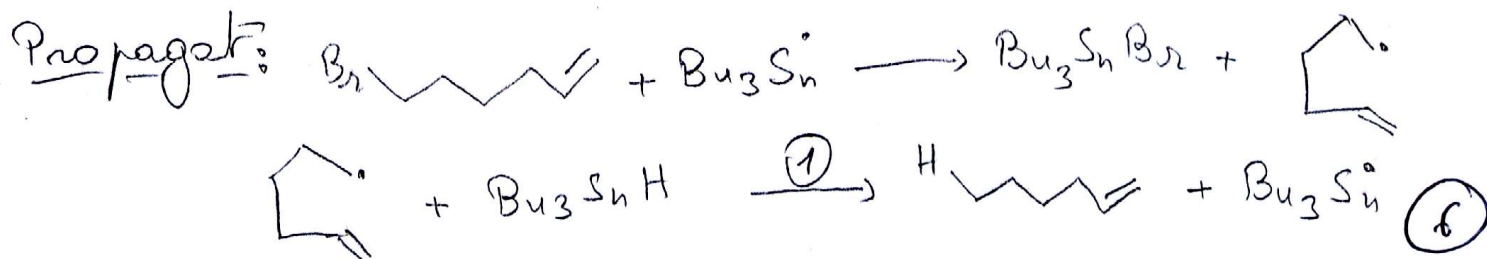
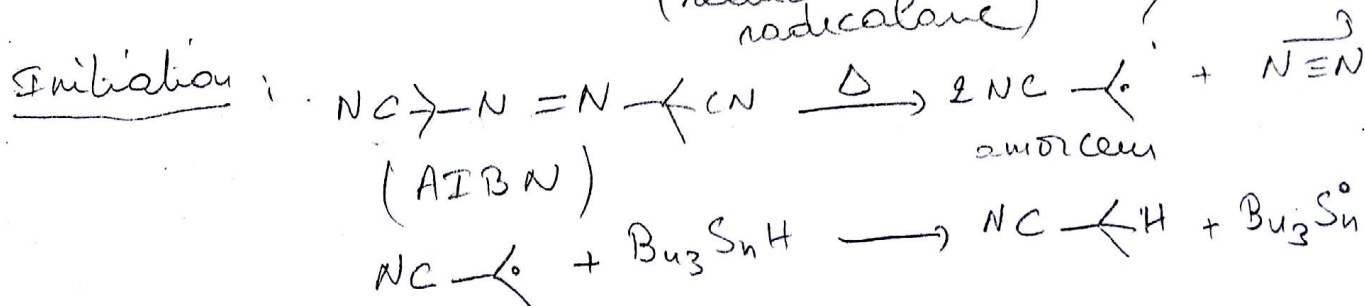
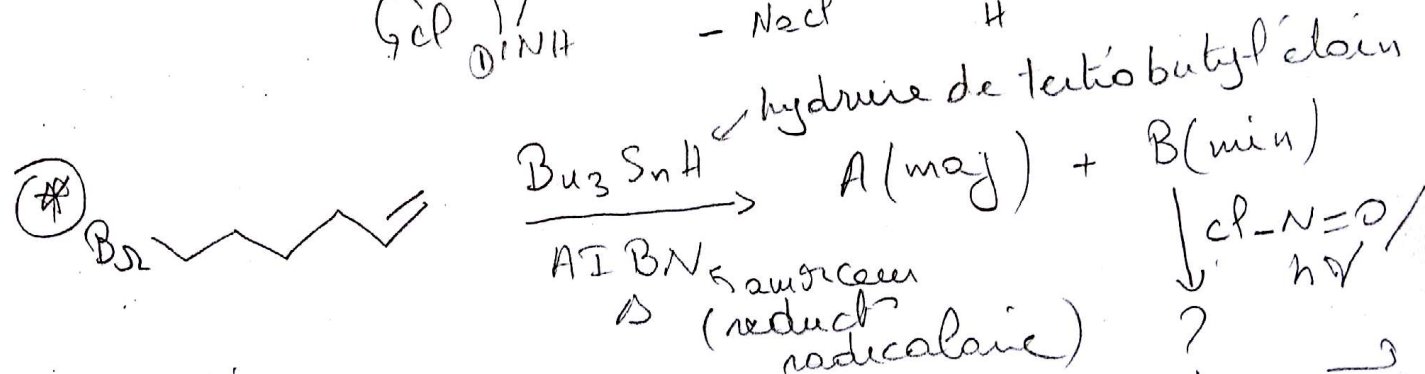
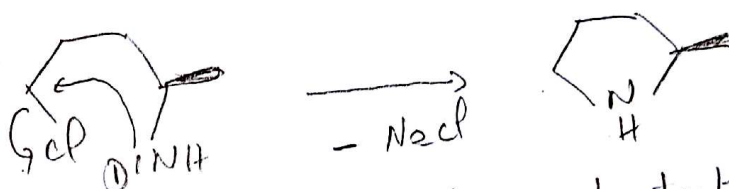
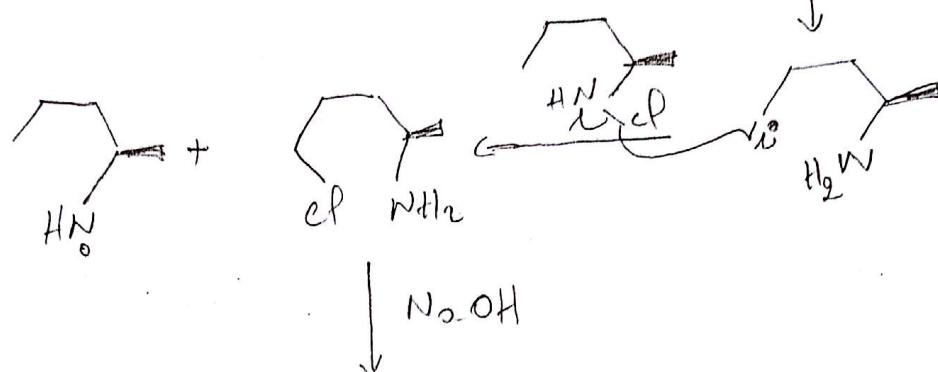
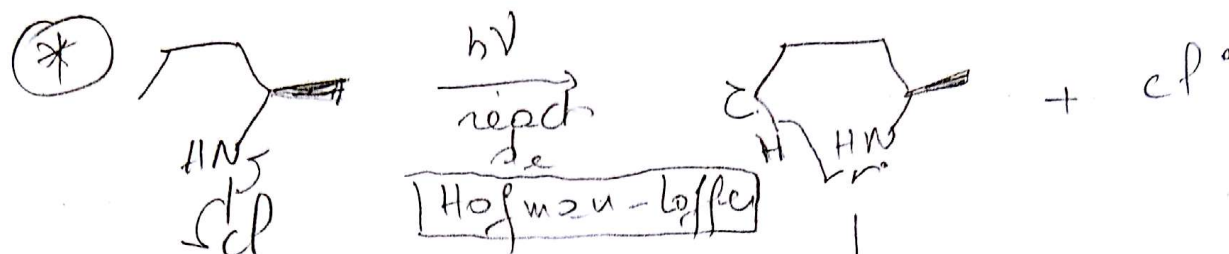
(4)

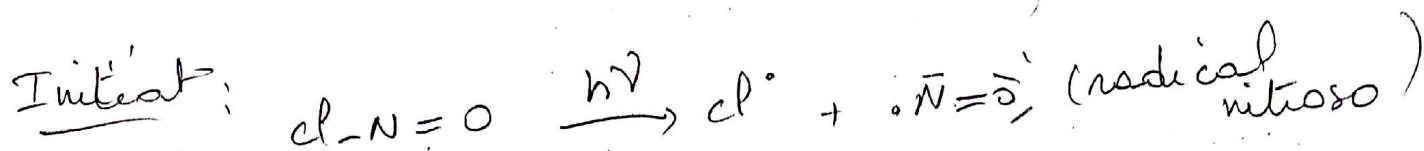
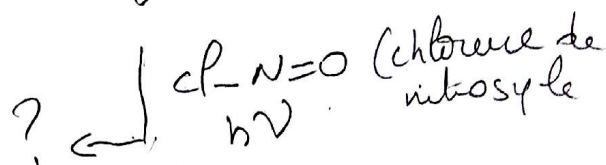
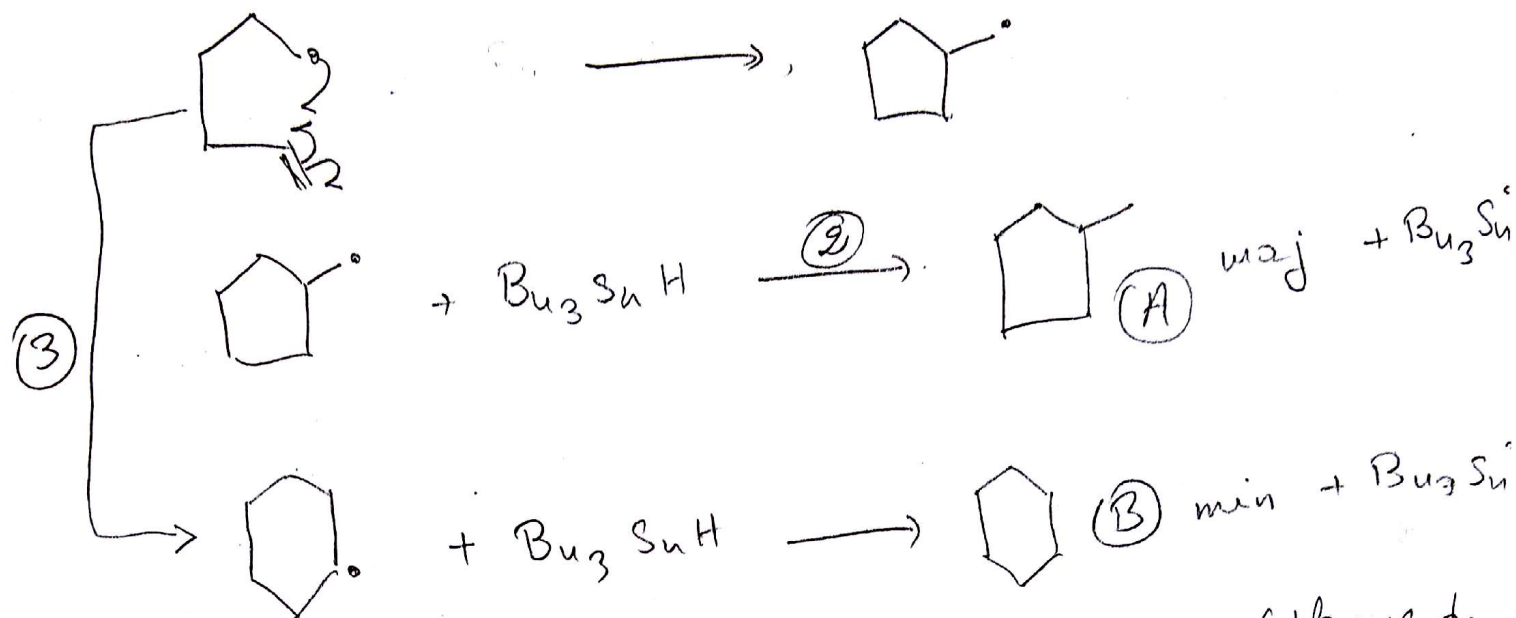


Terminaison:

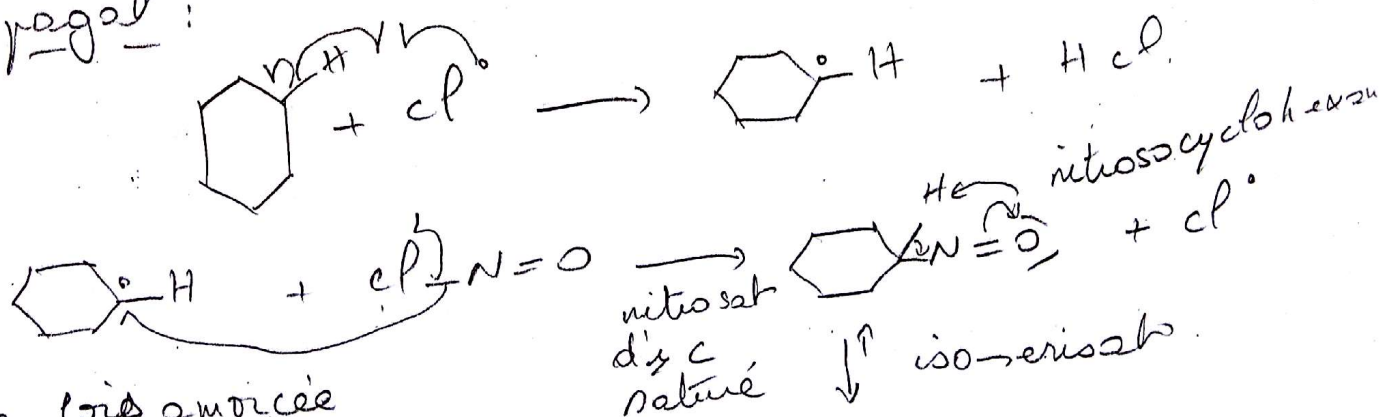


HF, HI et HCl ne donnent pas d'add. anti-Markovnikov en présence de





Propagation:



une fois amorcée
celle ne se termine
que lorsque l'un des réactifs
est épuisé

⑦

Fonction ou Molécule	Fonction oxydée	Oxydant ou Réducteur	Remarques
		RuO ₄	RuO ₄ obtenu par oxydation de RuCl ₃ (2%) par le NaIO ₄ (4 éq)
		RuO ₄	RuO ₄ obtenu par oxydation de RuCl ₃ (2%) par le NaIO ₄ (4 éq)
		RuO ₄	RuO ₄ obtenu par oxydation de RuCl ₃ (2%) par le NaIO ₄ (4 éq)
		RuO ₄	RuO ₄ obtenu par oxydation de RuCl ₃ (2%) par le NaIO ₄ (4 éq)
		RuO ₄	RuO ₄ obtenu par oxydation de RuCl ₃ (2%) par le NaIO ₄ (4 éq)
		HIO ₄ ou Pb(OAc) ₄ ou KMnO ₄	Voir mécanisme
		Pb(OAc) ₄	Pb(OAc) ₄ : Diols cis et trans mais HIO ₄ (ou NaIO ₄) : seuls les diols cis
		OsO ₄ / HIO ₄	OsO ₄ (2%) oxyde la double en diol puis en cétones par HIO ₄ (4eq)
		OsO ₄ / NaIO ₄	OsO ₄ cat. et NaIO ₄ stoech
		OsO ₄ / NMO	OsO ₄ cat. NMO = <i>N</i> -méthyl morpholine <i>N</i> -oxyde
		NaIO ₄ / KMnO ₄	KMnO ₄ stoech et NaIO ₄ cat
		O ₃ (ozone)	Réaction à -78°C et on barbote O ₂ avec O ₃ (à 3% ou plus) jusqu'à la formation de l'ozonide
		LiAlH ₄ ou NABH ₄ ou H ₂ ou BH ₃	Réducteurs puissants
		Zn/AcOH ou DMS (diméthylsulfide)	Réducteurs doux
		H ₂ O ₂ ou RCO ₃ H	Oxydation
		NH ₃	--
		R ₄ -OH / HCl anhydre	--
		KMnO ₄ / H ₂ SO ₄	Peu importe la chaîne aliphatique, elle est coupée pour donner l'acide benzoïque.
		CrO ₂ Cl ₂	Un oxydant plus doux → aldéhyde
		AgNO ₃ /Na ₂ S ₂ O ₈ /NaOH	Amine primaire oxydé en imine par Ag ²⁺ puis hydrolysé par NaOH en carbonyle correspondant.

$\text{R}_1-\text{S}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{R}_2$	H_2O_2	Oxydation du thioéther en sulfoxyde
$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}(\text{O})-\text{R}_2$	KMnO_4	Oxydation du sulfoxyde en sulfone
$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2$	$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$	mCPBA	Réaction de Baeyer-Villiger : le groupement le plus riche en électrons qui migre
2 R-SH	R-S-S-R	H_2O_2	Réaction radicalaire: générer des radicaux $\text{RS}^\bullet$ pour donner au disulfure