# Bulletin de l'Union des Physiciens

Association des professeurs de Physique et de Chimie

# Les diagrammes de More O'Ferrall Une nouvelle présentation de la réactivité chimique

par Jean-Pierre FOULON Lycée Henri IV 23, rue Clovis - 75231 Paris Cedex 05 et Marie-Françoise RUASSE ITODYS - Université Denis Diderot 1, rue Guy de la Brosse - 75005 Paris

Cet article reprend le principe de construction des diagrammes de More O'Ferrall, présentés en 1970 [1], et son application aux réactions de substitution nucléophile en chimie organique, déjà présentée dans une publication générale dans l'Actualité chimique en 1988 [2] sur la réactivité des systèmes organiques complexes.

Ensuite, cette méthode d'analyse est généralisée aux réactions d'élimination, de substitution et d'élimination simultanées.

#### 1. PRINCIPE DU DIAGRAMME DE MORE O'FERRALL

On suppose connus les résultats fondamentaux de la réactivité chimique, en particulier la théorie de l'état de transition [3] et les courbes des profils réactionnels [4] qui relient la variation d'enthalpie libre à la variation de structure au cours d'une réaction.

# 1.1. Coordonnée de réaction

Il est bon de donner la définition de la coordonnée de réaction utilisée plus loin.

De manière générale, au cours d'une réaction chimique des liaisons se forment et d'autres se cassent.

Dans un processus du type :

 $A-B+C \rightarrow A+B-C$ 

on observe une cassure de la liaison A-B associée à la formation d'une liaison B-C.

Soient  $\alpha$  et  $\beta$  les ordres des liaisons A-B et B-C respectivement. Par définition l'ordre de liaison est nul pour une liaison encore inexistante (mais qui va se former) et il vaut 1 pour une liaison qui est formée. Une valeur comprise entre 0 et 1 traduit donc une liaison en cours de formation ou en cours de destruction.

**Remarque** : Pour la commodité de la lecture conventionnelle du diagramme de More O'Ferrall, nous utilisons ici  $\alpha' = 1 - \alpha$  sur l'axe des abscisses, dans le but d'avoir initialement les deux variables correspondant aux paramètres de liaison nuls.  $\alpha^{\neq}$  et  $\beta^{\neq}$  correspondent alors aux valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  dans l'état de transition T<sup> $\neq$ </sup>.

On a l'habitude de tracer des courbes de surface d'énergie potentielle : en fonction des distances de liaison de A-B et B-C (voir figure 1).

Avec More O'Ferrall, on trace d'abord une courbe (surface) :  $E(\alpha', \beta)$ , en fonction des ordres de liaison gradués de 0 à 1.

Les sections iso-énergétiques (E cste), donnent en projection des courbes iso-énergétiques.

Ces courbes sont classées en utilisant des indices numériques dont les valeurs croissantes traduisent l'augmentation de l'énergie au cours de la réaction envisagée (voir figure 2).



On «voit» ainsi que le meilleur chemin réactionnel passe par les minima d'énergie correspondant à la barrière cinétique la plus petite.

Par ailleurs, un changement des conditions (solvant, température, et surtout structure des réactifs) peut modifier considérablement les énergies relatives des quatre coins du diagramme et provoquer un changement de la forme de la surface énergétique  $E(\alpha', \beta)$  et par conséquent, une modification du chemin réactionnel dans la projection correspondant au carré du diagramme de More O'Ferrall.

#### 1.2. Lecture du diagramme (voir figure 3)

Les diagrammes de More O'Ferrall sont en quelque sorte une «carte d'état-major», où ne sont indiqués que les chemins réactionnels.



Sur la figure 3, on a tracé par exemple cinq trajets réactionnels possibles :

*a*) trois d'entre eux passant par  $T_1^{\neq}$ ,  $T_2^{\neq}$ ,  $T_3^{\neq}$  sont des processus bimoléculaires élémentaires concertés :

– Le point I représente un état (énergétique) intermédiaire réactionnel, réel ou hypothétique, correspondant à la rupture totale de la liaison A-B, sans formation concomitante de la liaison B-C, soit :

$$A + B + C$$

 Le point H, lui, est un état où la liaison A-B n'est pas du tout rompue, mais où la liaison B-C est déjà complètement formée.

On doit noter que les états I et H peuvent être hypothétiques ou réels, selon la structure envisagée et les valences des atomes concernés. S'ils sont hypothétiques, ils sont associés à des plateaux d'énergie ; s'ils sont réels ils correspondent à des puits d'énergie, mais de niveaux nécessairement plus élevés que  $T_1^{\neq}$ ,  $T_2^{\neq}$ ,  $T_3^{\neq}$  puisque la réaction n'y passe pas.

On notera que les quatre coins n'appartiennent pas au même plan dans la courbe tridimensionnelle, mais que le carré représente une projection de cette surface dans le plan étudié.

- Si les ruptures et les formations de liaison sont plus ou moins synchrones, les états de transition respectifs sont indiqués par  $T_1^{\neq}$ ,  $T_2^{\neq}$ ,  $T_3^{\neq}$ .

On signale ici que le chemin RP qui suit la diagonale du carré est celui de plus basse énergie, quand le niveau énergétique de  $T_1^{\neq}$  est le plus bas. C'est un processus synchrone, c'est-à-dire que la rupture de A-B et la formation de B-C sont simultanées : l'état de transition  $T_1^{\neq}$  correspond à  $\alpha'^{\neq} = \beta^{\neq} = 0.5$ .

b) Deux processus sont en deux étapes :

- d'abord R, I, P : avec une première étape correspondant à la seule rupture de A-B ; c'est-à-dire qu'on arrive en I avec les atomes A, B, C séparés. Ensuite une seconde étape qui de I à P, permet la formation unique de la liaison B-C ; là I est un puits de potentiel et correspond à une espèce chimique stable,

- ou encore R, H, P : avec une première étape correspondant à la formation de la liaison B-C sans envisager pour autant la rupture de la liaison A-B ; ainsi en H on a l'état A-B-C. La seconde étape concerne uniquement la rupture de la liaison A-B. Là H n'est une espèce chimique stable (tétraédrique) que si les valences de l'atome siège réactionnel, le permettent.

**En première conclusion**, pour passer des réactifs aux produits, la réaction peut emprunter différents chemins mécanistiques, selon les conditions expérimentales utilisées.

Cela se traduit, à chaque fois, par un carré dont les quatre coins ont des hauteurs d'énergie différentes : ainsi si c'est le chemin RP diagonal

qui est suivi, cela correspond à un état de transition  $T_1^{\neq}$  très favorable. Mais si c'est le chemin par les côtés RI et IP, cela sous-entend que I est un état intermédiaire réactionnel dans une relative stabilité énergétique avec deux états de transition (antérieur et postérieur à I).

On voit donc que les diagrammes de More O'Ferrall permettent une analyse systématique des différents mécanismes d'une réaction chimique.

Étudions maintenant quelques cas particuliers.

# 2. EXEMPLES DE RÉACTIONS DE SUBSTITUTION NUCLÉOPHILE

# 2.1. Étude énergétique générale [2]

La réaction envisagée est du type :

$$R-X + Y^- \rightarrow R-Y + X^-$$

Les rupture et formation de liaisons sont de caractère hétérolytique ; R est un groupement alkyle.

L'état initial est donné par RX et Y<sup>-</sup>.

Les produits formés sont RY et X<sup>-</sup>.

On appelle  $\alpha$  la variable de rupture hétérolytique de R-X et  $\beta$  celle de formation hétérolytique de R-Y.

On peut avoir un état intermédiaire  $\alpha' = 1$  et  $\beta = 0$  qui est un carbocation intermédiaire. L'état  $\beta = 1$ ,  $\alpha' = 0$  n'a pas de sens ici, puisque la tétravalence de l'atome de C fonctionnel du groupement alkyle l'interdit !

*a*) Les courbes énergétiques peuvent être les suivantes, sur un exemple particulier [10] (voir figure 4).

Un processus réactionnel «économique» serait le chemin en pointillé sur la figure 4.



b) Plus généralement, on peut répertorier différents chemins réactionnels selon les types de SN rencontrés.

Le diagramme de More O'Ferrall est donc le suivant (voir figure 5).



# 2.2. Interprétation mécanistique

Plusieurs chemins réactionnels peuvent exister :

a) Si l'on observe expérimentalement que la réaction n'est pas stéréospécifique et que la vitesse de la réaction est indépendante du nucléophile et de sa concentration, cela veut dire que le mécanisme est en deux étapes du type  $S_Nl$  avec un intermédiaire I qui est un carbocation (plan) ; l'état de transition  $T_1^{\neq}$  de la première étape (cinétiquement déterminante) est donc situé sur le segment R-I, la deuxième étape (I P) décrit la fixation du nucléophile Y<sup>-</sup> sur le R<sup>+</sup> : c'est donc la voie a) de la figure 5.

**b**) Mais on observe parfois que la réaction est stéréospécifique et que la vitesse dépend du nucléophile et est proportionnelle à sa concentration. Alors le mécanisme est en une seule étape, du type  $S_N 2$  bimoléculaire : la cassure de R-X et la formation de R-Y sont synchrones ; maintenant l'état de transition  $T_2^{\neq}$  est plus stable que l'état de transition  $T_1^{\neq}$  et même que le carbocation I. C'est la voie b) du diagramme de la figure 5 qui est envisagée.

c) En fait expérimentalement, les observations ne sont pas aussi tranchées ; cela veut dire que ces deux mécanismes  $S_N1$  et  $S_N2$  ne sont que des mécanismes limites ; on ne se trouve ni dans une vraie  $S_N1$  ni dans une vraie  $S_N2$ . Ainsi la voie c) peut décrire la réalité : c'est un mécanisme encore concerté mais non synchrone. Cela veut dire que la liaison R-X se casse plus vite que R-Y ne se forme ; l'état de transition  $T_3^{\neq}$  peut se représenter comme suit :



avec  $d_2 > d_1$  (distances de liaison).

C'est une réaction qui présente certaines caractéristiques d'une  $S_N1$ , mais qui reste stéréospécifique.

**En première conclusion** : pour différentes espèces représentées dans le diagramme, la réaction emprunte toujours le chemin qui correspond à la barrière énergétique la plus faible. Tous les chemins possibles dépendent des hauteurs énergétiques relatives des réactifs, des produits et des intermédiaires I.

# 3. EXEMPLES DE RÉACTIONS D'ÉLIMINATION

# 3.1. Introduction

L'exemple retenu est donné par l'équation-bilan suivante :

 $CH_{3} - CHRX \xrightarrow{+ B^{\Theta}} CH_{2} = CHR + X^{\Theta}$ - BH

832

Il y a deux ruptures de liaison, de type hétérolytique à envisager, qui sont :

– d'une part la liaison C-H : par formation d'un carbanion et départ d'un proton  $\mathrm{H}^{+}\!,$ 

– d'autre part la liaison C-X : par formation d'un carbocation et départ d'un ion  $X^-$ .

La première sera caractérisée par la variable  $\alpha$  tandis que la seconde sera définie par la variable  $\beta$ .

Nous donnons d'abord un exemple de projection de la représentation de l'énergie potentielle en fonction de  $\alpha$  et  $\beta$ , pour certaines valeurs de l'énergie (courbe d'iso-énergie). La figure 6 [5] permet de repérer les évolutions réactionnelles nécessitant le moins d'énergie possible.



Le chemin réactionnel passant par le minimum d'énergie, est alors dans ce cas la diagonale RP qui sera le seul tracé représenté dans le diagramme de More O'Ferrall.

# 3.2. Tracé du diagramme

Le diagramme carré peut être le suivant (voir figure 7).



#### 3.3. Interprétation mécanistique

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés :

# a) Mécanisme $E_1$

La réaction n'est pas stéréospécifique et la cinétique est d'ordre 1 par rapport au substrat en général.

Il y a alors deux étapes :

- la première [R → H] correspond à la formation d'un carbocation, l'état de transition  $T_1^{\neq}$  appartient au segment R-H et est proche de H,

– la seconde, [H  $\rightarrow$  P], rapide, correspond à l'élimination d'un proton à l'aide de la base B<sup>-</sup>.

# b) Mécanisme E<sub>2</sub>

La réaction est stéréospécifique, de type anti et la cinétique est souvent d'ordre 1 par rapport au substrat et d'ordre 1 par rapport à la base. L'arrachement du proton par B<sup>-</sup> et le départ de X sont synchrones et concertés, le mécanisme est en une seule étape.

Le chemin réactionnel retenu est la diagonale R P du carré du diagramme de More O'Ferrall.

#### c) Mécanisme $E_1$ cb

On observe parfois, en particulier pour des dérivés chlorés, une réaction qui met en jeu à la fois le dérivé halogéné et la base par formation d'un carbanion intermédiaire. C'est un mécanisme en deux étapes :

– la première (R-I) correspond à la formation d'un carbanion, par arrachement du proton, à l'aide de la base B<sup>-</sup>, l'état de transition  $T_3^{\neq}$  se trouve sur le segment (R-I) et ressemble à I,

- la seconde (I-P) correspond au départ de l'atome X et on forme l'alcène cherché.

**Remarque** : Nous devons signaler que ce dernier mécanisme n'est pas facilement observé lorsque R est un groupement alkyle. Cependant si R est un groupe acyle, le carbanion formé peut être stabilisé par effet mésomère attracteur :

On reconnaît ici un mécanisme de la réaction de crotonisation en milieu basique d'un aldéhyde ou d'une cétone par exemple.

*d*) En fait la réalité mécanistique peut être plus compliquée et correspondre à un chemin réactionnel intermédiaire entre les mécanismes  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_1$ cb, qui se révèlent encore ici des mécanismes limites.

# 4. RÉACTIONS COMPÉTITIVES

Vol. 89 - Mai 1995

On étudie ici les réactions de substitution et d'élimination à partir des dérivés halogénés, en milieu basique.

# 4.1. Présentation du diagramme

Il y a une étape commune aux deux mécanismes : c'est la formation du carbocation. Le segment de droite associé peut servir de côté commun aux deux carrés précédents [7].

Le diagramme peut alors être le suivant (voir figure 8).





Il s'agit donc de deux diagrammes de More O'Ferrall ayant le segment commun R  $I_1$ . L'état initial est R.

#### 4.2. Interprétation

 $B^-$  peut agir comme nucléophile, mais aussi comme base de Brönsted ; selon le cas on obtient le produit Q de substitution ou le produit P d'élimination.

On peut mettre en évidence deux intermédiaires de réaction ; le plus souvent  $I_1$  qui est le carbocation intermédiaire :  $CH_3 - CH^+ - R$ , et accessoirement  $I_2$  le carbanion intermédiaire :  $CH_2^- - CHRX$ .

Notons que si R est un alkyle, le coin J ne correspond à rien, toujours en raison de la tétravalence de l'atome de carbone fonctionnel de R.

Le diagramme de More O'Ferrall met en évidence deux types de mécanismes concurrentiels dont les hauteurs relatives de P et Q

conditionnent l'évolution du processus soit vers la substitution soit vers l'élimination.

### a) $E_{1}/S_{N}1$

Dans un solvant polaire on a souvent un processus monomoléculaire et, là, le trajet réactionnel passe d'abord par la formation du carbocation  $I_1$ . C'est le parcours R- $I_1$ , qui se poursuit par les trajets  $I_1$ -Q ou  $I_1$ -P selon la force de la base.

# b) $E_2/S_N^2$

Parfois le processus est bimoléculaire et selon la force de la base et les hauteurs relatives de P et Q, on aura en une seule étape le trajet R-Q ( $S_N2$ ) ou R-P ( $E_2$ ).

#### c) Remarque

Parfois, en raison des conditions expérimentales déjà citées, on aura le trajet en deux étapes R  $I_2$  P correspondant au mécanisme  $E_1$  cb.

#### CONCLUSION

Les diagrammes de More O'Ferrall apportent d'intéressantes analyses mécanisitiques :

- ces diagrammes «mettent en valeur» des chemins réactionnels classiques qui peuvent servir de mécanismes limites : la réalité est souvent comprise entre ces différents schémas !

– cela réactualise les notions anciennes de «méso-mécanisme» développées par analogie avec les formes mésomères limites, connues par ailleurs et proposées voilà plus de cinquante ans par deux grands chimistes organiciens français : Ch. PRÉVOST et A. KIRRMANN.

Mentionnons enfin que de gros progrès ont été faits sur ce sujet, d'un point de vue quantitatif, ces deux dernières décennies : on peut signaler ici que Rudolph MARCUS, dont l'équation est utilisée pour une approche quantitative de ces diagrammes, a reçu le Prix Nobel de Chimie (1992) pour sa «contribution» à la théorie des réactions de transfert d'électrons dans les systèmes chimiques.

# BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.A. MORE O'FERRALL : J. Chem. Soc. (B) (1970), p. 274.
- [2] M.F. RUASSE : Actualité Chimique, sept. oct. 1988, p. 215.
- [3] R. GABORIAUD et D. LEMORDANT : B.U.P. n° 635 (1981), p. 1247.
- [4] VERDAGUER et SARRAZIN : L'oxydo-réduction en solution aqueuse, Ellipses (1990), p. 152.
- [5] N.S. ISAACS : *Physical Organic Chemistry*, chez Longman Scientific and Technical (1987), p. 124.
- [6] cf. référence [5] p. 507.
- [7] P.H. SCUDDER : J. Org. Chem. (1990), 55, p. 4238.
- [8] cf. référence 5 p. 349.
- [9] W. JENCKS : Chemical Reviews (1972), Vol. 72, n° 6, p. 705.
- [10] H.MASKILL : *The Physical basis of organic chemistry* ; Oxford University Press (1985).