

Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique des réactions

par Claude AGAMI,
Université Pierre et Marie Curie, Paris.

Une des particularités des réactions en chimie organique est leur caractère non univoque, or une mauvaise sélectivité dans l'obtention d'un produit est évidemment néfaste.

Il est cependant quelquefois possible de minimiser cet inconvénient en agissant sur le facteur temps de réaction pris dans son sens le plus concret : durée pendant laquelle on laisse une réaction se poursuivre. C'est le cas lorsque les proportions des produits dépendent à la fois de leurs différences de stabilité et de leurs différences de vitesse de formation.

Sur un plan conceptuel donc, il y a ici nécessité de tenir compte à la fois de facteurs thermodynamiques et de facteurs cinétiques. Voyons d'abord les cas simples qui sont gouvernés seulement par l'un ou l'autre de ces deux types de facteurs.

1^{er} cas : PROPORTIONS DE DEUX COMPOSES EN EQUILIBRE.

Lorsque deux composés sont reliés par une réaction réversible :



leurs proportions relatives ne dépendent que de la différence d'enthalpie libre, pour une température donnée :

$$\ln \frac{[B]}{[A]} = - \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2)$$

où ΔG^0 est indépendante de la façon dont s'opère la transformation A/B.

2^e cas : PROPORTIONS DE DEUX COMPOSES RESULTANT D'UN MEME REACTIF PAR DES REACTIONS NON REVERSIBLES.

Dans le cas de la réaction (3) suivante, où A et B proviennent d'un même réactif C par des étapes élémentaires non réversibles (1) :



c'est le rapport des vitesses entre les réactions $C \rightarrow A$ et $C \rightarrow B$ qui détermine la proportion relative des produits A et B :

$$v_{C \rightarrow A} = k_A [C] = \frac{d[A]}{dt}$$

$$v_{C \rightarrow B} = k_B [C] = \frac{d[B]}{dt}.$$

Etant donné que ces vitesses dépendent des enthalpies libres d'activation correspondantes, on montre qu'on a :

$$\ln \frac{[A]}{[B]} = - \frac{\Delta G_{C \rightarrow A}^\ddagger - \Delta G_{C \rightarrow B}^\ddagger}{RT} = - \frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{RT} \quad (4)$$

3^e cas : PROPORTIONS DE DEUX COMPOSES RESULTANT D'UN MEME REACTIF PAR DES REACTIONS REVERSIBLES.

Selon que l'on se trouve dans l'un ou l'autre des deux cas précédents, la proportion relative des produits A et B dépend de paramètres distincts. Dans le premier cas, c'est la thermodynamique, par le facteur ΔG^0 , qui commande le rapport A/B, alors que dans le second cas, ce rapport dépend d'un facteur cinétique : $\Delta(\Delta G^\ddagger)$.

Un troisième cas de figure peut en fait se présenter : celui où les deux composés A et B résultent chacun d'une réaction réversible à partir de C. Il y a ici à la fois possibilité d'un contrôle du rapport A/B par la différence des stabilités relatives (2) et par celle des vitesses de formation (4).

On dit qu'il y a *contrôle thermodynamique* dans le premier cas et *contrôle cinétique* dans le second cas.

Les profils d'énergie permettent de bien visualiser ces différents cas (2).

(1) Ainsi que nous le verrons plus loin, l'étape déterminante d'une réaction n'est pas toujours celle qui conduit au produit final isolé.

(2) Nous admettons, en première approximation, que les variations d'enthalpie libre (ordonnée de ces profils) sont directement proportionnelles aux variations d'énergie potentielle.

1) Contrôle cinétique :

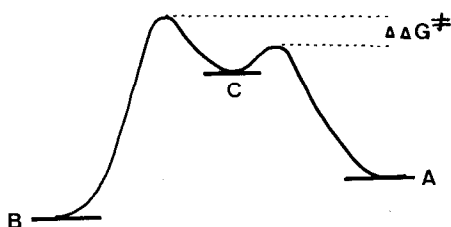


Fig. 1

La réaction inverse $B \rightarrow C$ ou $A \rightarrow C$ est très lente par rapport à la réaction directe et on considère qu'elle n'a pas lieu. A se forme plus vite que B, puisque l'on a :

$$\Delta G_A^\ddagger < \Delta G_B^\ddagger$$

Par conséquent, l'équation (4) donne les proportions relatives des produits A et B ; dans le cas illustré ici (fig. 1), on aura : $[A] > [B]$.

2) Contrôle thermodynamique :

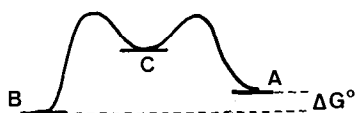


Fig. 2

Les réactions sont réversibles. Les produits A et B se forment à des vitesses semblables. Dans ce cas, les proportions relatives de A et B sont données par l'équation (2). Dans l'exemple représenté (fig. 2), on aura $[B] > [A]$.

3) Contrôle cinétique et contrôle thermodynamique :

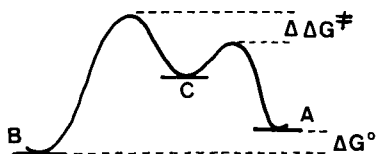


Fig. 3

Dans ce cas plus général (*cf.* fig. 3), les deux réactions sont réversibles et, par ailleurs, A et B se forment à des vitesses différentes. Dans le cas présent (fig. 3), on voit que A se forme plus vite que B et que A est moins stable que B :

$$\Delta G_A^\ddagger < \Delta G_B^\ddagger$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{fA}^\circ - \Delta G_{fB}^\circ > 0.$$

Par conséquent, le produit B prédominera si on laisse à l'équilibre A/B le temps de s'établir mais c'est le produit A qui sera majoritaire si la réaction est arrêtée avant que cet équilibre puisse se réaliser. On dit alors que A est le produit cinétique de cette réaction et que B en est le produit thermodynamique.

Exemple 1 :

L'alkylation d'une cétone par un iodure d'alkyle R-I, en milieu basique, se fait par l'intermédiaire de la forme énolate du substrat. Or, le plus souvent, l'énolisation peut se faire d'un côté ou de l'autre du carbonyle et cela entraîne la formation de deux produits (*cf.* schéma 1).

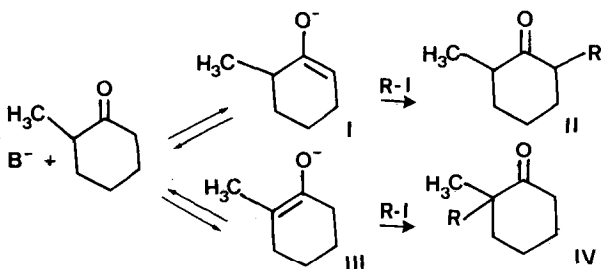


Schéma 1

Le composé II est le produit cinétique. En effet, la base abstrait plus rapidement l'hydrogène du groupe CH₂, moins encombré que celui du groupe CH, pour donner l'énolate I (*cf.* schéma 2).

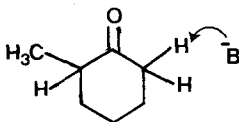


Schéma 2

L'énolate III étant cependant plus stable que l'énolate I, (*cf.* ci-après), le composé IV est le produit thermodynamique de cette

réaction. Au cours du temps, on observe donc que la proportion de II, majoritaire au début de la condensation, diminue au profit de IV.

Exemple 2 :

L'anion cyanure peut réagir avec une cétone α, β -éthylénique soit sur le groupe carbonyle (addition 1-2), soit sur le carbone β de la double liaison éthylénique (addition 1-4) (cf. schéma 3).

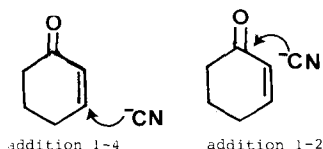
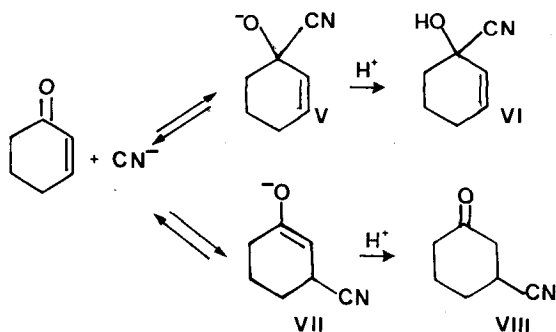


Schéma 3

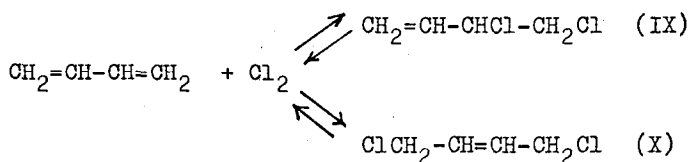
Le produit thermodynamique est la cyanocétone VIII alors que le produit cinétique est la cyanhydrine VI (cf. schéma 4); en effet, la charge positive partielle sur le carbone du carbonyle étant plus élevée (+ 0,19) que celle du carbone de la double liaison (+ 0,04), c'est ce dernier centre qui est le moins réactif.



Schema 4

Exemple 3 :

Le butadiène peut additionner le chlore de deux façons différentes :



Le dichlorure IX se forme le plus rapidement et est obtenu majoritairement lorsque la réaction est conduite sous contrôle cinétique, c'est-à-dire lorsque l'addition est arrêtée dès que le butadiène est consommé ; mais si on laisse le mélange réactionnel évoluer pendant un temps suffisamment long, le contrôle thermodynamique se produit et conduit alors à l'obtention du composé X.

Dans les trois exemples précédents, on peut expliquer la nature des produits thermodynamiques de la façon suivante : une double liaison est d'autant plus stable qu'elle est plus substituée (3). C'est ainsi que les produits III, VII et X sont respectivement plus stables que I, V et IX.

En dehors de l'utilité que présente en synthèse le concept de produit cinétique opposé à celui de produit thermodynamique qui, nous l'avons vu, permet de contrôler la réalisation matérielle d'une réaction, il faut aussi noter que cette notion est tout à fait fondamentale dans l'étude des mécanismes de réaction puisqu'elle démontre qu'un produit isolé dans des conditions données n'est peut-être pas le produit primaire d'une réaction. Seule, l'étude du composé obtenu sous contrôle cinétique donne des indications directes sur le mécanisme réactionnel, c'est-à-dire sur la nature de l'état de transition de l'étape lente de la réaction envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

- F.-A. CAREY et R.-J. SUNDBERG. — *Advanced Organic Chemistry*, Plenum Press, New York, vol. A, 1977, p. 163.
- J. MATHIEU et R. PANICO. — *Mécanismes réactionnels en chimie organiques*, Hermann, Paris, 1972, p. 245.
- J. MARCH. — *Advanced Organic Reactions*, Mc Graw Hill, Tokyo, 1977, p. 194.
- N. ALLINGER, M.-P. CAVA, D.-C. DE JONGH, C.-R. JOHNSON, N.-A. LEBEL et C.-L. STEVENS. — *Chimie organique*, Ediscience, Paris, 1975, p. 321.
- J.-C. CHOTTARD, J.-C. DEPEZAY et J.-P. LEROUX. — *Chimie fondamentale*, Hermann, Paris, vol. 3, pp. 78 et 131.

(3) Cette différence de stabilité peut être estimée, par exemple, en mesurant l'enthalpie de l'hydrogénation des alcènes : la réaction est d'autant moins exothermique que la double liaison est plus substituée.