

Chapitre 1 : Éléments de réactions - États de transition

Les réactions de la chimie organique peuvent se dérouler de 3 manières :

- Par *clivage hétérolytique*, c'est-à dire rupture d'une liaison dont les électrons du doublet de covalence ne sont pas séparés et sont entraînés simultanément par l'un des deux fragments.



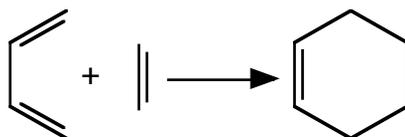
- Par *clivage homolytique*, dans lesquels les électrons de covalence sont séparés et emportés chacun par un fragment.



On obtient deux radicaux libres. Les réactions sont alors dites *radicalaires* et favorisées par des solvants non-polaires, provoquées par chauffage ou irradiation.

- Par une *réorganisation des orbitales* sans apparition d'ions, ni de radicaux libres. Ces réactions sont dites *électrocycliques* et sont également provoquées par chauffage ou irradiation. Ce sont des réactions très importantes.

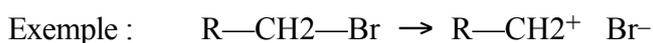
Exemple : Réaction de Diels et Alder



1. Éléments des réactions ioniques :

Ces réactions seront considérées comme le résultat de la combinaison d'une attaque et d'un départ. On distingue 4 éléments fondamentaux :

- Le *départ nucléofuge* (D_N), dans lequel l'élément partant emporte le doublet de liaison.



- Le *départ électrofuge* (D_E), dans lequel l'élément partant abandonne son doublet.

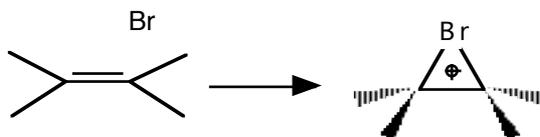
Exemple : Départ d'un proton.

- L'*attaque nucléophile* (A_N), dans laquelle l'élément entrant apporte son doublet sur le noyau attaqué.



- L'*attaque électrophile* (A_E), dans laquelle l'élément entrant se fixe sur un doublet de la molécule attaquée.

Exemple :

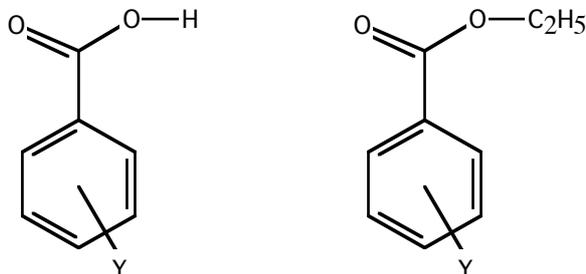


2. Effets inductifs - Effets mésomères :

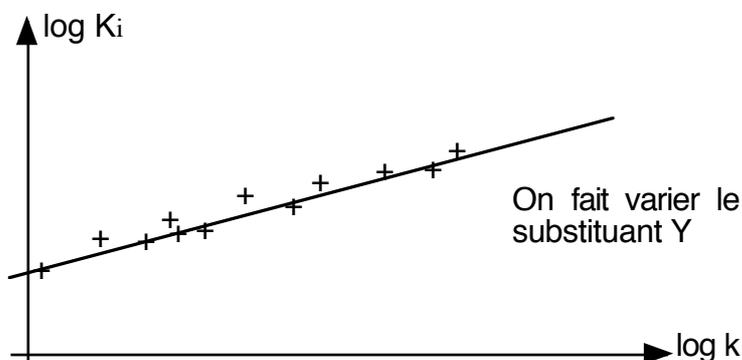
Voir un autre cours.

3. Évaluation quantitative des effets électroniques :

Soit un dérivé benzénique di-substitué en méta ou para.



Si l'on compare les constantes d'ionisation des acides benzoïques méta ou para-substitués, avec les constantes de vitesse d'hydrolyse k des esters correspondants, il existe une relation entre les logarithmes de ces valeurs :



$$\log k = \rho \log K_i + A$$

Dans cette équation, ρ dépend de la réaction envisagée, k est la constante de vitesse de la réaction considérée. On écrit cette équation sous la forme :

$$\log k = \rho \log K_i - \rho \log K_i^\circ + A + \rho \log K_i^\circ$$

K_i° est la constante d'ionisation de l'acide benzoïque non-substitué. Le terme $(A + \rho \log K_i^\circ)$ est égal à la valeur prise par $(\log k)$ lorsque $K_i = K_i^\circ$, c'est-à-dire au logarithme de la constante de vitesse k_0 correspondant au dérivé non-substitué.

$$A + \rho \log K_i^\circ = \log k_0$$

Le terme $\rho(\log K_i - \log K_i^\circ)$ dépend uniquement de la nature et de la position du substituant. On représente ce terme par $\rho\sigma$. D'où :

$$\log k = \rho\sigma + \log k_0$$

Équation de Hammett : $\log (k/k_0) = \rho\sigma$

Cette équation, montre que les vitesses de réaction des dérivés benzéniques méta et para-substitués sont fonctions de deux paramètres :

- L'un, ρ , dépend, pour une série donnée de composés, du type de réaction considérée.
- L'autre, σ , est caractéristique, pour une réaction donnée, du substituant et de sa position.

Quelques de valeurs de σ pour différents groupements :

Groupe	$\sigma_{\text{méta}}$	σ_{para}
-CH ₃	-0,07	-0,13
-O-H	0,095	-0,18
-O-CH ₃	0,08	-0,11
-Cl	0,37	0,24
-NO ₂	0,71	0,78
-NH ₂	-0,04	-0,17
-COOH	0,36	0,41
-CN	0,61	0,67

Les valeurs de σ positives traduisent une diminution de la densité électronique due à la transmission des effets $-I$ et $-M$, tandis que les valeurs négatives de σ traduisent une augmentation de la densité électronique due à la transmission des effets $+I$ et $+M$.

Pour certains groupes, le signe de σ peut s'inverser selon position méta ou para du substituant par suite de la différence de transmission des effets.

Exemple : Le groupe $-\text{OH}$ en para joue par son effet $+M$, alors qu'en méta il ne joue que par son effet $-I$.

Les effets en ortho ne sont pas mesurables, car l'effet stérique perturbe considérablement.

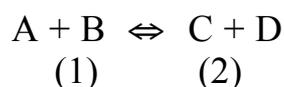
Remarque 1 : Dans certains cas particuliers, le substituant $-\text{CO}_2\text{H}$, par exemple, peut lui-même apporter des perturbations sur le substituant $-\text{Y}$. On doit alors modifier les références. On peut prendre, par exemple, comme nouvelle référence, les vitesses d'hydrolyse du chlorure de cumyle méta ou para-substitué si les réactions étudiées font intervenir des carbocations stabilisés : on définit un σ^+ . On peut être amené à définir un σ^- avec comme référence la protonation des amines.

Remarque 2 : La relation d'Hammett permet de montrer que parmi les halogènes, le fluor est le meilleur attracteur par effet $-I$, mais aussi le meilleur donneur par effet $+M$ (effet $-I$: +0,53 ; effet $+M$: -0,71).

4. État de transition - Définition :

Une réaction chimique, quelle qu'elle soit, implique la rencontre de deux molécules et la rupture ou l'établissement de liaisons. Il existe donc un moment où le système composé par ces deux molécules entrant en réaction, est réversible. Ceci est aussi vrai pour une molécule qui se décompose, une molécule et un ion qui interagissent, ou 2 ions...

Soit l'équilibre :



La variation d'énergie libre du système pour la transformation (1)→(2) s'écrit :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \Delta H - T\Delta S$$

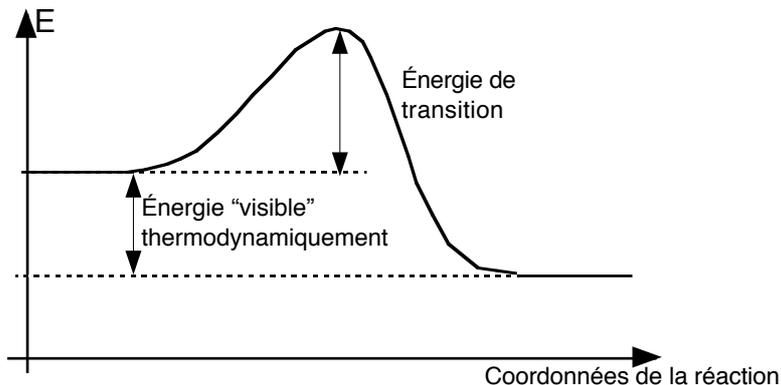
La constante d'équilibre du système est :

$$K = \frac{[\text{C}][\text{D}]}{[\text{A}][\text{B}]}$$

$$d(\log K)/dT = \Delta G/RT^2$$

$$\text{d'où : } \log K = -\Delta G/RT = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

La variation de l'énergie d'une réaction en fonction de l'avancement de la réaction présente l'allure suivante :



Il y a un passage par un maximum. Pour qu'une réaction se produise, les réactifs doivent disposer d'une *énergie d'activation* ΔG^\ddagger . D'autre part, toutes les molécules activées ne réagissent pas nécessairement. Il intervient un *facteur d'entropie* ΔS^\ddagger qui traduit une certaine probabilité. Le supplément d'énergie comportant à la fois l'énergie d'activation et le facteur probabilité constitue l'*énergie libre d'activation*.

Le maximum de la courbe correspond à l'état généralement appelé *état de transition* ou *complexe activé*. Cet état de transition ne peut pas constituer un intermédiaire isolable. À partir de cet état de transition, le système peut aussi bien progresser que régresser, son énergie potentielle diminuant dans les deux cas.

L'*état de transition* est différent d'un *intermédiaire réactionnel*. En effet, dans l'état de transition, toute élongation interatomique entraîne la rupture, tandis que dans un intermédiaire réactionnel, il peut y avoir des élongations sans rupture.

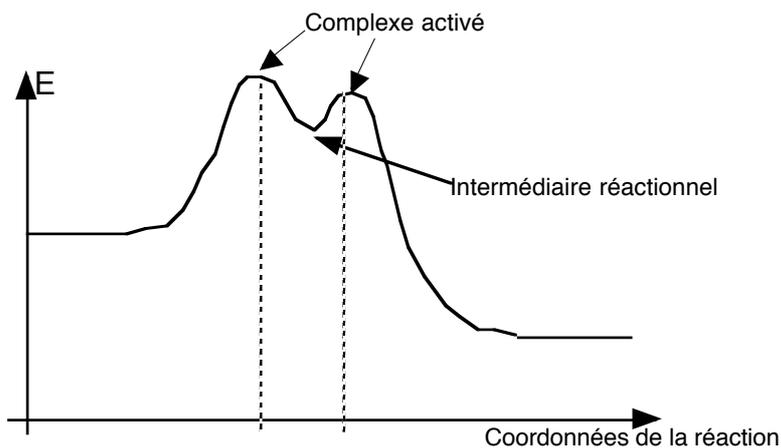
Plus l'énergie d'activation E_a est élevée, plus la réaction est difficile à réaliser, c'est-à-dire lente. Il faut, par exemple, fournir de l'énergie par chauffage.

$$E_a = \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$$

Énergie
Enthalpie
Entropie
d'activation
d'activation
d'activation

L'énergie de la réaction est la différence entre l'état initial et l'état final.

- $\Delta G < 0$ fi réaction exothermique
- $\Delta G > 0$ fi réaction endothermique
- $\Delta G = 0$ fi réaction athermique

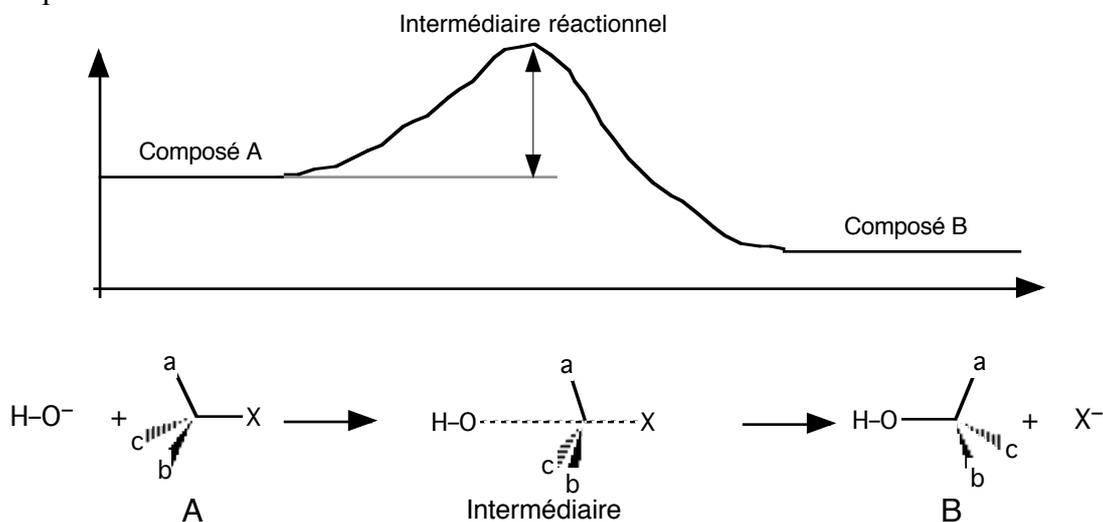


Une transformation peut aussi s'effectuer en plusieurs stades successifs passant par plusieurs intermédiaires. Ces intermédiaires peuvent être des entités réactives positives (carbocations), négatives (carbanions), neutres (radicaux libres) ou des complexes π ou σ .

Postulat de Hammond :

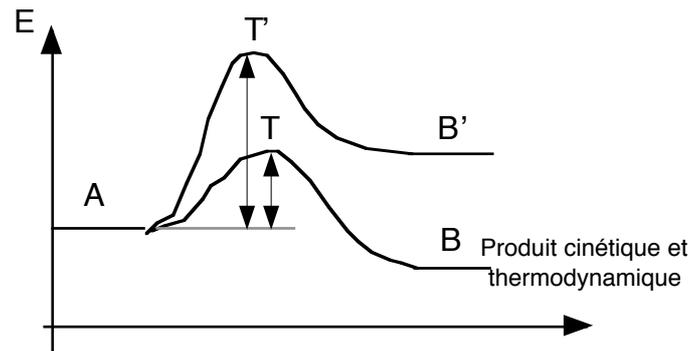
D'après Hammond, une faible variation d'énergie dans une molécule ne peut correspondre qu'à une faible modification de structure. Par conséquent, l'état de transition doit être structuralement proche de la molécule dont le niveau énergétique est le plus voisin du sien. En d'autres termes, dans une réaction exothermique, l'état de transition sera plus proche de la structure de la molécule de départ, et dans une réaction endothermique, l'état de transition sera plus proche de la structure de la molécule d'arrivée.

Exemple :

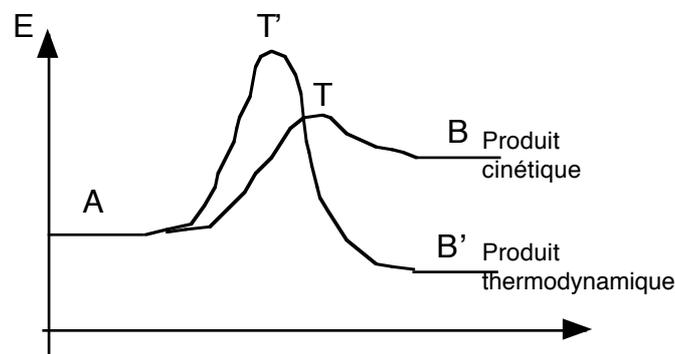


5. Réactions cinétiquement et thermodynamiquement contrôlées :

Lorsqu'un produit A peut donner lieu à la formation de deux produits B et B' (souvent isomères), les proportions relatives des produits formés ne dépendent que de la différence d'énergie entre les états T, T', et A, quelque soit les niveaux énergétiques B et B'. Nous dirons que la réaction est soumise à un *contrôle cinétique*.



Toutefois, lorsque la réaction est réversible et que l'on permet à l'équilibre de s'établir, c'est la différence entre les niveaux énergétiques B et B' qui imposent les proportions de chacun des corps B et B' dans les mélanges obtenus.



Lorsque les courbes se croisent de cette façon, partant de A, on forme très rapidement une plus grande quantité de B car l'état de transition T est plus bas et B est le produit cinétique. La réaction est sous *contrôle cinétique*.

Mais si l'on continue à chauffer, le passage de B à A peut être possible, et une partie de B se transforme en B et B'. On a donc une augmentation de la quantité de B' au détriment de B, pouvant aller jusqu'à disparition de B. B' est alors le produit thermodynamique. La réaction est sous *contrôle thermodynamique*.