

Introduction à la chimie organique : réactivité

Lycée Chateaubriand

24 – 25

Plan

- 1 Contrôler une réaction : pourquoi faire ?
- 2 Orientation des réactions
 - Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique
- 3 Modèles de réactivité
 - Aspect microscopique
 - Postulat de HAMMOND (1955)

Sommaire

- 1 Contrôler une réaction : pourquoi faire ?
- 2 Orientation des réactions
- 3 Modèles de réactivité

Contrôler une réaction : pourquoi faire ?

Contrôler une réaction

Dans l'industrie, on cherche à obtenir un produit avec la meilleure conversion et le **meilleur rendement possible** afin de **limiter au maximum les coûts** de séparation et de retraitement des produits et des solvants.

Il faut donc ajuster au mieux les conditions opératoires de sorte à optimiser la réaction, autrement dit, la **contrôler**.

Contrôler une réaction : comment fait-on ?

Optimiser une synthèse

- optimiser la synthèse elle-même : obtenir le meilleur rendement possible

Contrôler une réaction : comment fait-on ?

Optimiser une synthèse

- optimiser la synthèse elle-même : obtenir le meilleur rendement possible
 - la température ;
 - le solvant ;
 - le pH ;
 - ...

Contrôler une réaction : comment fait-on ?

Optimiser une synthèse

- optimiser la synthèse elle-même : obtenir le meilleur rendement possible
 - la température ;
 - le solvant ;
 - le pH ;
 - ...
- optimiser les traitements : obtenir le produit le plus pur possible :

Contrôler une réaction : comment fait-on ?

Optimiser une synthèse

- optimiser la synthèse elle-même : obtenir le meilleur rendement possible
 - la température ;
 - le solvant ;
 - le pH ;
 - ...
- optimiser les traitements : obtenir le produit le plus pur possible :
 - les extractions ;
 - les lavages ;
 - les séparations (chromatographies) ;
 - les purifications (recristallisation, distillation ...)

Sommaire

- 1 Contrôler une réaction : pourquoi faire ?
- 2 Orientation des réactions
 - Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique
- 3 Modèles de réactivité

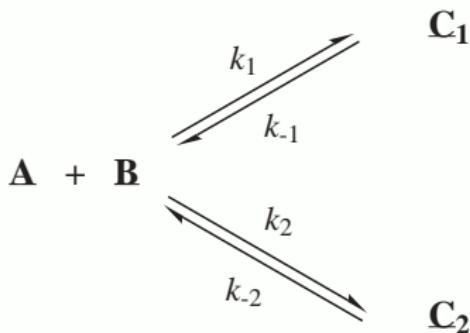
Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique

Position du problème

La réaction chimique n'est en général pas univoque.

On va donc s'intéresser à des réactions compétitives.

Quel composé se forme préférentiellement ...



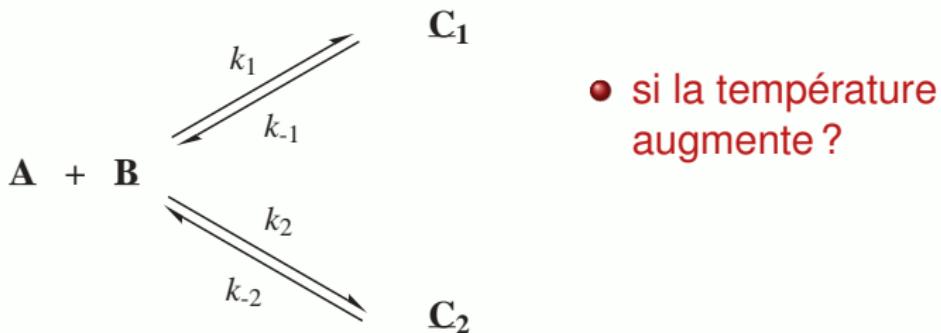
Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique

Position du problème

La réaction chimique n'est en général pas univoque.

On va donc s'intéresser à des réactions compétitives.

Quel composé se forme préférentiellement ...



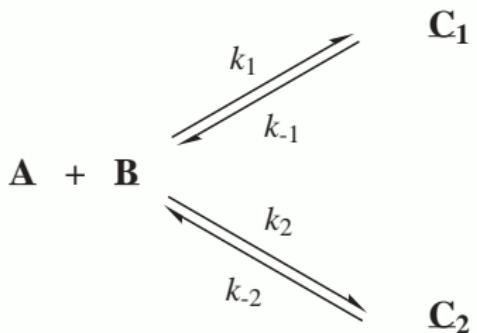
Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique

Position du problème

La réaction chimique n'est en général pas univoque.

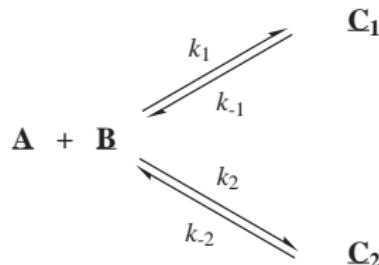
On va donc s'intéresser à des réactions compétitives.

Quel composé se forme préférentiellement ...



- si la température augmente ?
- si on laisse le milieu réagir plus longtemps ?

Contrôle cinétique



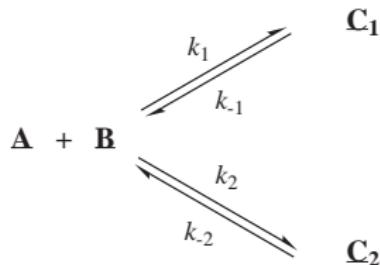
Définition : contrôle cinétique

Si le rapport $\frac{[C_2]}{[C_1]}$ est contrôlé par les grandeurs cinétiques, la **réaction** sera dite **sous contrôle cinétique** (CC).

Définition : produit cinétique

Si $k_2 > k_1$ alors $[C_2] > [C_1]$: C_2 se forme **plus vite** que C_1 .
On dit que C_2 est le **produit cinétique**.

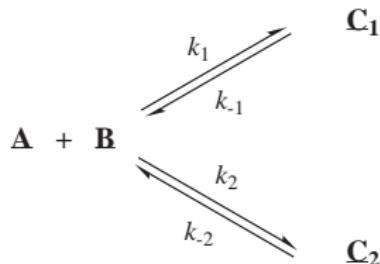
Contrôle thermodynamique



L'équilibre $C_1 \rightleftharpoons C_2$ est établi, on a donc atteint un **régime stationnaire** :

$$K^\circ(T) = \frac{[C_2]}{[C_1]}$$

Contrôle thermodynamique



L'équilibre C₁ ⇌ C₂ est établi, on a donc atteint un **régime stationnaire** :

$$K^\circ(T) = \frac{[C_2]}{[C_1]}$$

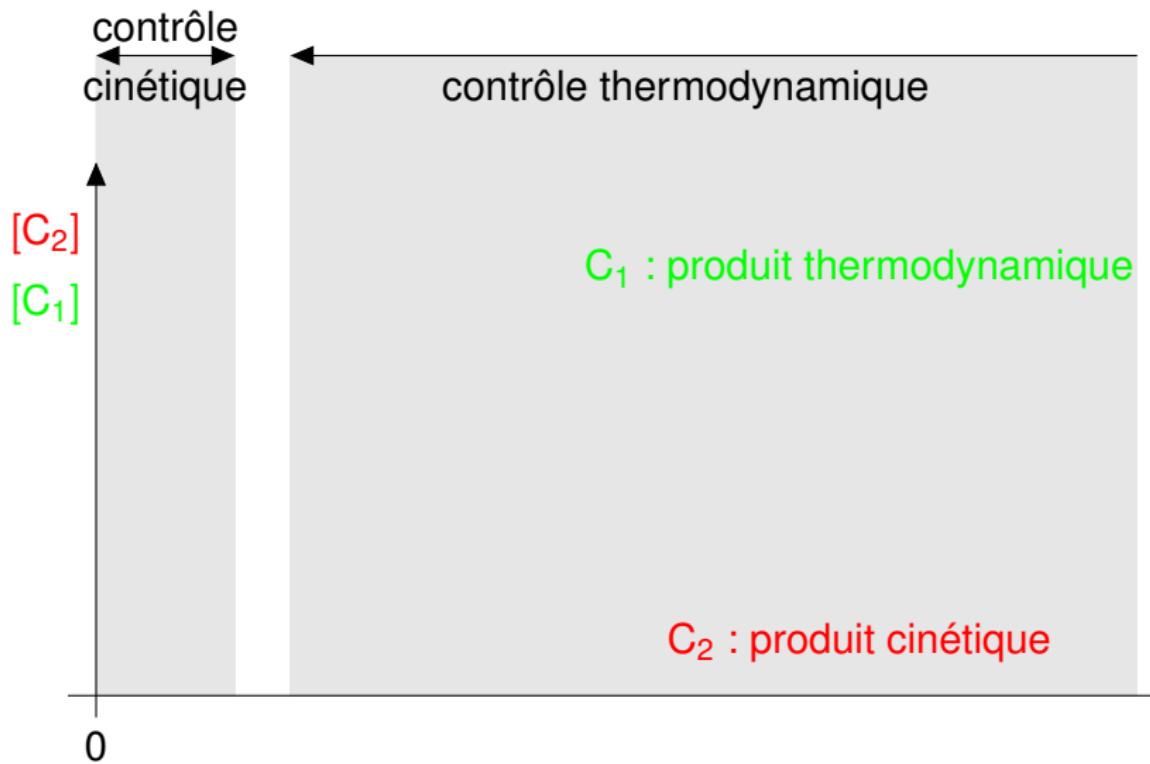
Définition : contrôle thermodynamique

Si $\frac{[C_2]}{[C_1]}$ est contrôlé par les grandeurs thermodynamiques, la **réaction** sera dite **sous contrôle thermodynamique** (CT).

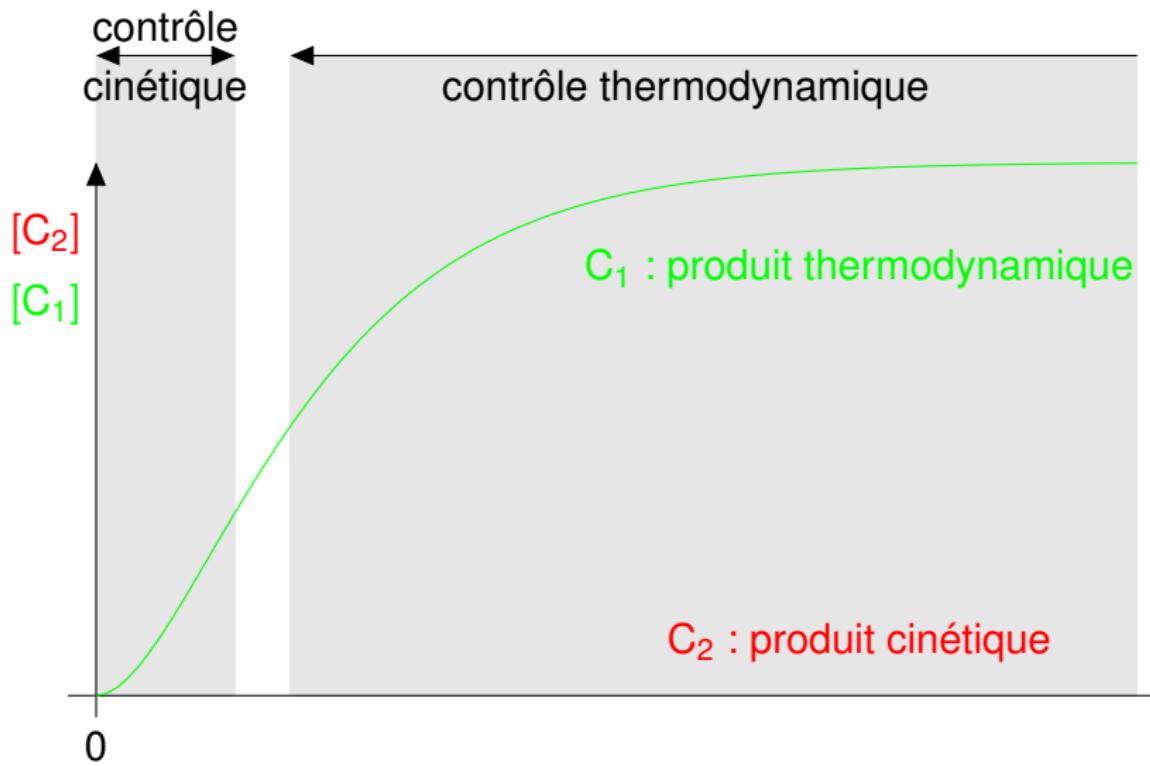
Définition : produit thermodynamique

Si $K^\circ(T) < 1$ alors $[C_1] > [C_2]$: C₁ est **plus stable** que C₂.
 On dit que C₁ est le **produit thermodynamique**.

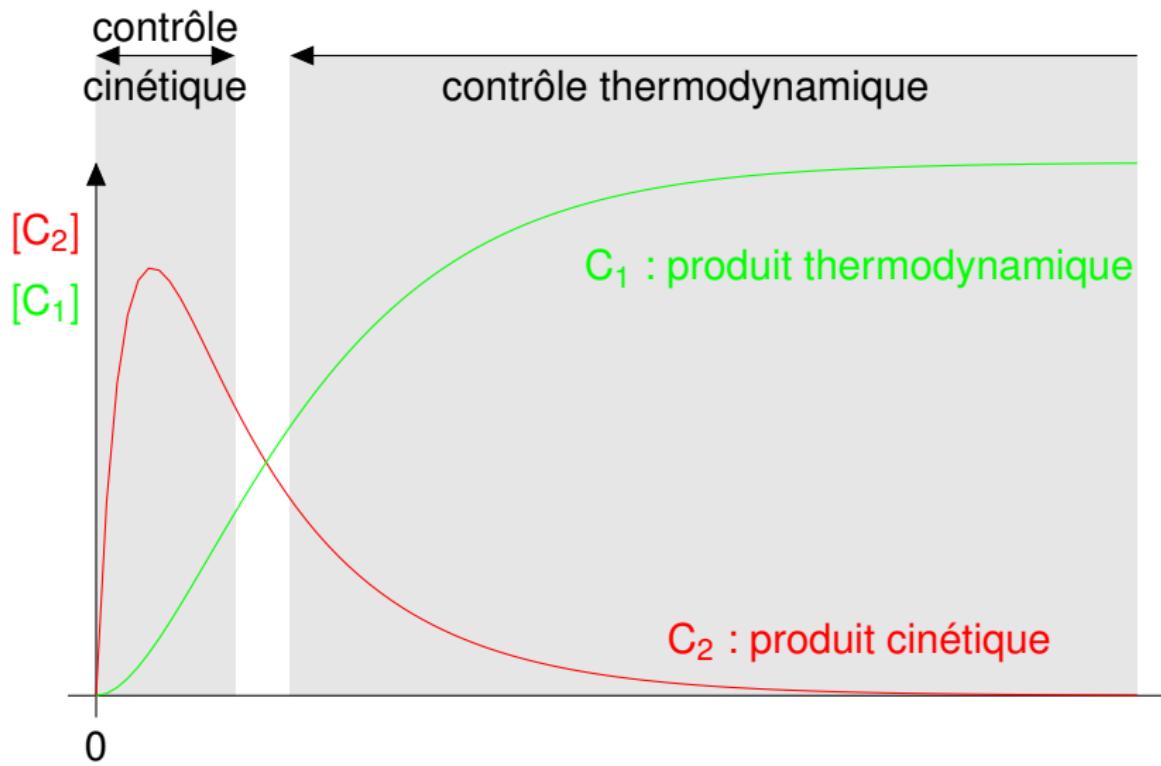
CC vs CT



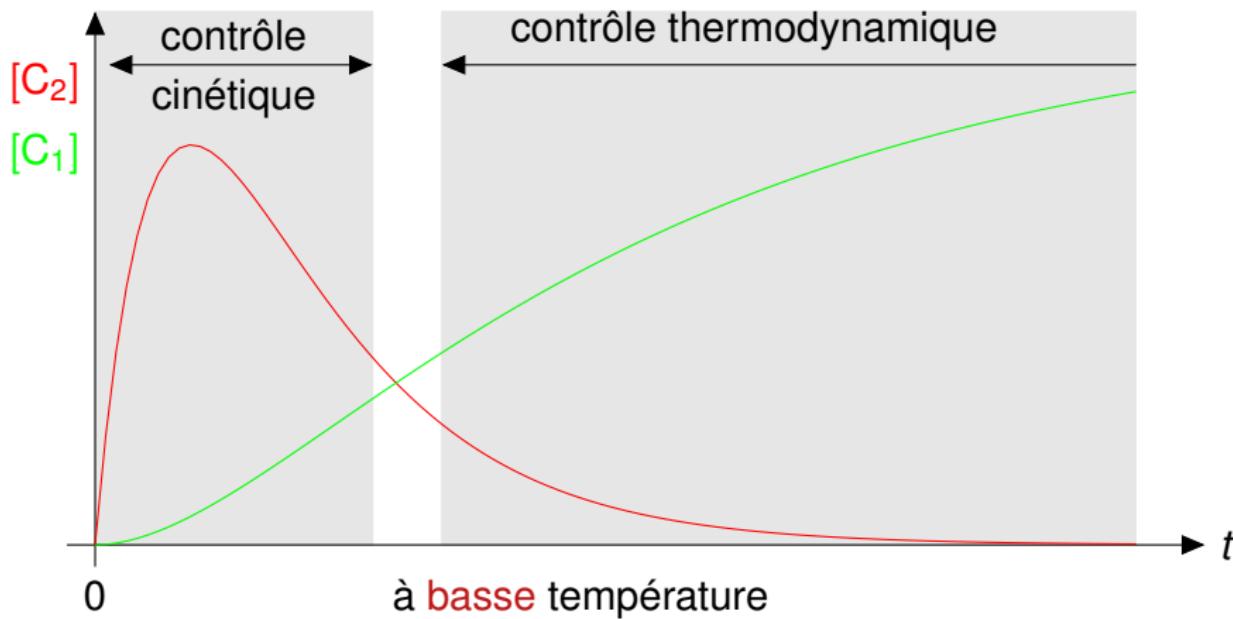
CC vs CT



CC vs CT

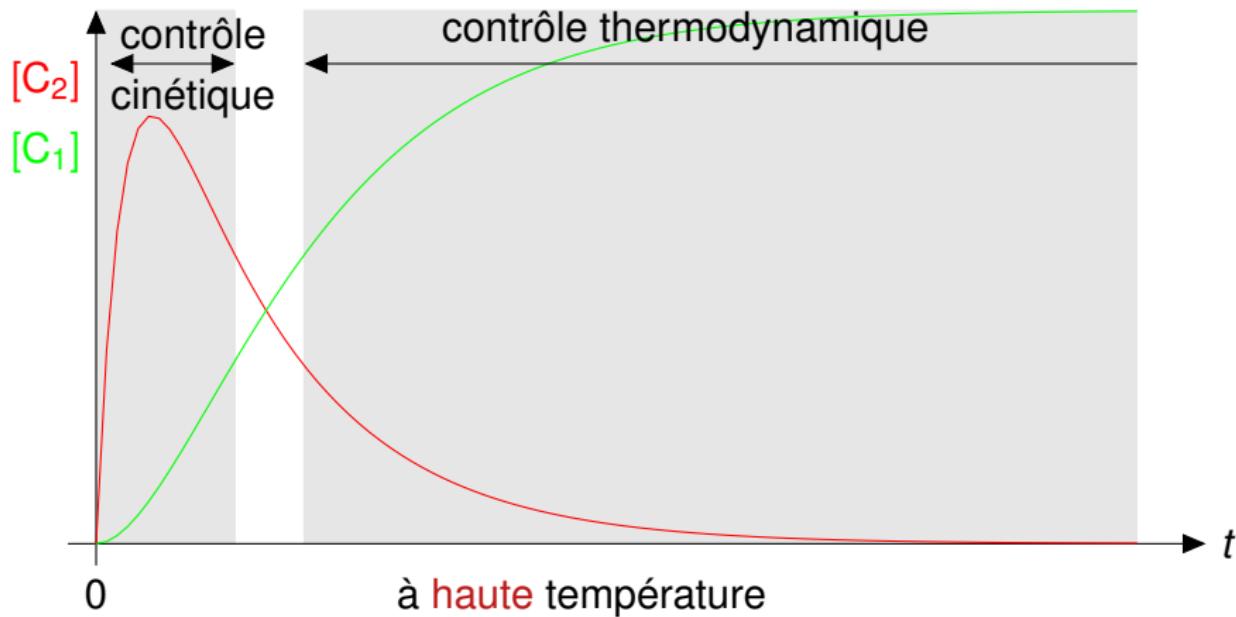


Effet de la température



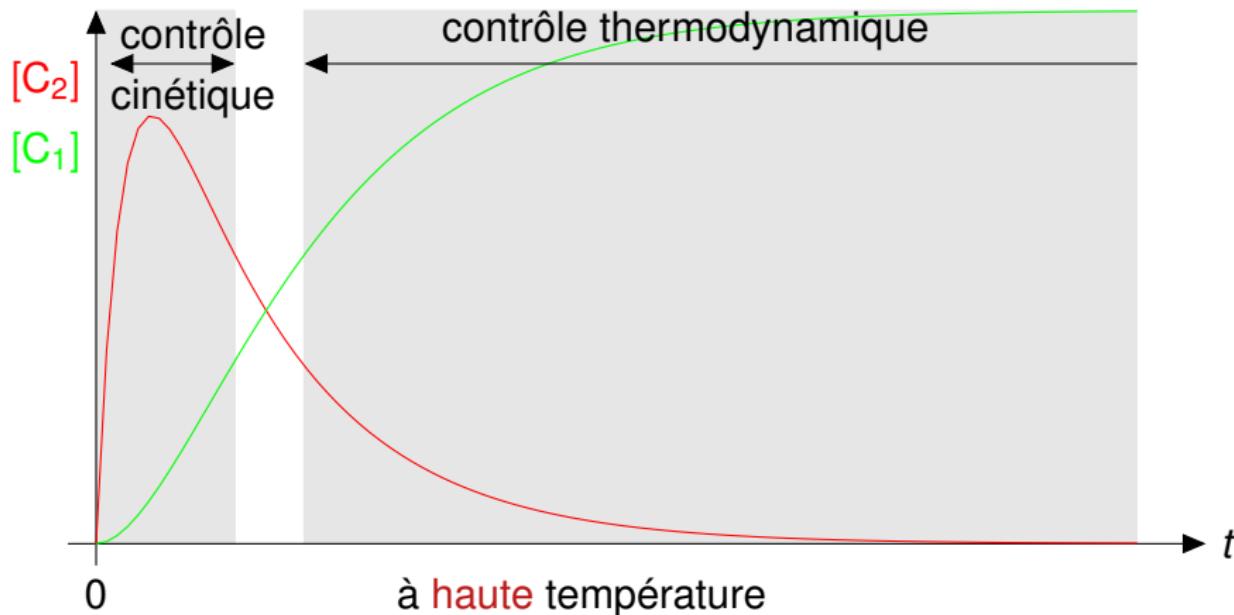
La température favorise un contrôle ...

Effet de la température



La température favorise un contrôle ...

Effet de la température



La température favorise un contrôle **thermodynamique**.

Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique

Conclusion

- Si le produit thermodynamique est le produit désiré ...
c'est effectivement lui qui sera obtenu au bout d'un certain temps.
Mais on n'a aucun contrôle sur la réaction.

Contrôle thermodynamique - Contrôle cinétique

Conclusion

- Si le produit thermodynamique est le produit désiré ...
c'est effectivement lui qui sera obtenu au bout d'un certain temps.
Mais on n'a aucun contrôle sur la réaction.
- Pour pouvoir **contrôler une réaction**, c'est-à-dire **choisir** le produit que l'on veut former, **on doit se placer dans les conditions cinétiques**.

Dans ces conditions, le choix des paramètres est primordial, celui du solvant en particulier.

Afin de favoriser les conditions cinétiques, fréquemment au laboratoire, on travaille à basse température.

Sommaire

1 Contrôler une réaction : pourquoi faire ?

2 Orientation des réactions

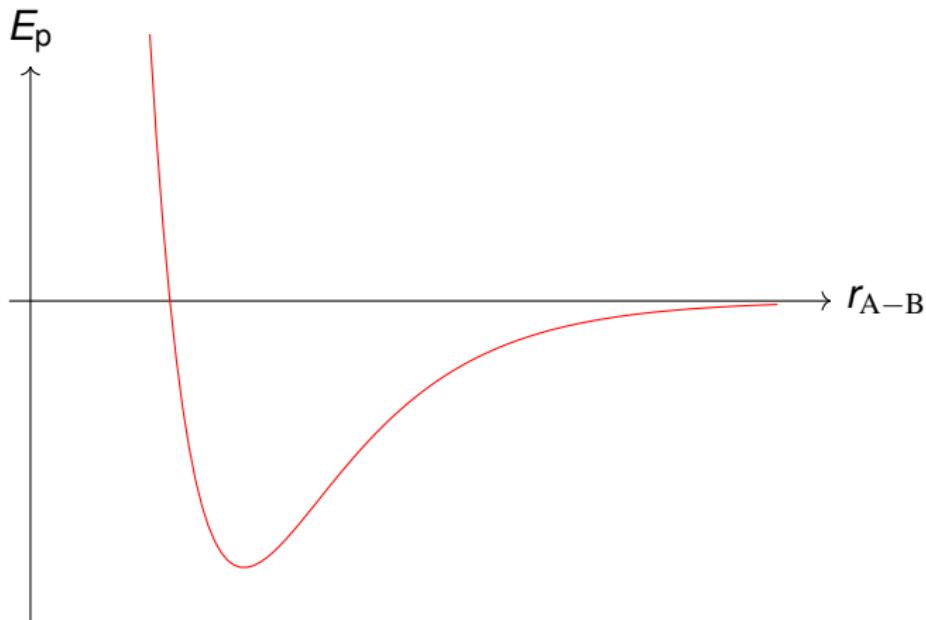
3 Modèles de réactivité

- Aspect microscopique
- Postulat de HAMMOND (1955)

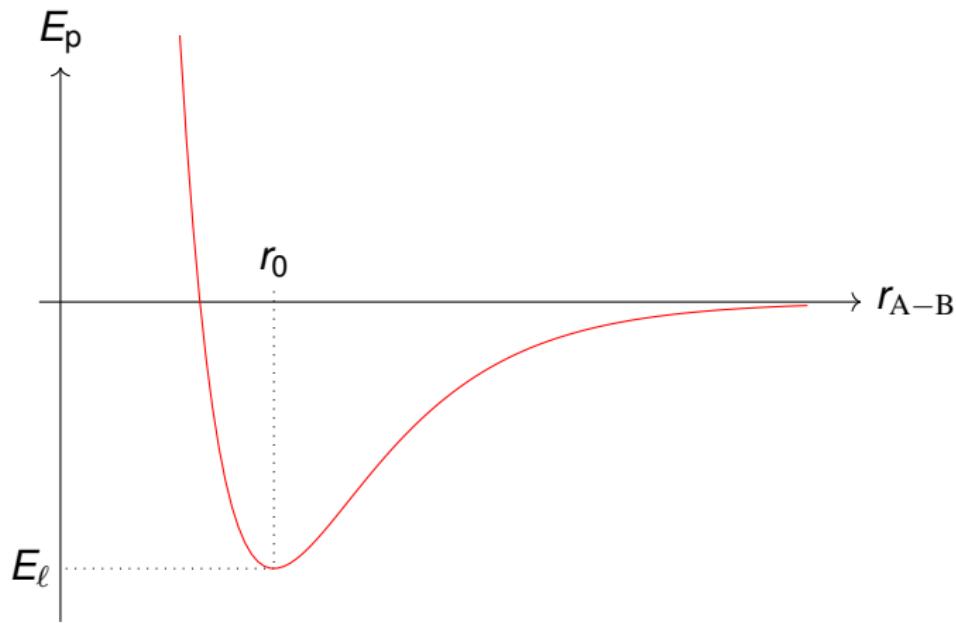
Modèle de liaison chimique : le potentiel de Morse



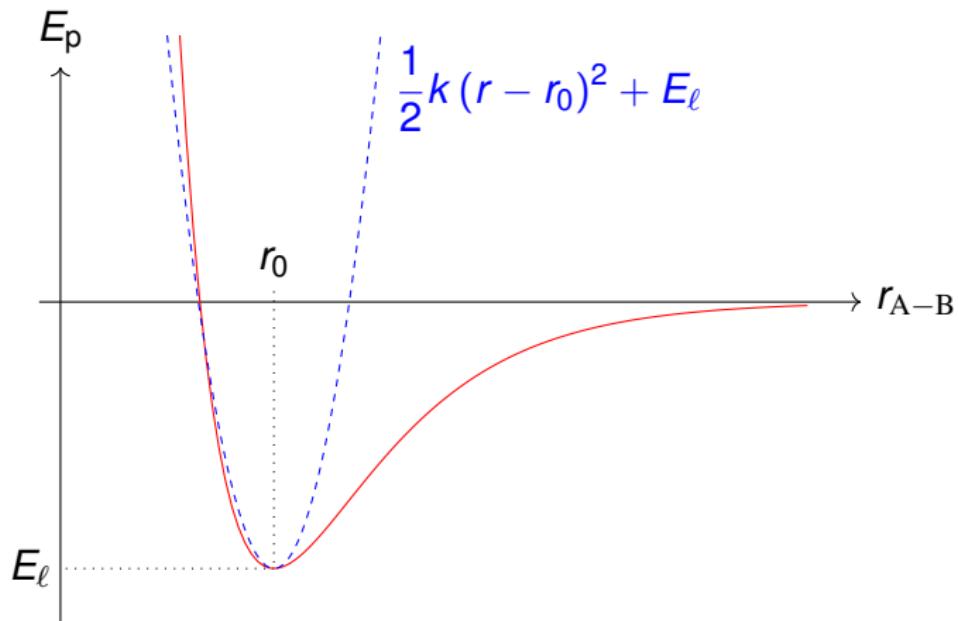
Modèle de liaison chimique : le potentiel de Morse



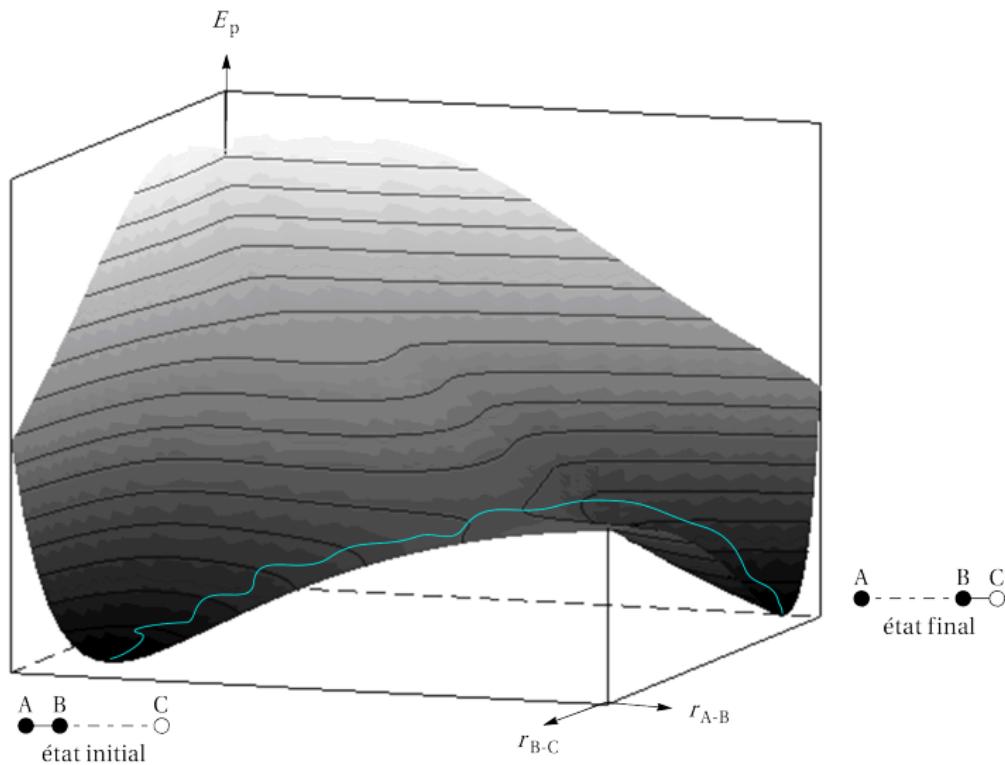
Modèle de liaison chimique : le potentiel de Morse



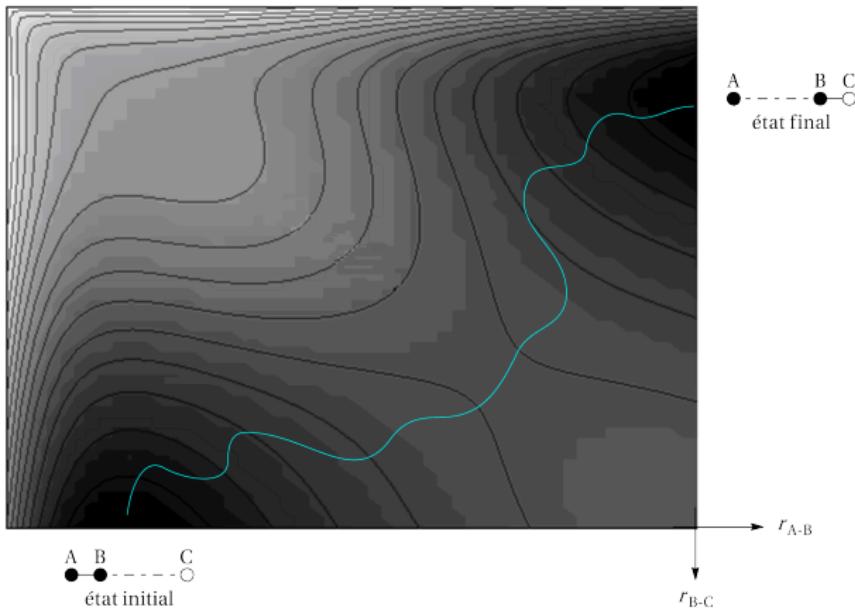
Modèle de liaison chimique : le potentiel de Morse



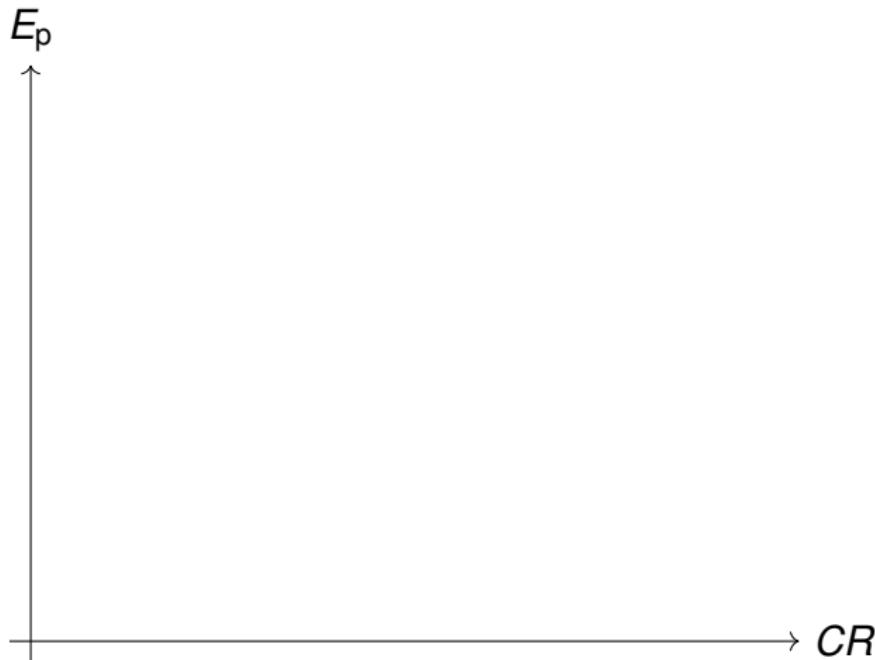
À 3 dimensions



À 3 dimensions



Coordonnée de réaction (*CR*)



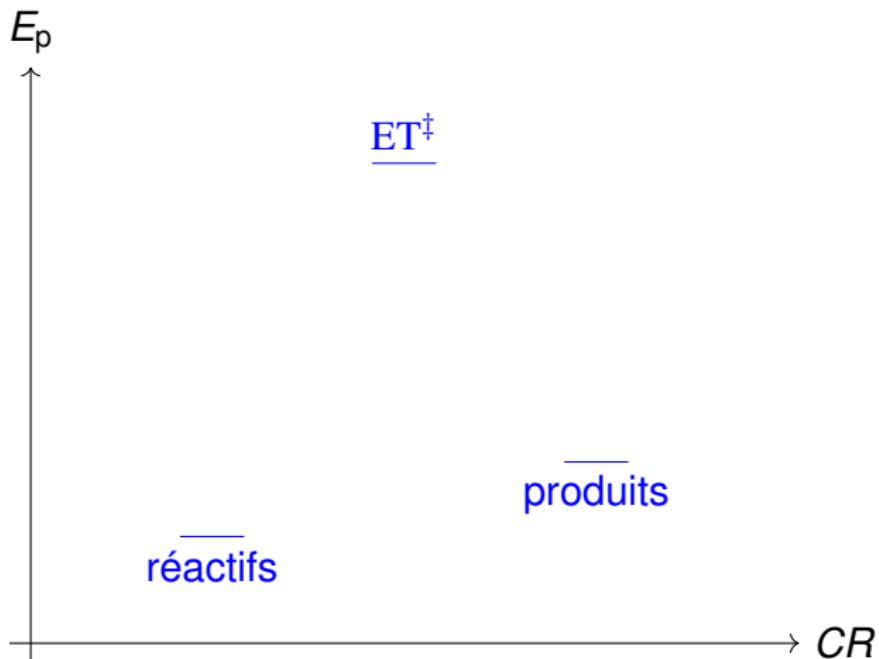
Coordonnée de réaction



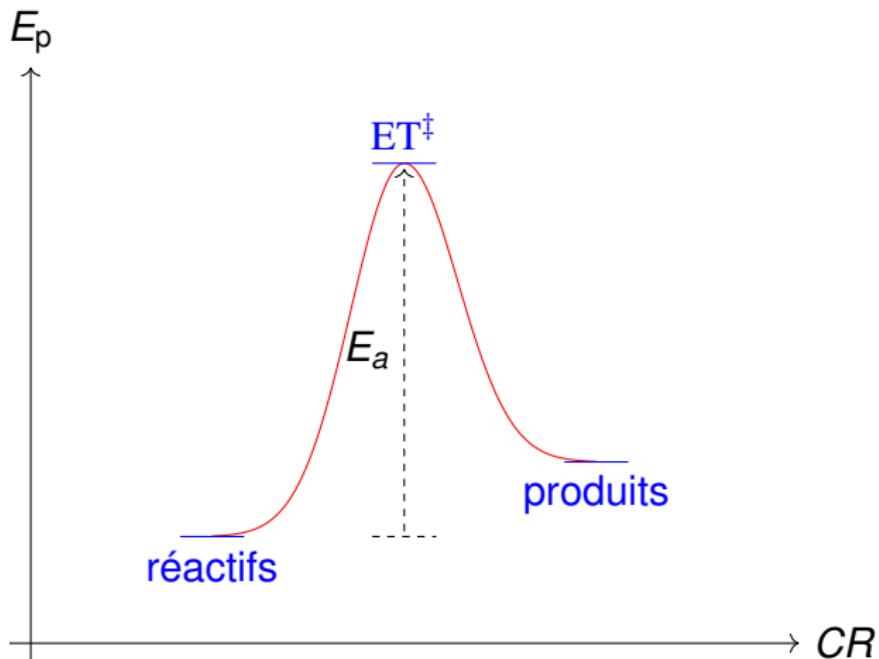
réactifs

produits

Coordonnée de réaction



Coordonnée de réaction

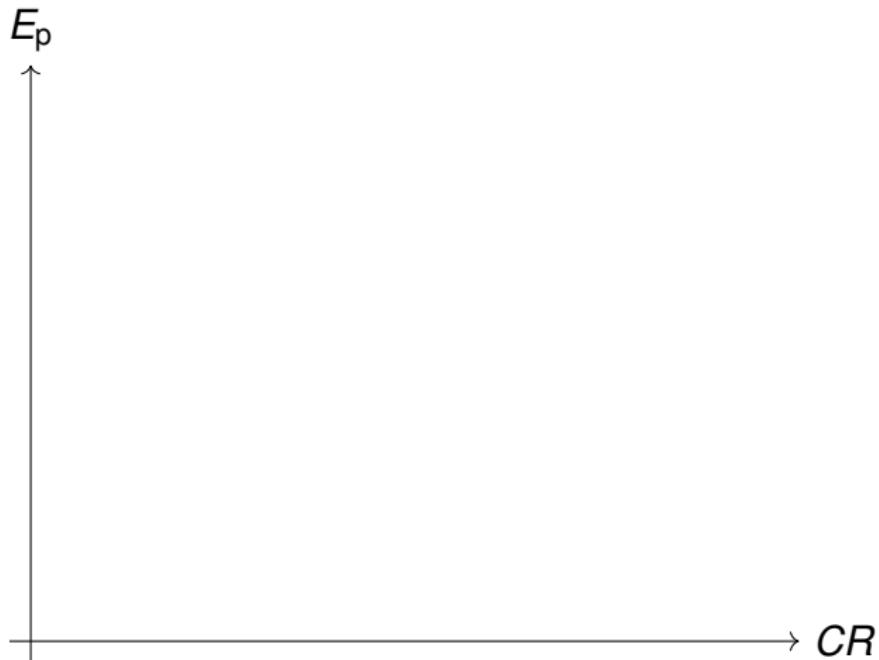


Postulat de HAMMOND

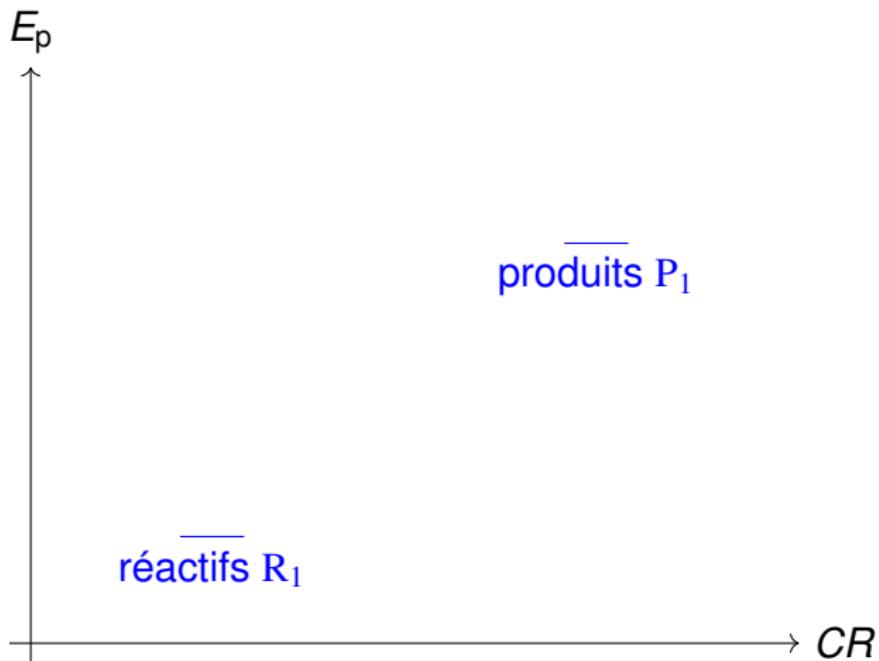
Énoncé

Deux états consécutifs dans un processus réactionnel ayant des énergies proches ont des structures proches.

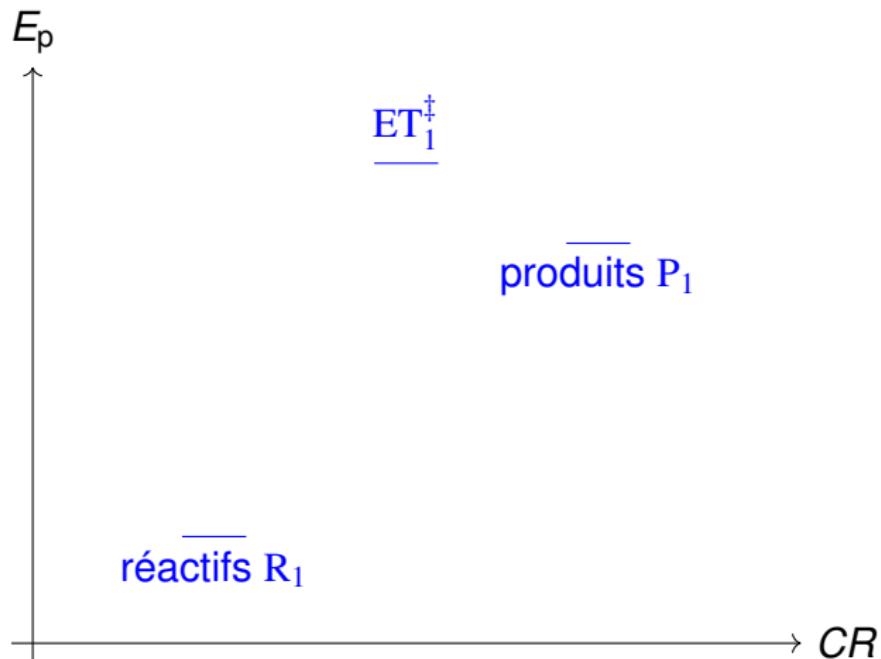
État de transition tardif



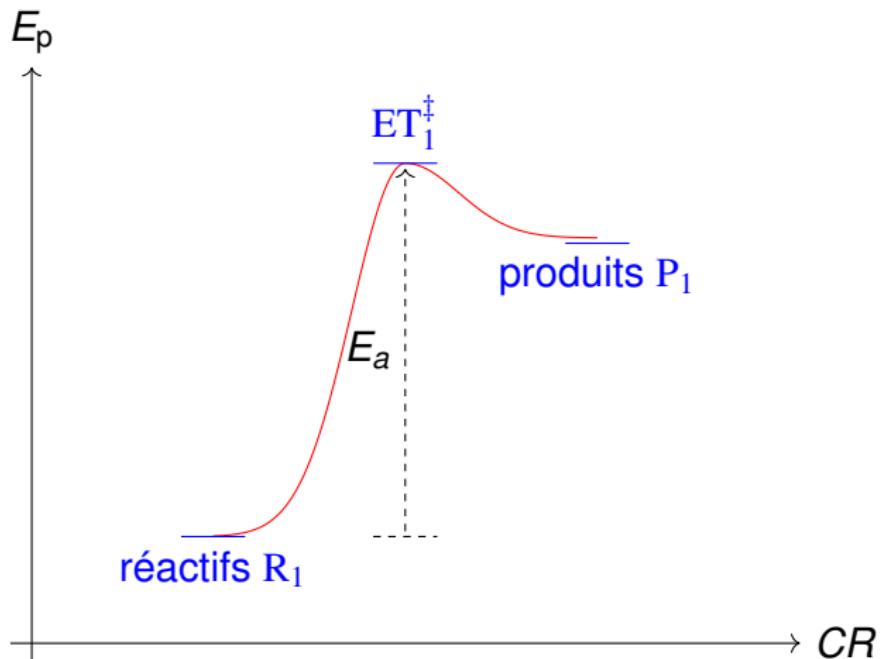
État de transition tardif



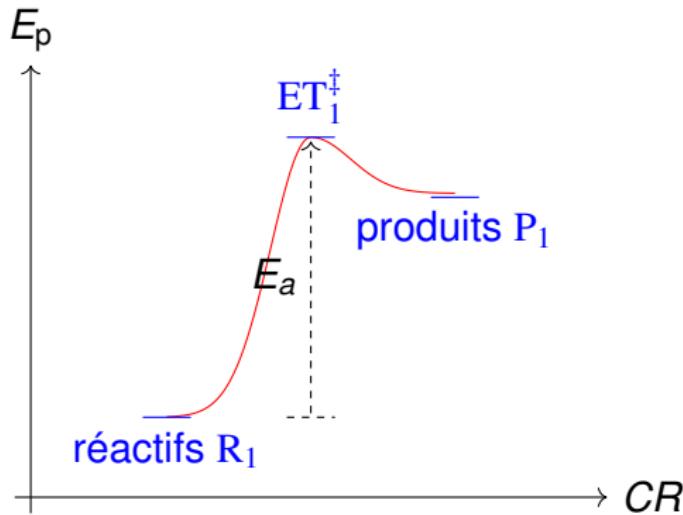
État de transition tardif



État de transition tardif

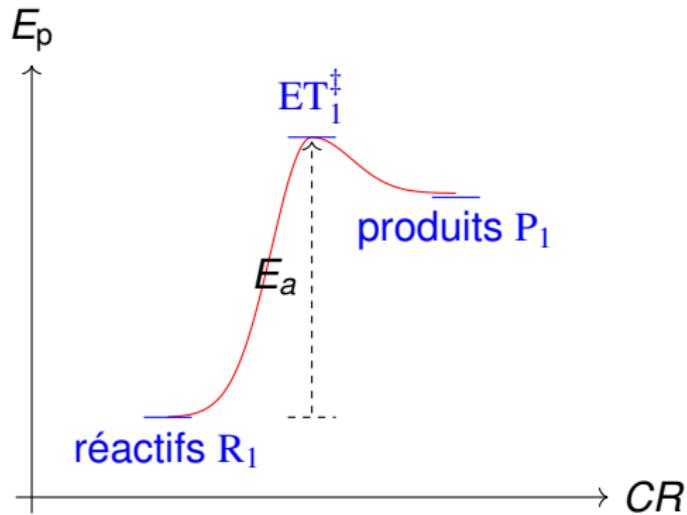


Postulat de HAMMOND



État de transition tardif

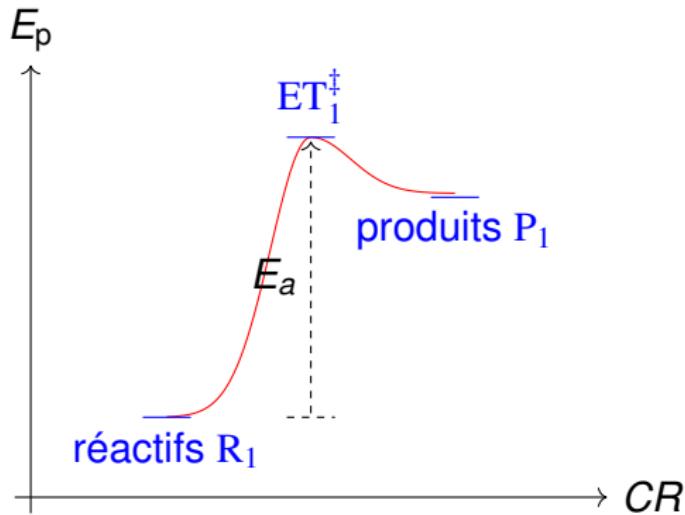
Postulat de HAMMOND



État de transition tardif

$$E_p(ET_1^\ddagger) \simeq E_p(P_1)$$

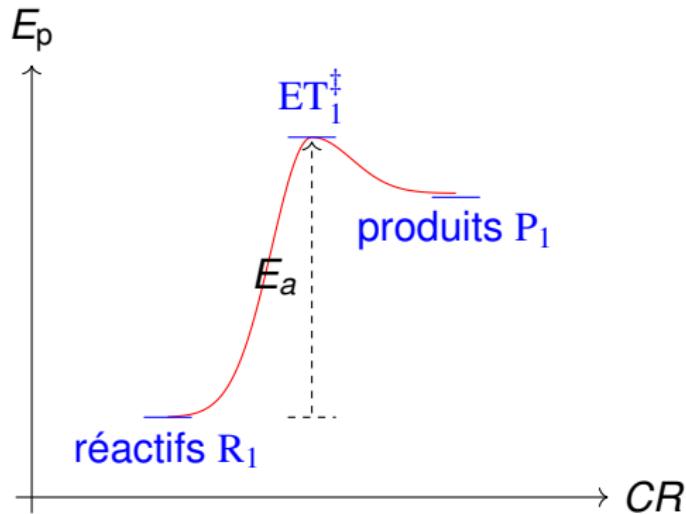
Postulat de HAMMOND



État de transition tardif

$E_p(ET_1^\ddagger) \simeq E_p(P_1)$ ET ET_1^\ddagger et P_1 sont successifs :

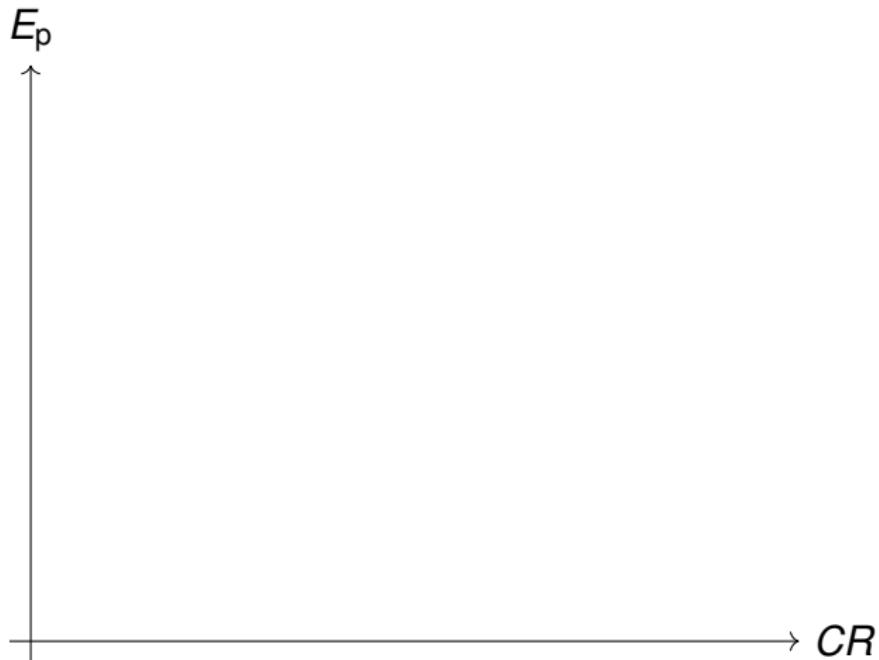
Postulat de HAMMOND



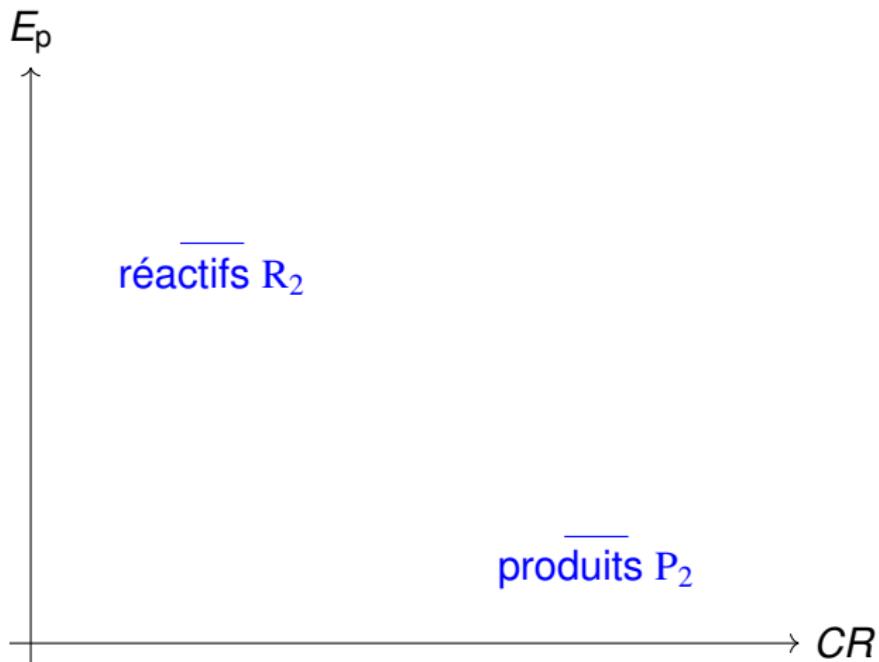
État de transition tardif

$E_p(ET_1^\ddagger) \simeq E_p(P_1)$ ET ET_1^\ddagger et P_1 sont successifs :
 ET_1^\ddagger a une structure proche de celle de P_1 .

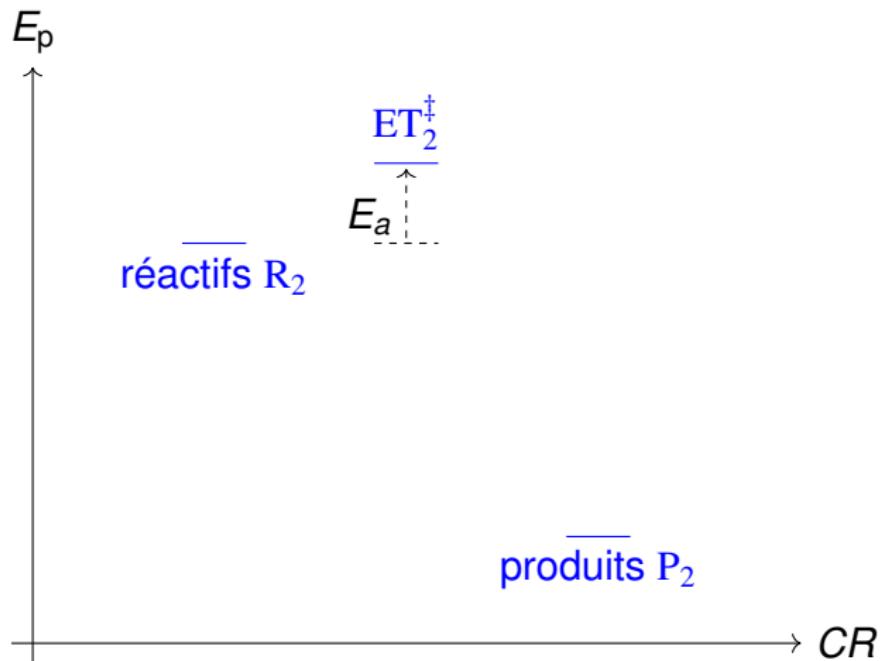
État de transition précoce



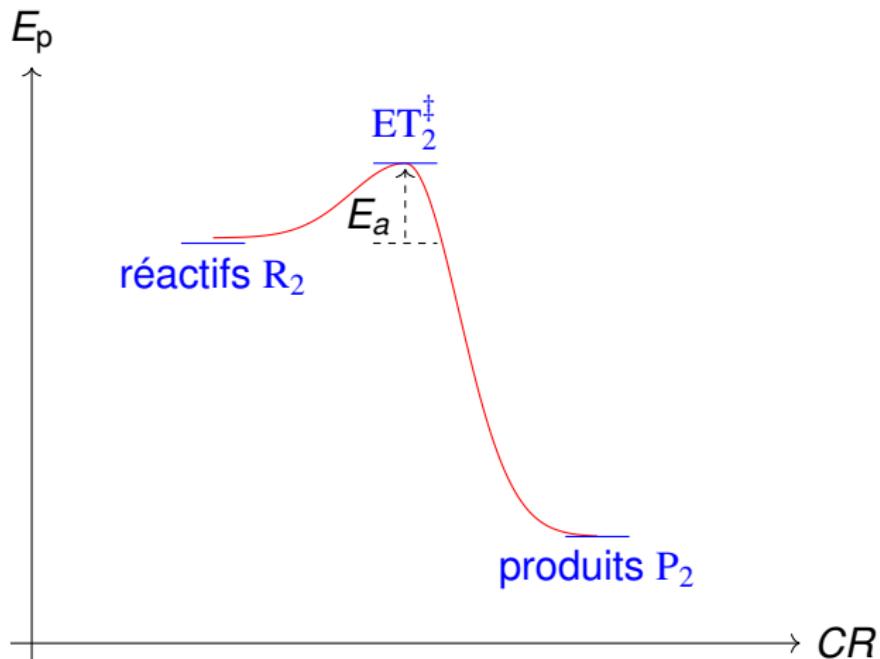
État de transition précoce



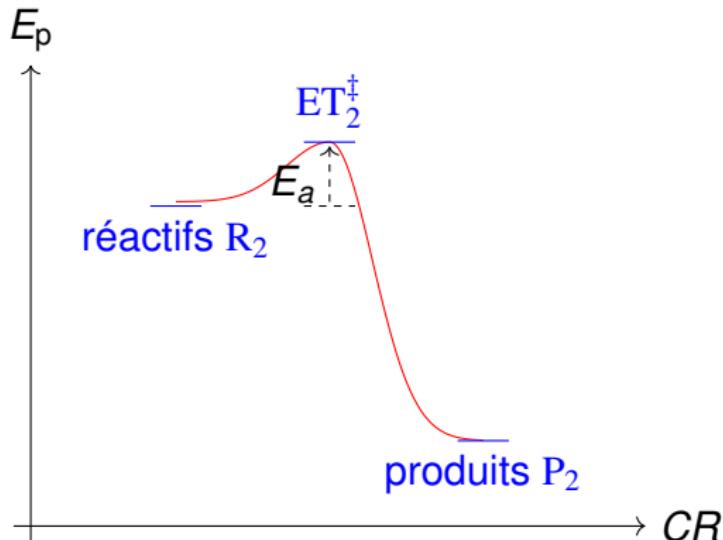
État de transition précoce



État de transition précoce



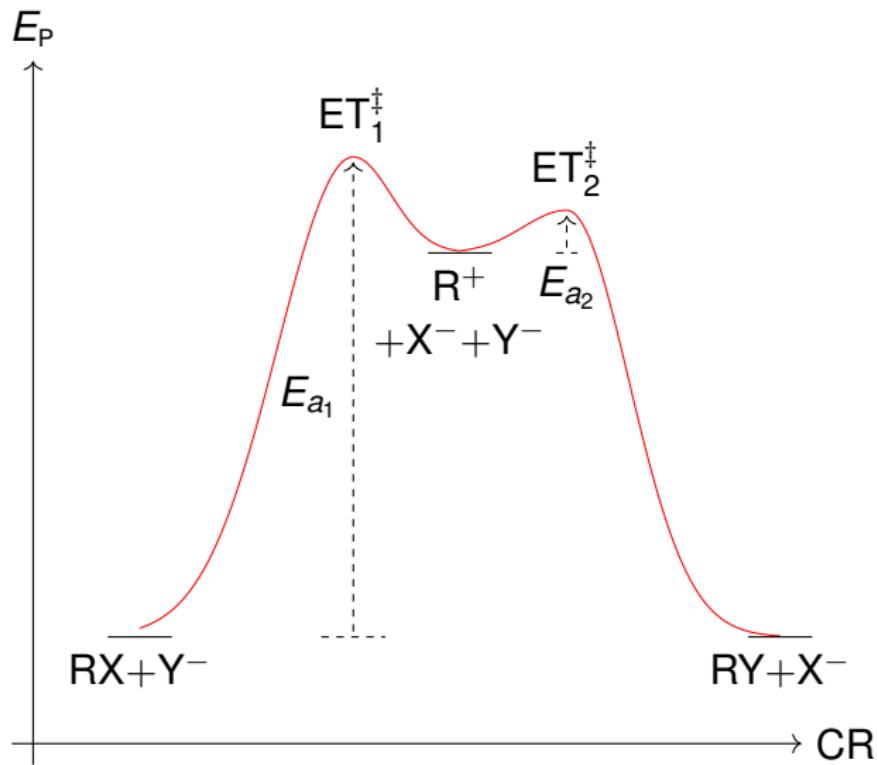
Postulat de HAMMOND



Etat de transition précoce

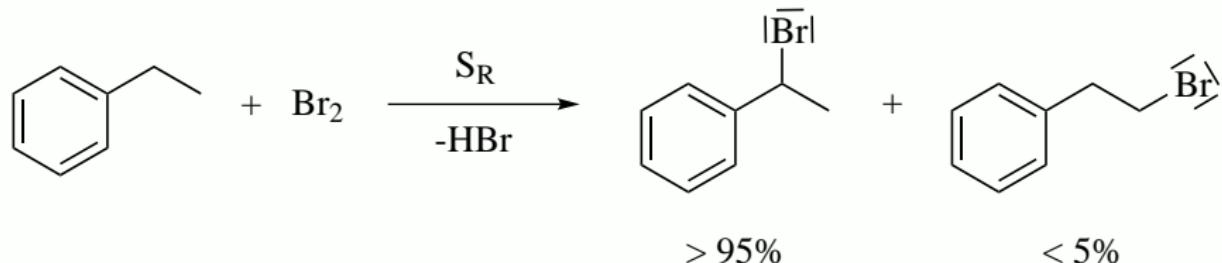
D'après le postulat de HAMMOND, ET_2^\ddagger « ressemble » à R_2 .

Profil avec intermédiaire réactionnel

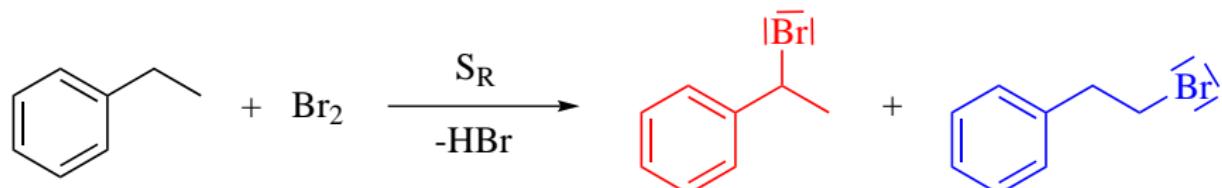


Postulat de HAMMOND

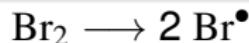
Exemple



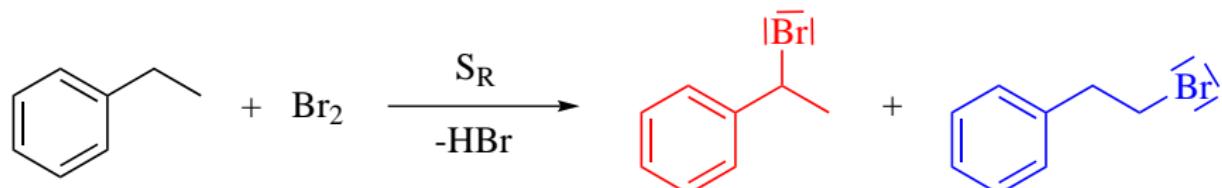
Postulat de HAMMOND



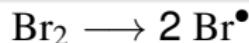
Mécanisme



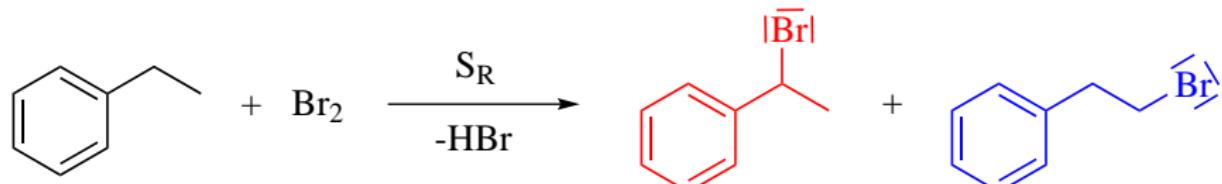
Postulat de HAMMOND



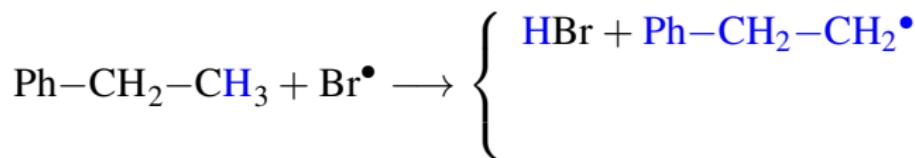
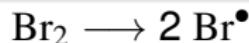
Mécanisme



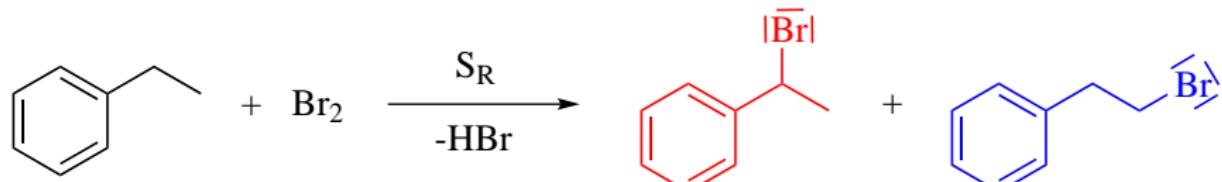
Postulat de HAMMOND



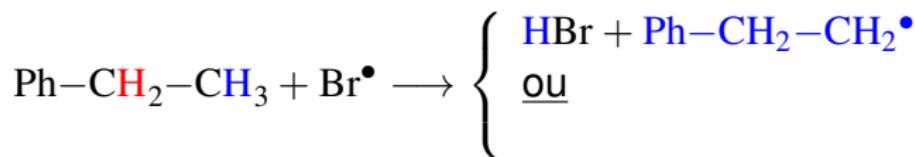
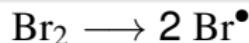
Mécanisme



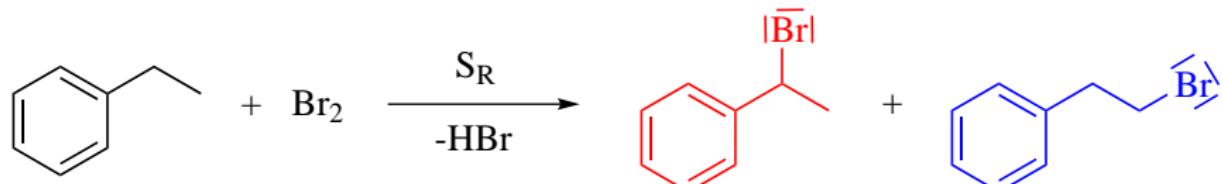
Postulat de HAMMOND



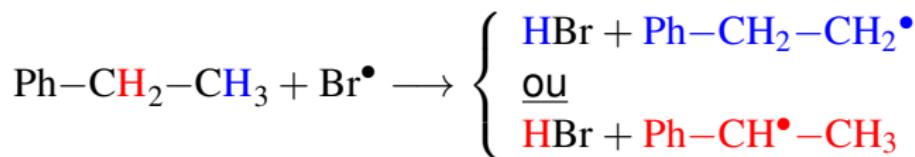
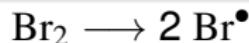
Mécanisme



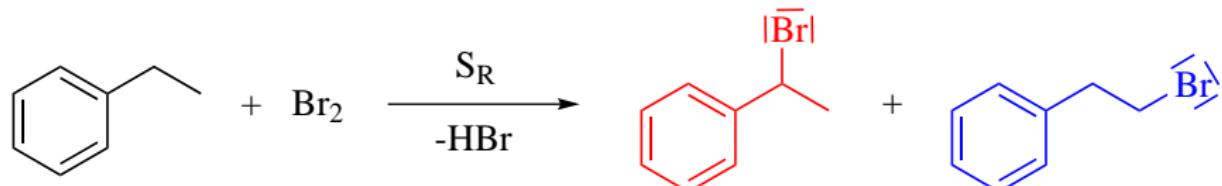
Postulat de HAMMOND



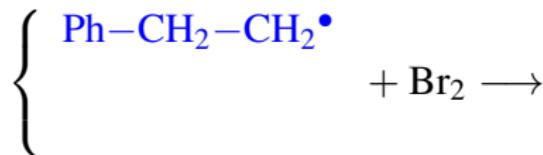
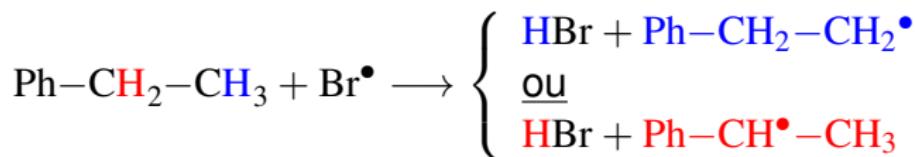
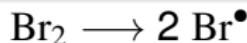
Mécanisme



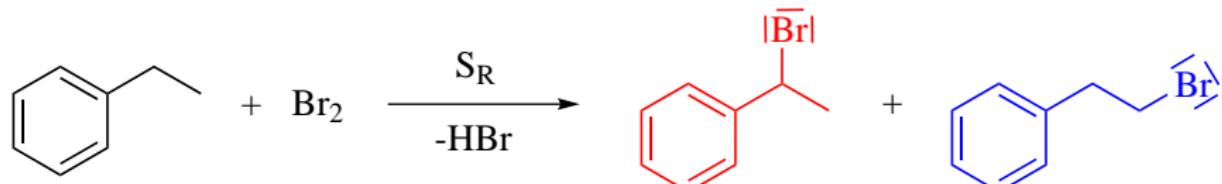
Postulat de HAMMOND



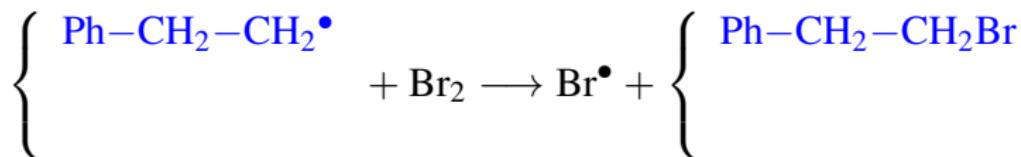
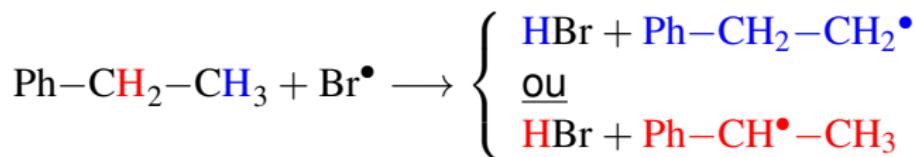
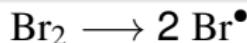
Mécanisme



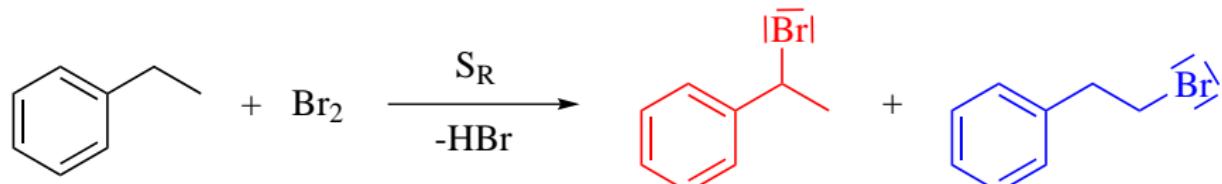
Postulat de HAMMOND



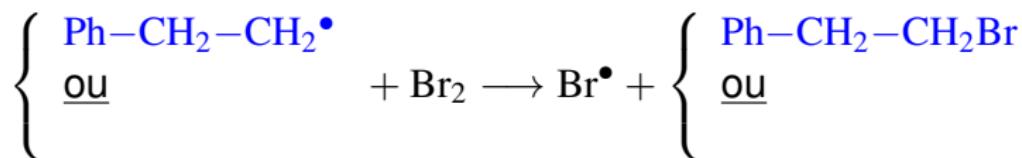
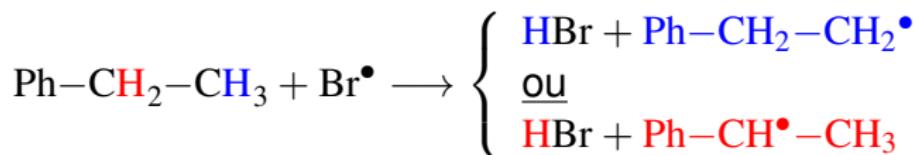
Mécanisme



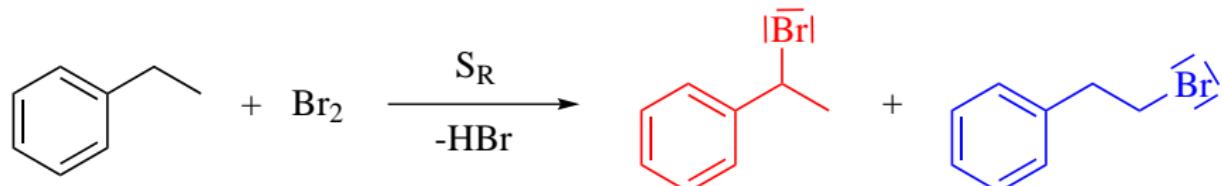
Postulat de HAMMOND



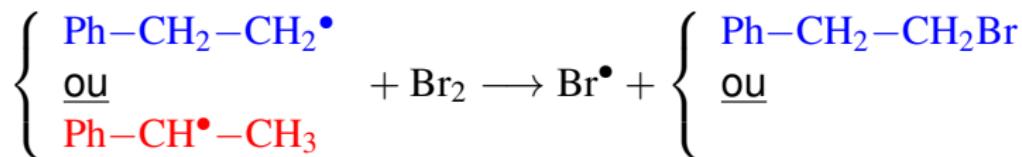
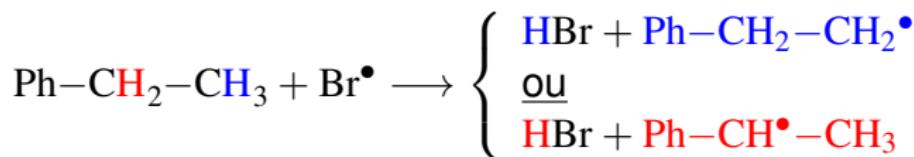
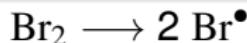
Mécanisme



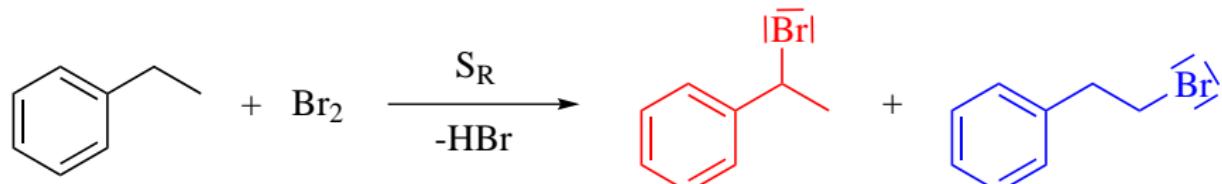
Postulat de HAMMOND



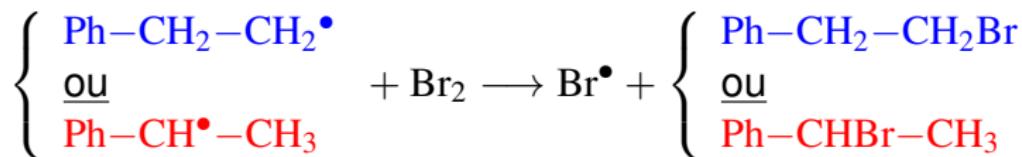
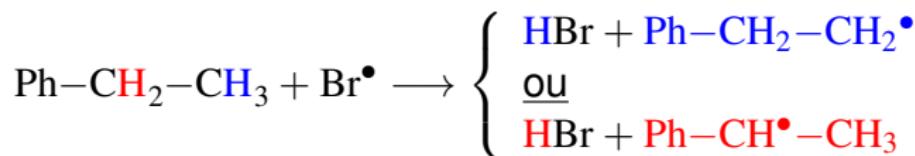
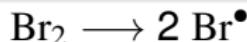
Mécanisme



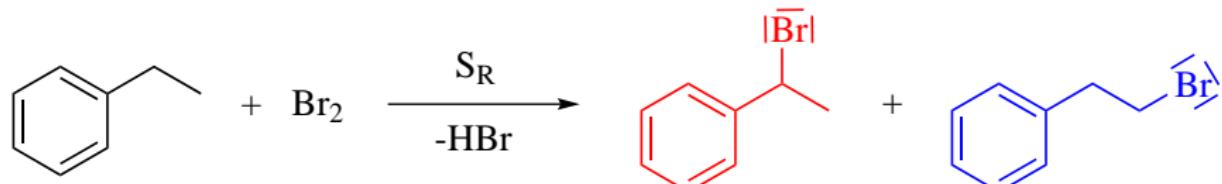
Postulat de HAMMOND



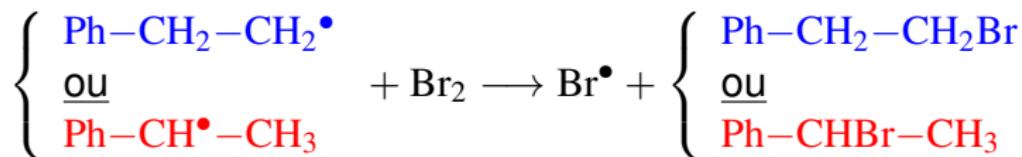
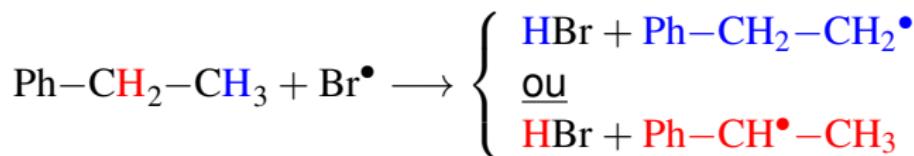
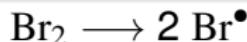
Mécanisme



Postulat de HAMMOND



Mécanisme



Postulat de Hammond

Raisonnement :

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme,

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme,
 $E_p(\text{radicaux}) \gg E_p(\text{réactifs})$

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme,
 E_p (radicaux) $\gg E_p$ (réactifs) : on est en présence d'un **état de transition tardif** qui

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme,
 $E_p(\text{radicaux}) \gg E_p(\text{réactifs})$: on est en présence d'un état de transition tardif qui, d'après le postulat de HAMMOND, va ressembler aux intermédiaires réactionnels.

Or, on l'a vu précédemment

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme,
 $E_p(\text{radicaux}) \gg E_p(\text{réactifs})$: on est en présence d'un état de transition tardif qui, d'après le postulat de HAMMOND, va ressembler aux intermédiaires réactionnels.

Or, on l'a vu précédemment, $E_p(\text{I}^{\text{aire}}) > E_p(\text{II}^{\text{aire}})$ alors

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Pour la première étape du mécanisme, $E_p(\text{radicaux}) \gg E_p(\text{réactifs})$: on est en présence d'un état de transition tardif qui, d'après le postulat de HAMMOND, va ressembler aux intermédiaires réactionnels.

Or, on l'a vu précédemment, $E_p(\text{I}^{\text{aire}}) > E_p(\text{II}^{\text{aire}})$ alors les deux complexes activés donnant ces radicaux ont des énergies classées de manière comparable : $E_p(\text{ET}_1^{\ddagger}) > E_p(\text{ET}_2^{\ddagger})$.

Postulat de Hammond

Raisonnement :

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD)

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD), donc comme $E_{a_1} > E_{a_2}$, le carboradical II^{aire} se forme le plus vite.

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD), donc comme $E_{a_1} > E_{a_2}$, le carboradical II^{aire} se forme le plus vite.

La réaction étant sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD), donc comme $E_{a_1} > E_{a_2}$, le carboradical II^{aire} se forme le plus vite.

La réaction étant sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera celui qui se formera le plus vite, c'est-à-dire celui issu de l'intermédiaire réactionnel qui se forme le plus vite

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD), donc comme $E_{a_1} > E_{a_2}$, le carboradical II^{aire} se forme le plus vite.

La réaction étant sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera celui qui se formera le plus vite, c'est-à-dire celui issu de l'intermédiaire réactionnel qui se forme le plus vite :

Conclusion :

le

Postulat de Hammond

Raisonnement :

La première étape est nécessairement l'étape cinétiquement déterminante (ECD), donc comme $E_{a_1} > E_{a_2}$, le carboradical II^{aire} se forme le plus vite.

La réaction étant sous contrôle cinétique, le produit majoritaire sera celui qui se formera le plus vite, c'est-à-dire celui issu de l'intermédiaire réactionnel qui se forme le plus vite :

Conclusion :

le **1-bromo-1-phényléthane**.