

Contrôle thermodynamique, contrôle cinétique

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 15 juin 2020

Merci à Lucile Bridou, Bénédicte Grebille, Guillaume George et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : contrôle thermodynamique, contrôle cinétique, contrôle stérique, contrôle frontalier, contrôle de charges.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Cinétique formelle (loi de vitesse, loi d'Arrhénius, profil réactionnel, postulat de Hammond) [L1]
- Equilibre chimique, constante d'équilibre [L1]
- Gène stérique, mésomérie, règle de Zaïtsev [L1]
- Relations d'isomérie (régio) [L1]
- Chimie orbitalaire, réactivité, théorème de Fukui [L2]
- Réactivité en chimie organique (électrophilie, nucléophilie, théorie HSAB) [L2]
- Réactions et mécanismes de chimie organique (additions électrophiles sur les alcènes, réaction de Diels-Alder, réactivité des organomagnésiens) [L1,L2]

Biblio :

- Fosset, *Chimie tout-en un PC* [Niveau : *]
- Drouin, *Introduction à la chimie organique* [Niveau : ***]
- Martinand-Lurin et Grüber, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique* (p. 419) [Niveau : *]
- Base de données du site web *Orbimol* [Niveau : **]

Plan proposé

I - Notions de contrôles cinétique et thermodynamique	1
II - Prévision du produit cinétique	4

Introduction pédagogique

L'objectif de ce cours, première introduction à la sélectivité, est de prédire quel produit sera majoritaire parmi tous les produits possibles. On se concentrera particulièrement sur la détermination du produit cinétique, car c'est généralement le plus difficile à déterminer.

Ce cours aura par la suite une importance cruciale pour les étudiants car ils devront au cours de leurs stages en chimie organique déterminer comment influencer l'obtention d'un produit et pour cela connaître le contrôle de la réaction.

Difficultés :

- Savoir différencier contrôle thermodynamique et contrôle cinétique (et ne pas chercher un produit cinétique si la réaction est sous contrôle thermodynamique : les contrôles stérique, frontalier et de charges sont des sous-catégories du contrôle cinétique) ;
- Il faut raisonner sur le complexe activé ou les réactifs lorsque la réaction est sous contrôle cinétique à état de transition précoce.

Exemples de TD : déterminer quels sont les produits thermodynamique et cinétique, dans quel contrôle on se place et donc lequel sera majoritaire.

Introduction

Considérons la réaction d'hydrobromation du butadiène. Si on respecte la règle de Zaïtsev (pour la première étape), on peut tout de même envisager deux produits, correspondant à deux régioisomères :

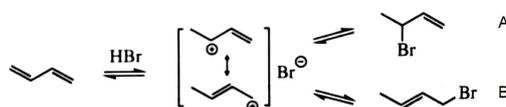


Figure 1 – Voies d'obtention de deux régioisomères pour une réaction d'hydrobromation (Source : Fosset PC (p. 648)).

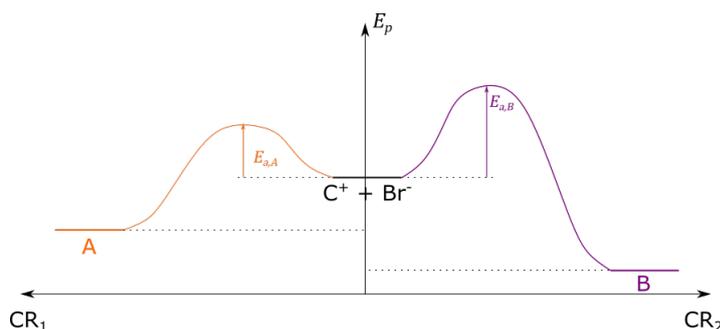
⇒ Comment peut-on jouer sur le ratio d'obtention des deux régioisomères ?

Objectifs – Comprendre les notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique.
Prévoir le produit majoritaire en fonction du contrôle de la réaction.

I - Notions de contrôles cinétique et thermodynamique

A/ Produit cinétique, produit thermodynamique

On peut tracer un diagramme énergétique associé à la réaction d'hydrobromation :



D'après la règle de Zaitsev, l'alcène B est plus stable que l'alcène terminal A. Or, $E_{a,B} > E_{a,A}$ donc $k_B < k_A$.

— Si les équilibres ne sont pas atteints (temps courts), on considère les vitesses des réactions :

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = k_A [C^+][Br^-], \quad v_B = \frac{d[B]}{dt} = k_B [C^+][Br^-]$$

Alors,

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \quad (1)$$

Comme $k_A > k_B$, on a $[A] > [B]$: le produit A est majoritaire.

Définition – Contrôle cinétique : le produit majoritaire est celui qui se forme le plus rapidement.

On peut ainsi dire que le produit A est le **produit cinétique**.

— Si les équilibres sont atteints (temps longs), on considère les constantes d'équilibres des réactions :

$$K_A = \frac{[A] c^\circ}{[C^+][Br^-]}, \quad K_B = \frac{[B] c^\circ}{[C^+][Br^-]} \quad (2)$$

Alors,

$$\frac{K_A}{K_B} = \frac{[A]}{[B]} \quad (3)$$

Comme $K_A < K_B$, on en déduit $[A] < [B]$: le produit B est majoritaire.

Définition – Contrôle thermodynamique : Obtention du produit le plus stable.

On dit que le produit B est le **produit thermodynamique**.

⚠ Il n'y pas toujours une dichotomie entre produits thermodynamique et cinétique. Il peut arriver qu'un même produit soit à la fois le produit thermodynamique et le produit cinétique :

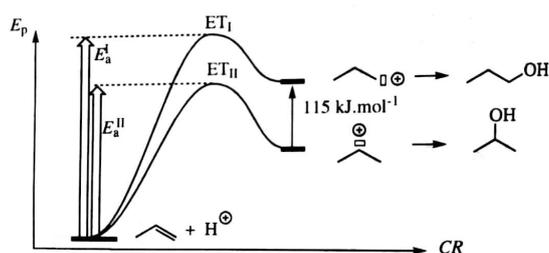


Figure 2 – Profil réactionnel pour l'hydratation d'un alcène (**Source** : Fosset (p. 686)). L'isopropanol est à la fois le produit le plus stable (produit thermodynamique) et le produit le plus rapide à former (produit cinétique).

B/ Influence de différents paramètres

| **Source** – Fosset *Chimie tout-en-un PC* (p. 647).

1) Influence du temps

Expérience n °	1	2
Durée de l'expérience	1 h 30	240 h
Température de l'expérience	20 ° C	20 ° C
Proportion du produit A	44%	13%
Proportion du produit B	56%	87%

On remarque que si l'on augmente la durée de l'expérience, à température constante, on obtient davantage du produit B, le produit thermodynamique. Cela s'explique par le fait que l'on laisse le temps à la réaction d'atteindre l'équilibre.

Bilan

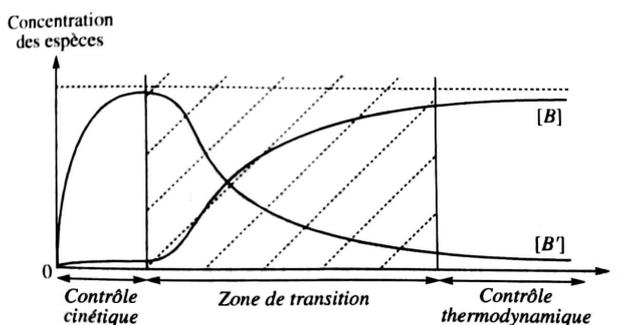


Figure 3 – Evolution de la concentration des produits de l'hydrobromation en fonction de la durée de l'expérience (**Source** : Fosset PC (p. 647)).

2) Influence de la température

Expérience n °	1	3
Durée de l'expérience	1 h 30	1 h 30
Température de l'expérience	20 ° C	0 ° C
Proportion du produit A	44%	62%
Proportion du produit B	56%	38%

En augmentant la température, on obtient préférentiellement le produit thermodynamique. On peut l'expliquer en utilisant la loi d'Arrhénius donnée :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Si la température augmente, la constante de vitesse augmente également. Les équilibres sont donc atteints plus rapidement.

Bilan

- Haute température : contrôle thermodynamique ;
- Basse température : contrôle cinétique.

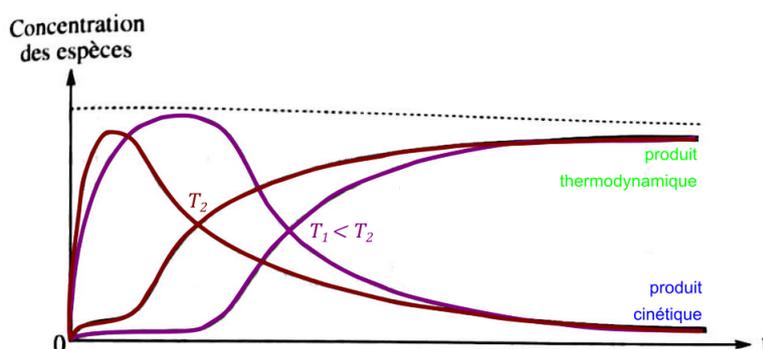


Figure 4 – Evolution de la concentration des produits de l'hydrobromation en fonction du durée et de la température de l'expérience (**Source** : Fosset PC (p. 649)).

Le produit cinétique est le plus difficile à déterminer. Pour cela, on va voir un certain nombre d'outils afin de le déterminer plus rapidement.

II - Prédiction du produit cinétique

Pour prévoir quel est le produit cinétique, il faut chercher celui issu de l'état de transition le plus bas en énergie. Néanmoins, il n'est pas toujours aisé de deviner l'allure du complexe activé pour en déduire l'énergie associée à l'état de transition. Par la suite, on considère des réactions dont l'état de transition est dit précoce : il est plus proche en coordonnées réactionnelles et donc en énergie des réactifs que des produits, d'après le postulat de Hammond. On peut donc raisonner sur les réactifs pour déterminer l'approche la plus facile et donc le produit cinétique issu de cette approche.

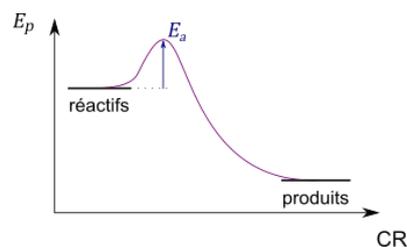


Figure 5 – Profil réactionnel associé à un état de transition précoce.

A/ Sous contrôle stérique

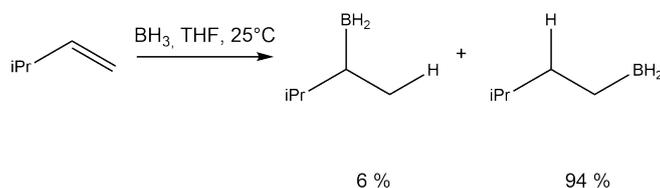
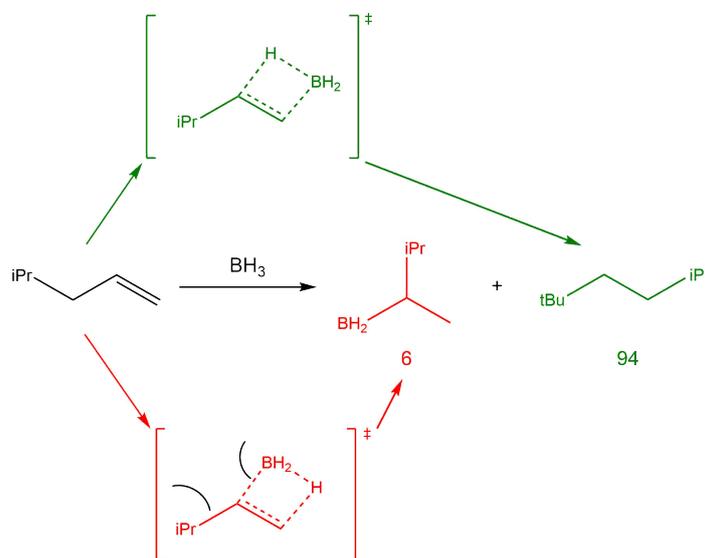


Figure 6 – Réaction d'hydroboration (Source : Drouin (p. 216)).

On remarque que l'addition du bore se fait du côté le moins encombré. On peut le deviner en dessinant les complexes activés associés à chaque produit :



On observe une gêne stérique conséquente entre le bore et le groupement isopropyle dans l'état de transition en rouge. Il possède donc une énergie bien plus élevée que celui en vert. On en déduit que le produit vert est formé plus rapidement donc le produit cinétique.

Lorsque le produit cinétique est issu du complexe activé présentant le moins de gêne stérique, on dit que la réaction est **sous contrôle stérique**.

Cependant, ce raisonnement n'est pas valable pour toutes les réactions.

B/ Sous contrôle frontalier

Dans cet exemple d'une réaction de Diels-Alder, on remarque que le produit majoritaire sous contrôle cinétique est le plus encombré. Il faut donc utiliser d'autres outils pour expliquer ces proportions en produits.

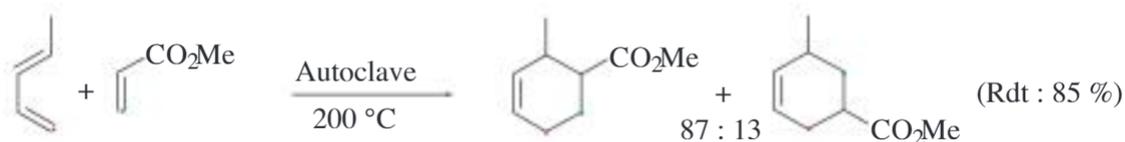


Figure 7 – Réaction de Diels-Alder (Source : Drouin (p. 240)).

Pour les réactions péricycliques, il faut considérer les orbitales frontalières des réactifs en appliquant le théorème de Fukui. On dit alors que la réaction est **sous contrôle frontalier**.

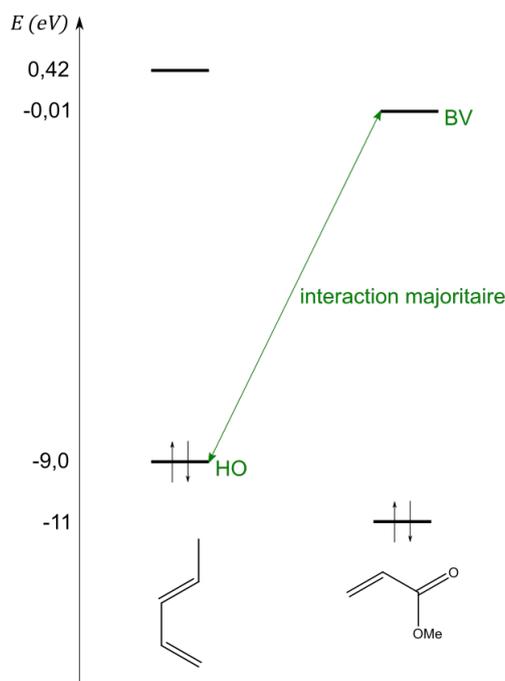


Figure 8 – Diagramme des orbitales frontalières du diène et du diénophile (énergies déterminées par Orbimol).

Il y a donc interaction entre la HO du diène et la BV du diénophile.

Il y a interaction entre les atomes présentant les plus gros coefficients, ici les atomes du bas pour les deux molécules. Cela explique la régiosélectivité de la réaction et pourquoi une liaison se forme entre les carbones les plus encombrés des deux molécules.

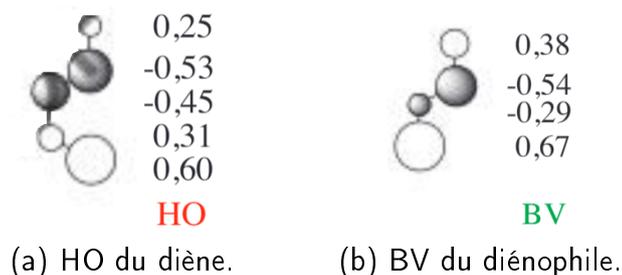
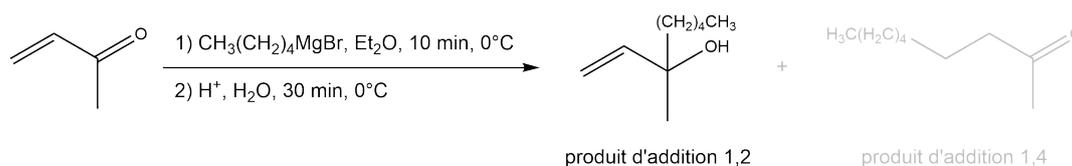


Figure 9 – Orbitales frontalières interagissant (Source : Drouin (p. 243)).

C/ Sous contrôle de charges

Il existe enfin un dernier type de contrôle cinétique : le **contrôle de charges**.

Exemple – Addition d'un organomagnésien sur une α -énone (Source : Martinand-Lurin (p. 419)).



L'addition de l'organomagnésien peut se faire sur deux carbones de l' α -énone : en 1,2 ou en 1,4. Le spectre IR du produit obtenu montre que le produit d'addition 1,2 est le régioisomère majoritaire (présence d'une large bande à $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ mais rien à $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$). On peut de nouveau expliquer ce résultat grâce à la modélisation de l'orbitale frontière des réactifs. Ici, il faut considérer l'orbitale basse vacante de la cétone, qui joue le rôle d'électrophile.

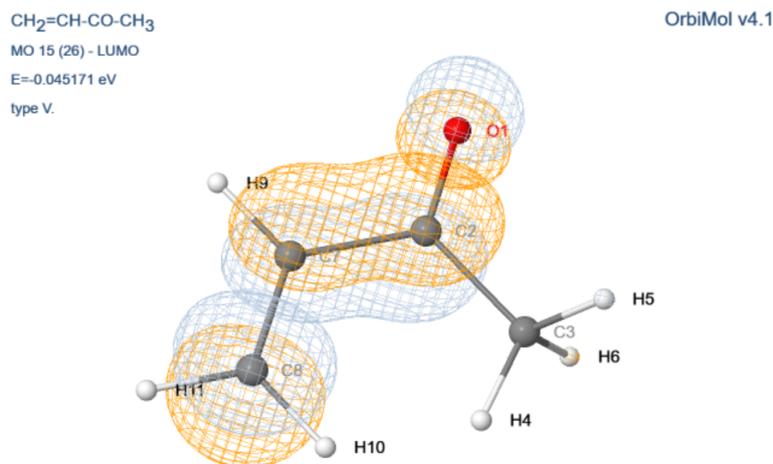


Figure 10 – Orbitale basse vacante de la cétone (Source : Orbimol).

Carbones	C2	C7	C8
Coefficients orbitales	-0,48	-0,44	0,61
Charges de Mulliken	0,25	-0,22	-0,17

Le carbone C8 présente le plus gros coefficient orbitalaire. L'addition 1,4 se fait donc sous contrôle orbitalaire. Le carbone C2 présente la plus grande charge de Mulliken. L'addition 1,2 se fait donc sous contrôle de charge.

Dans notre exemple, l'addition 1,2 est majoritaire. Cela est dû au nucléophile utilisé. L'organomagnésien est un réactif plutôt dur selon la théorie HSAB, qui va donc réagir sur le site le plus dur de la molécule.

Conclusion

Le contrôle d'une réaction a une influence sur le produit majoritaire obtenu. On parle de sélectivité. Ainsi, une réaction sous contrôle thermodynamique conduit au produit le plus stable, tandis qu'une réaction sous contrôle cinétique donne le produit le plus rapide à former. Dans le cadre d'une réaction sous contrôle cinétique et présentant un état de transition précoce, on peut observer encore différents contrôles (stérique, frontalier ou de charges) permettant d'expliquer quel est le produit cinétique.

Par la suite, on pourra discuter davantage de sélectivité, qu'elle soit régio- ou stéréo-, et en particulier comment l'influencer.