

Cinétique et mécanisme des réactions

par A. FOUCAUD,

Université de Rennes I

avenue du Général-Leclerc, 35042 Rennes Cedex.

L'étude des mécanismes réactionnels constitue l'un des domaines les plus actifs de la recherche actuelle en chimie. Animés par la curiosité, les chimistes acquièrent une connaissance de plus en plus fine des réactions. Cette connaissance est étayée par les puissantes méthodes expérimentales actuellement disponibles, comme une analyse cinétique précise, le captage de produits intermédiaires ou leur mise en évidence par des techniques physiques modernes, l'utilisation des isotopes, l'emploi des basses températures.

Les réactions de substitution nucléophile sont parmi les plus importantes de la chimie. Très étudiées et souvent utilisées en synthèse, elles ont été à l'origine du développement des relations entre la structure et la réactivité et de la notion d'effets stériques. Je vais essayer, dans cet article, de présenter quelques idées et résultats nouveaux concernant certaines de ces réactions de substitution.

Les réactions de substitution nucléophile dont la cinétique est du second ordre ont un mécanisme en accord avec un processus bimoléculaire synchrone. Le réactif nucléophile X^- attaque l'atome de carbone du côté opposé au groupe partant Y^- . La réaction s'accompagne d'une inversion de configuration de l'atome de carbone qui subit la réaction (inversion de Walden). L'état de transition (T) décrit dans le schéma 1 présente une charge plus dispersée que dans le système initial (A) où la charge est localisée sur le nucléophile X^- . Il est donc moins sensible aux effets de solvation par un solvant protique que (A). Le système

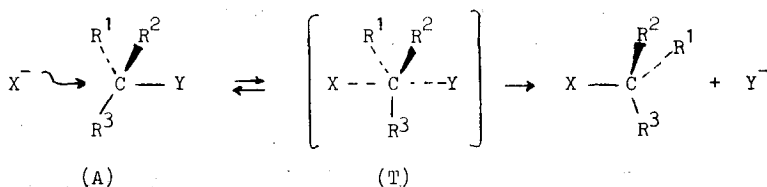


Schéma 1

initial est plus stabilisé par un solvant protique que ne l'est l'état de transition. Le profil énergétique de la réaction dépend ainsi de façon notable de la nature du solvant (schéma 2). Ce processus est habituellement désigné par SN_2 : substitution nucléophile bimoléculaire (Ingold, 1928).

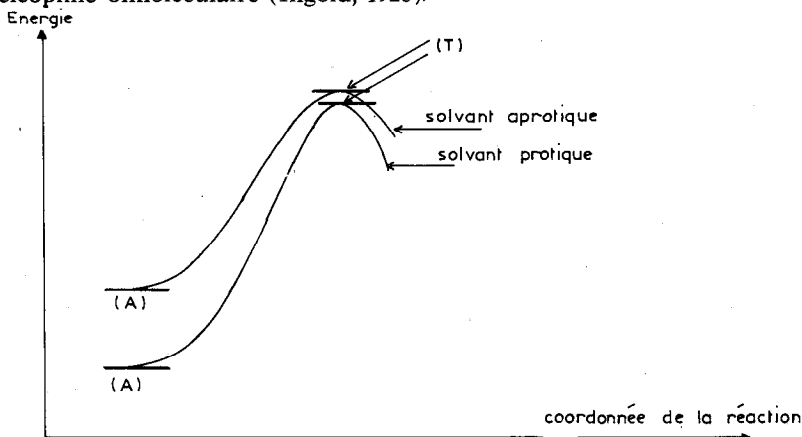
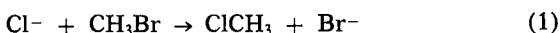


Schéma 2

Les constantes de vitesse de la réaction (1), à 25°C :



sont $8,2 \cdot 10^{-27}$, $1,1 \cdot 10^{-26}$ et $6,7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les solvants eau, méthanol et diméthylformamide respectivement, ce qui montre bien l'importance du solvant.

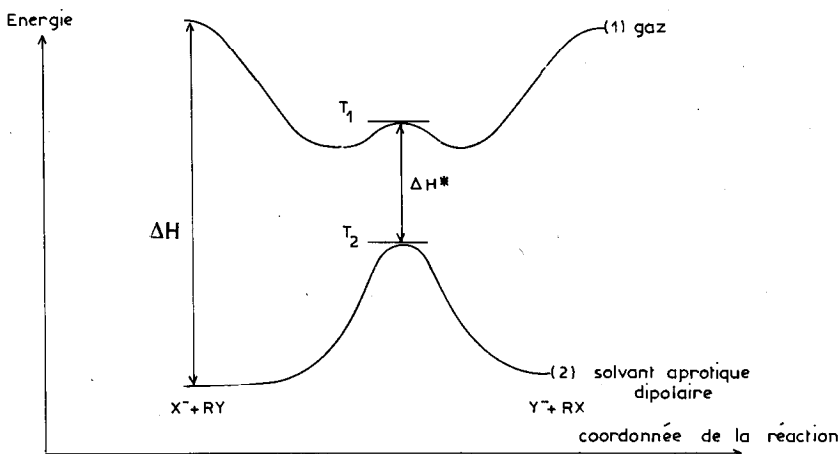
Depuis une dizaine d'années [1], les réactions de substitution nucléophile ont été étudiées en phase gazeuse à l'aide de la spectrographie de masse ou mieux, avec la spectrographie de résonance cyclotronique ionique. Les comparaisons avec les mêmes réactions réalisées en solution sont intéressantes.

Le réactif nucléophile est obtenu par impact électronique sur une molécule convenablement choisie. Ainsi, la capture d'électrons de faible énergie (jusqu'à 10 eV) par AB donne un anion radical $(AB)^{\cdot-}$ précurseur du nucléophile A^- .



De nombreuses constantes de vitesses de réactions en phase gazeuse à basses pressions ont été mesurées. Ainsi, pour la réaction (1), la constante de vitesse à 25°C est $2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c'est-à-dire 10^{11} fois plus grande que celle de la réaction conduite dans le diméthylformamide. En réalité, les vitesses de

réactions en phase gazeuse à basses pressions sont plus représentatives de la réactivité intrinsèque des particules nucléophiles et électrophiles que les réactions en solution, où l'influence des solvants est considérable. Ce dernier point apparaît dans le schéma 3 où les profils énergétiques de la réaction $X^- + RY \rightarrow Y^- + RX$ dans un solvant aprotique dipolaire et en phase gazeuse sont comparés.



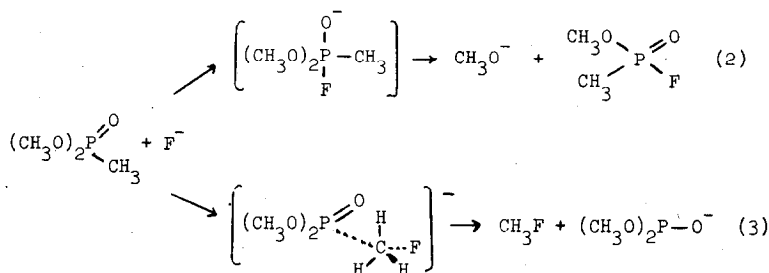
T_1, T_2 : états de transition,

ΔH = enthalpie de solvation de X^- + enthalpie de solvation de RY ,

ΔH^* = enthalpie de solvation de T_2 .

Schéma 3

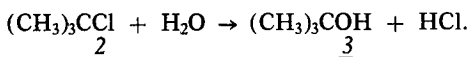
Comme la solvation peut stabiliser un état de transition, l'évolution d'un système ne sera pas nécessairement la même en solution et en phase gazeuse.



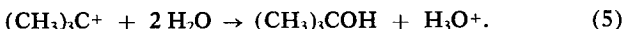
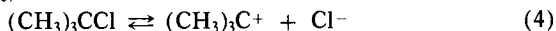
Ainsi, la réaction (2) est favorisée en solution, l'état de transition étant solvaté ; cette réaction (2) est défavorisée en phase gazeuse, où la solvation n'existe pas. Dans ces conditions, le système évolue selon une substitution nucléophile de F⁻ sur le groupe méthyle lié au phosphore (réaction 3) avec un état de transition qui présente une charge peu localisée et peu sensible à la solvation.

La nucléophilie d'une particule dépend beaucoup de sa solvation. Ainsi, la séquence Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ représente l'ordre des nucléophilies des halogénures dans un solvant protique. Cet ordre est inversé en phase gazeuse : F⁻ > Cl⁻ > Br⁻.

Toutes les réactions de substitution nucléophile ne s'effectuent pas nécessairement par un processus nucléophile, selon une cinétique du second ordre comme il vient d'être dit. Certaines substitutions nucléophiles, connues depuis longtemps, se déroulent par l'intermédiaire d'un carbocation. C'est, par exemple, le cas de l'hydrolyse du chloro-2 méthyl-2 propane 2.



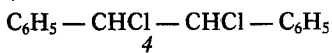
Cette réaction comprend deux étapes ; la formation du carbocation (réaction 4) étant l'étape lente, la formation du tertio-butanol 3 apparaît comme étant du premier ordre en chlorure (réaction dite SN₁).



Il a été montré, plus récemment, que des réactions de substitution nucléophile mettent en jeu des radicaux intermédiaires. C'est par exemple le cas de la réaction (6).

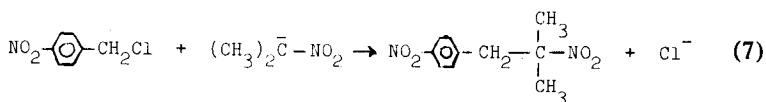


Dans cette réaction, la paire de radicaux (C₆H₅•CHCl, C₂H₅•) constitue un intermédiaire. La dimérisation du radical C₆H₅•CHCl, qui est une réaction parasite, conduit à une petite quantité du composé 4 :

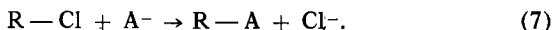


Ces radicaux ou leurs produits ont pu être mis en évidence par des méthodes spectroscopiques.

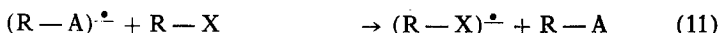
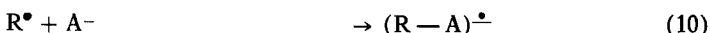
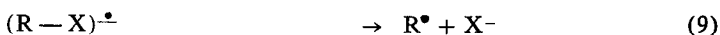
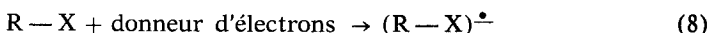
Certaines de ces réactions de substitution sur un carbone saturé sont des processus en chaîne qui impliquent des anions radicaux et des radicaux comme intermédiaires [2]. C'est le cas de la réaction (7) :



qui peut être écrite, de façon plus condensée :

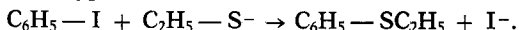


Cette réaction peut être décrite par la séquence des réactions (8-11) :



L'étape (8) est une réaction d'amorçage qui résulte d'un transfert *monoélectronique* à partir d'un donneur d'électrons (qui peut être le nucléophile A^-) vers l'électrophile $\text{R}-\text{X}$, pour donner un anion radical. Ce transfert est photostimulé et insensible aux effets stériques. Il est favorisé par un fort pouvoir accepteur d'électrons de $\text{R}-\text{X}$ et une forte basicité de l'anion A^- . La chaîne se développe avec les étapes (9-11) et l'anion radical $(\text{R}-\text{X})^{\bullet-}$ est régénéré à la fin de la séquence, ce qui assure un processus en chaîne.

Ces réactions sont réalisées dans des conditions douces et donnent en général d'excellents rendements. Lorsque la substitution est réalisée avec un composé optiquement actif, le produit obtenu est totalement racémique, ce qui distingue ce type de réaction de la réaction SN_2 classique, qui s'effectue avec une inversion de configuration du carbone asymétrique. Ces processus par transfert monoélectronique sont donc totalement différents des processus SN_2 et, en fait, une compétition entre les deux processus est parfois observée. Dès 1970, de nombreux exemples de substitutions nucléophiles sur un carbone aromatique ont été observés, et peuvent être décrits par les réactions (8-11), R représentant dans ce cas un groupement aromatique [4]. La réaction de l'éthane thiolate $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$ avec le iodobenzène est une réaction de ce type :

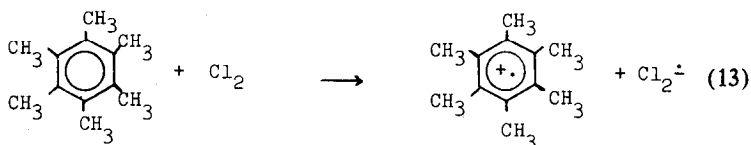


Ces réactions sont photostimulées ou amorcées [réaction (12)] par l'électron solvaté, produit par dissolution du potassium dans l'ammoniac liquide :



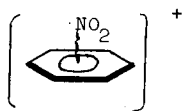
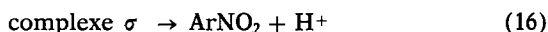
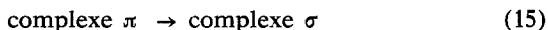
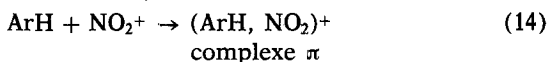
L'analogie entre la réaction (7) (étape lente de décomposition de l'anion radical) et la réaction (4) (étape lente du processus SN_1) a conduit KIM et BUNNETT [3] à proposer, pour ces réactions de substitution radicalaire, le sigle SRN_1 (substitution radicalaire nucléophile du premier ordre).

Les composés aromatiques peuvent aussi participer à des réactions de transfert monoélectronique en jouant le rôle de donneur. Ainsi la première étape de la réaction du chlore avec l'hexaméthylbenzène est un transfert monoélectronique conduisant à un cation radical observé par résonance paramagnétique électronique (réaction 13).



Un tel processus pourrait intervenir lors de la nitration de certains composés aromatiques [5].

En effet, la nitration d'un composé aromatique est habituellement interprétée par la formation d'un complexe π qui se réarrange pour donner un complexe σ (réactions 14-16).

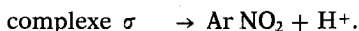
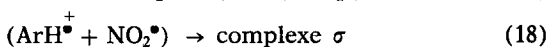
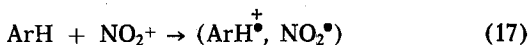
complexe π du benzènecomplexe σ du benzène

L'ion nitronium ne manifeste qu'une faible sélectivité dans la formation du complexe π (faible différence de réactivité entre le benzène et le toluène) mais le complexe π évolue pour donner, avec le toluène, trois complexes différents correspondant respectivement à la substitution ortho, méta, para. La sélectivité dans la formation des complexes est très grande, le complexe méta n'étant formé qu'en très petite quantité. Il est paradoxal de voir cette grande sélectivité dans la réaction intramoléculaire (15) et une faible sélectivité dans la réaction intermoléculaire (14).

Cette observation a conduit PERRIN [5] à suggérer une première étape qui consisterait en un transfert monoélectronique

conduisant à une paire de particules : cation radical, radical (réaction 17). La sélectivité dans la formation du complexe σ (réaction 18) résulterait alors de la répartition de la densité de spin sur le noyau aromatique, répartition qui dépend de la présence des substituants sur ce noyau.

L'absence de sélectivité de la première étape (17), pour les composés aromatiques très réactifs résulte du fait que la vitesse de transfert d'un électron est contrôlée seulement par la vitesse de diffusion.



Les réactions de substitutions en chimie organique présentent un bilan simple, mais comme nous venons de le voir, plusieurs mécanismes, parfois complexes et difficiles à cerner peuvent correspondre à ces réactions. Les chimistes sont encore engagés dans des recherches passionnantes pour atteindre une connaissance de plus en plus précise de la façon dont les molécules se transforment.

REFERENCES

- [1] J.-H. BOWIE. — *Acc. Chem. Res.* 13, 76 (1980).
 - [2] N. KORNBLUM. — *Angew. Chem., Int. Ed.* 14, 734 (1975).
 - [3] J.-K. KIM et J.-F. BUNNETT. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 92, 7463 (1970).
 - [4] J.-F. BUNNETT. — *Acc. Chem. Res.* 11, 413 (1978).
 - [5] C. PERRIN. — *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 5526 (1977).
-