

SÉLECTIVITÉ ET CONTRÔLE D'UNE RÉACTION

Rappels de PCSI

La plupart des transformations effectuées en chimie organique mettent en jeu des réactions compétitives, ce que reflète la composition du système à l'état final : en général, on obtient non pas un seul composé, mais un mélange de différentes molécules. Parvenir à orienter le système vers la formation d'un composé unique est par conséquent un défi constant.

I Sélectivité d'une réaction en chimie organique

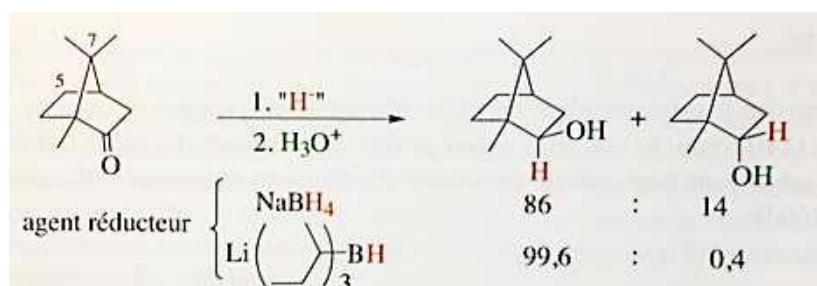
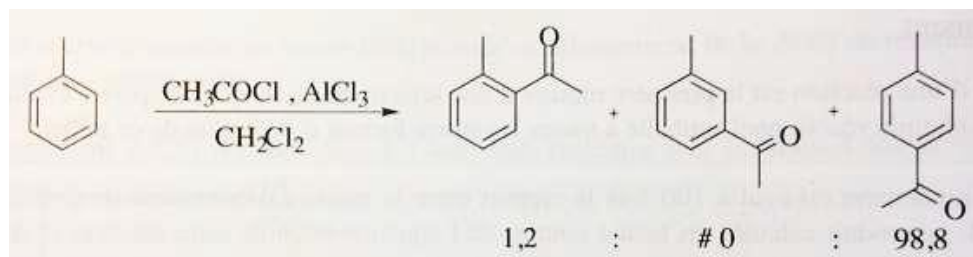
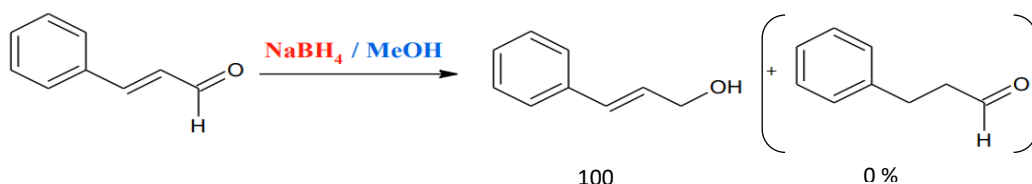
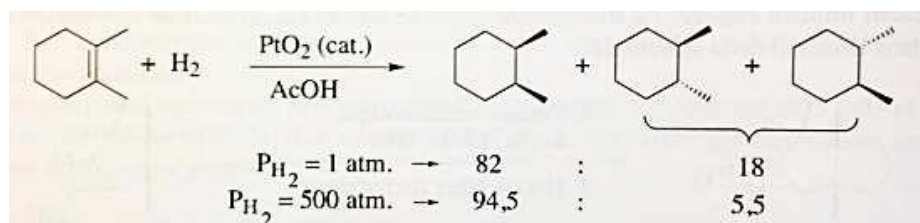
Le terme « **sélectivité** » s'emploie quand plusieurs composés peuvent être formés, mais que les conditions expérimentales ou la nature des interactions en jeu pendant la réaction, permettent d'en former un préférentiellement.

On distingue plusieurs types de sélectivité :

- Chimiosélectivité : sélectivité entre des isomères de fonction
- Régiosélectivité : sélectivité entre des isomères de position
- Stéréosélectivité : sélectivité entre des stéréoisomères de configuration

Exemples :

Identifier le type de sélectivité dans les réactions ci-dessous :



II Types de contrôles

1. Définitions

Soit un réactif **R** pouvant se transformer de deux façons différentes pour donner deux produits **P₁** et **P₂**, selon des réactions complexes. Supposons qu'il existe une sélectivité : l'un des deux produits est obtenu majoritairement.

On dit que la réaction est **sous contrôle thermodynamique** si le produit **majoritairement obtenu** est le produit **le plus stable**.

Ce qui est déterminant, c'est **l'état final** de la réaction : état d'équilibre.

Remarque : il ne peut y avoir de contrôle thermo **que** si les processus élémentaires conduisant à **P₁** et **P₂** sont **renversables**

Exemple de réaction sous contrôle thermodynamique : l'élimination.

On dit que la réaction est **sous contrôle cinétique** si le produit **majoritairement obtenu** est le produit **formé le plus rapidement**.

Ce qui est déterminant, c'est la **vitesse** de la réaction.

Exemple de réaction sous contrôle cinétique : l'addition électrophile sur un alcène.

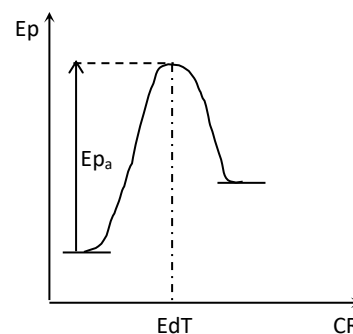
Le type de contrôle peut, **dans certains cas**, dépendre des conditions expérimentales :

contrôle thermodynamique	contrôle cinétique
T élevée durée de réaction élevée	T basse durée de réaction faible présence d'un catalyseur sélectif

2. Contrôle cinétique et postulat de Hammond

Soit une réaction sous contrôle cinétique. Pour prévoir quel sera le produit majoritaire, il faut comparer les vitesses de formation respectives des différents produits possibles.

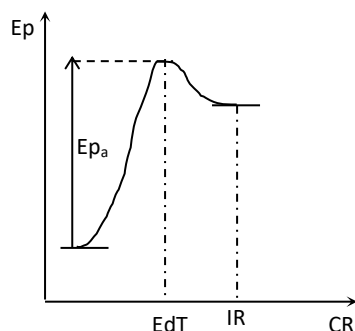
Or la vitesse de formation dépend de sa constante de vitesse k , donc de l'énergie d'activation de son étape cinétiquement déterminante. Problème : la structure de l'état de transition n'est pas connue, et donc son énergie non plus. Il faut donc des modèles permettant de comparer ces énergies d'activation.



a. Énoncé

Postulat de Hammond : au cours d'un acte élémentaire, si deux états successifs ont une énergie proche, alors leur structure est également proche.

Considérons le cas d'un acte élémentaire cinétiquement déterminant, qui donne lieu à la formation d'un intermédiaire réactionnel peu stable, beaucoup moins que le réactif initial ; celui-ci aura un profil énergétique correspondant à un **état de transition tardif**.



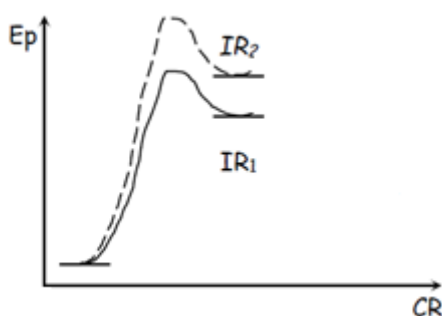
Application du postulat de Hammond :

l'état de transition et l'état final (ici l'IR) d'un acte élémentaire très endothermique ont des structures proches.

Conséquence : soit un réactif R pouvant subir 2 réactions compétitives : la réaction (1) conduit au produit P_1 et la réaction (2) au produit P_2 . L'étape cinétiquement déterminante de (1) transforme R en un intermédiaire réactionnel IR_1 en passant par un état de transition EdT_1 et celle de (2) transforme R en un intermédiaire réactionnel IR_2 en passant par un état de transition EdT_2 . On constate que IR_1 est plus stable que IR_2 .

Profil énergétique

Interprétation du postulat de Hammond

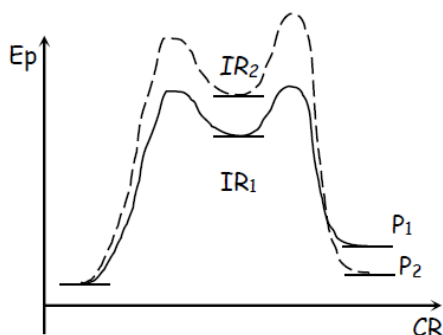


Conséquence : **comparer les énergies d'activation, et donc l'énergie des états de transition de deux actes élémentaires cinétiquement déterminants à partir d'un même réactif R, revient à comparer l'énergie et donc la stabilité des intermédiaires réactionnels issus de ces actes cinétiquement déterminants.**

Si la réaction est sous contrôle cinétique, le produit majoritaire est celui issu de l'intermédiaire réactionnel (produit de l'acte cinétiquement déterminant) le plus stable.

Remarque : lorsqu'on utilise le postulat de Hammond, on considère que la vitesse de la réaction dépend de l'état à la **fin** de l'acte élémentaire cinétiquement déterminant.

Application : cas du profil énergétique suivant :



Réaction sous contrôle cinétique :
produit majoritaire :

Réaction sous contrôle thermodynamique :
produit majoritaire :