

# Notion d'intermédiaire réactionnel

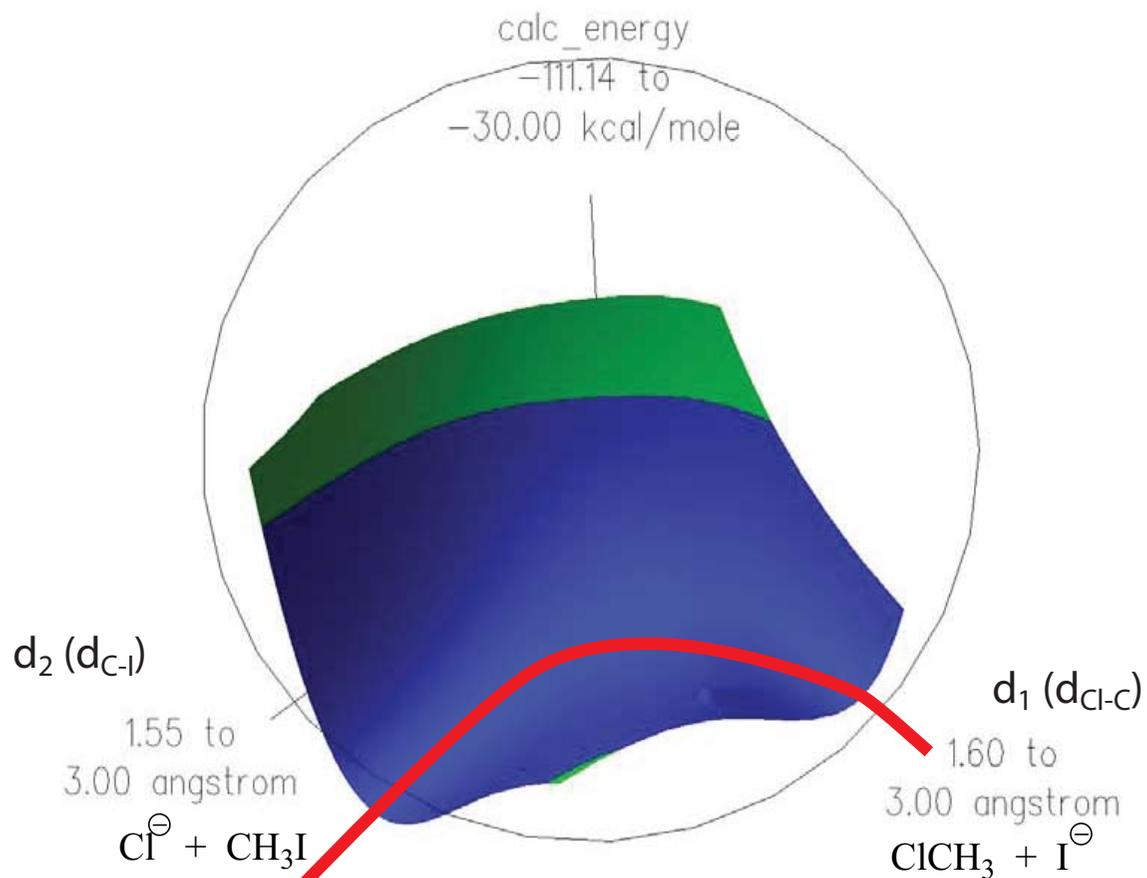
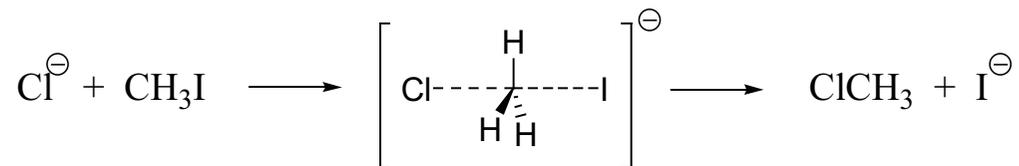
## application aux réactions d'halogénéation d'alcane

école  
normale  
supérieure  
de lyon



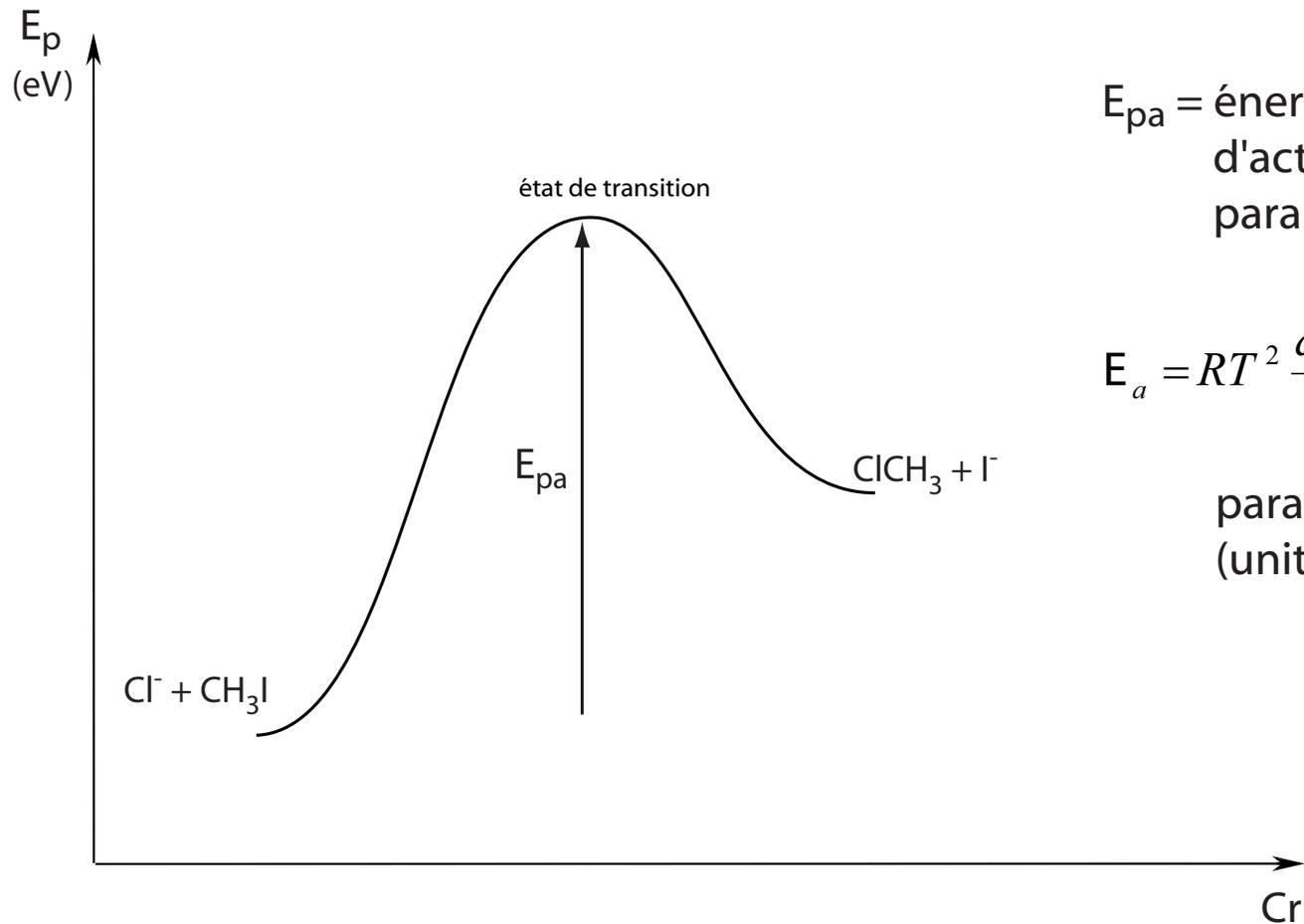
**ENS**  
LYON

# Rappels sur les profils énergétiques



Chemin correspondant au minimum d'énergie

# Profil énergétique de la réaction représentation microscopique



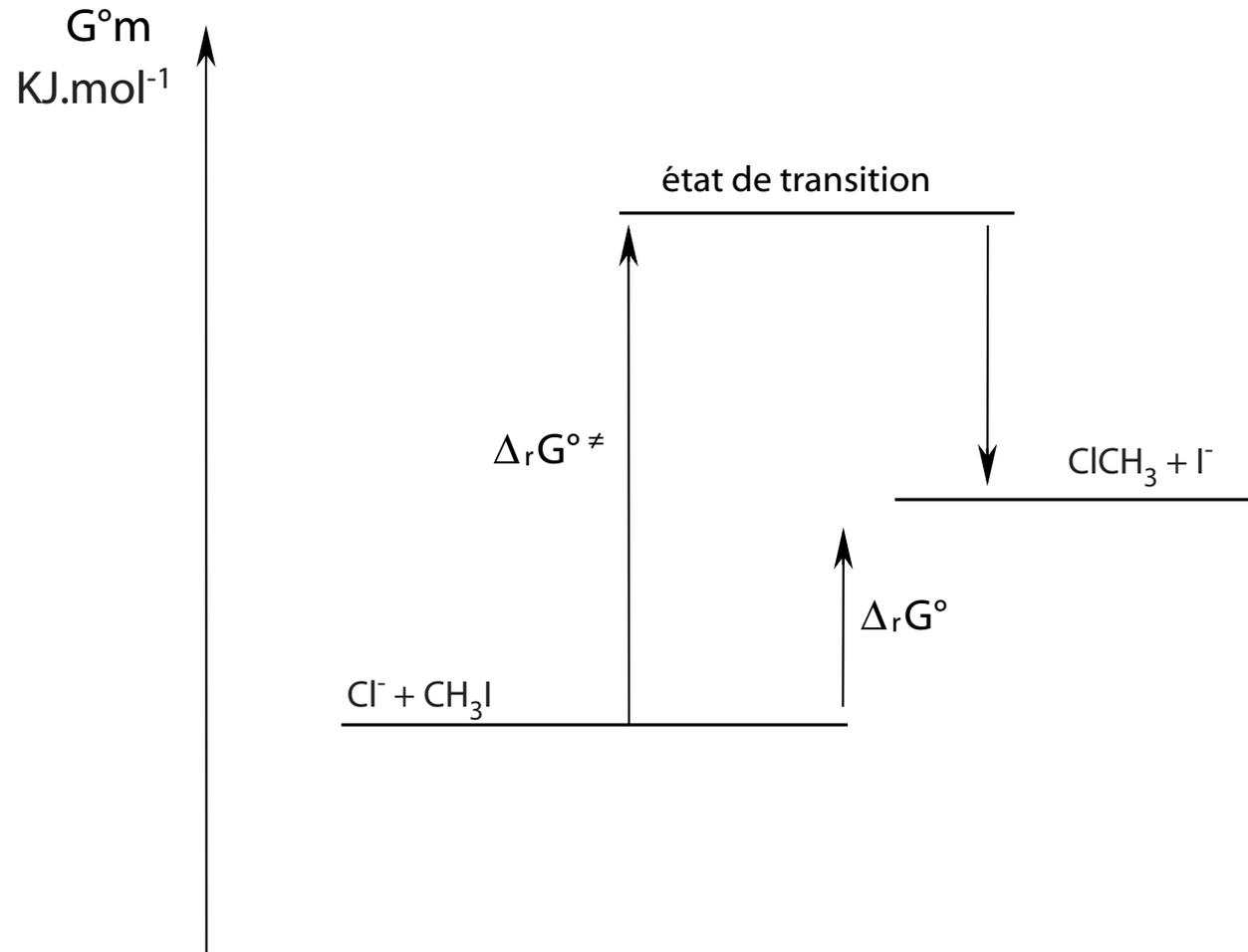
$E_{pa}$  = énergie potentielle  
d'activation  
paramètre microscopique

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

où  $k$  est la constante  
de vitesse de l'acte  
élémentaire étudié

paramètre macroscopique  
(unité en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

# Profil énergétique de la réaction représentation macroscopique



# Loi d'Eyring



On cherche  $k$  tel que

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k [A][B] = k^{\ddagger} [A \cdots B]^{\ddagger}$$

# Loi d'Eyring



On cherche  $k$  tel que

$$v = \frac{d[C]}{dt} k [A][B] = k^{\ddagger} [A \cdots B]^{\ddagger}$$

$$k^{\ddagger} = \kappa \nu$$

où  $\nu$  est la fréquence de vibration  
de la liaison en train de se créer / rompre

$$v = \kappa \nu [A \cdots B]^{\ddagger}$$

$$v = \kappa \nu K [A][B]$$

avec

$$K = \frac{[A \cdots B]^{\ddagger}}{[A][B]}$$

# Loi d'Eyring

$$v = \kappa \nu K [A][B]$$

avec

$$K = \frac{[A \cdots B]^\ddagger}{[A][B]}$$

$$K = N_A \frac{q_{[A \cdots B]^\ddagger}^o}{q_{[A]}^o q_{[B]}^o} e^{\frac{-\Delta E_o}{RT}}$$

avec

$$\Delta E_o = E_{o_{[A \cdots B]^\ddagger}} - E_{o_{[A]}} - E_{o_{[B]}}$$

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}}$$

or:  $\frac{-h\nu}{k_B T} \ll 1$

$$q_v = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{k_B T}{h\nu}$$

soit  $K^\ddagger$  tel que

$$K = \frac{k_B T}{h\nu} K^\ddagger$$

alors

$$k = \kappa \nu K = \kappa \nu \frac{k_B T}{h\nu} K^\ddagger$$

d'où :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

# Loi d'Eyring

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

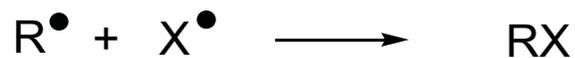
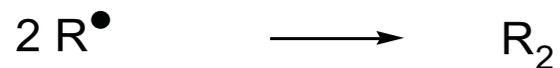
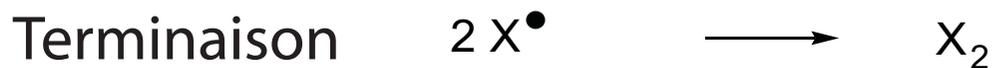
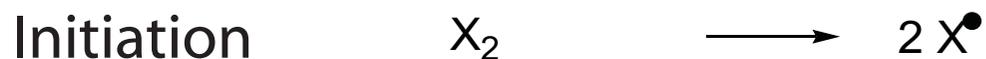
$K^\ddagger$  est une pseudo constante d'équilibre

On peut lui associer des paramètres d'activation :

$$K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta_r G^{\ddagger}}{RT}}$$

$$\Delta_r G^{\ddagger} = \Delta_r H^{\ddagger} - T \Delta_r S^{\ddagger}$$

# Mécanisme d'halogénéation des alcanes



# Bromation du 2-methylpropane

Etales de propagation



	X = H	X = Cl	X = Br
R = Br			223
R = H	435	430	365
R = H <sub>3</sub> C	439	349	292
R = R <sub>prim</sub>	418	337	283
R = R <sub>sec</sub>	402	336	284
R = R <sub>tert</sub>	391	335	276

# Bromation du 2-methylpropane

Etales de propagation

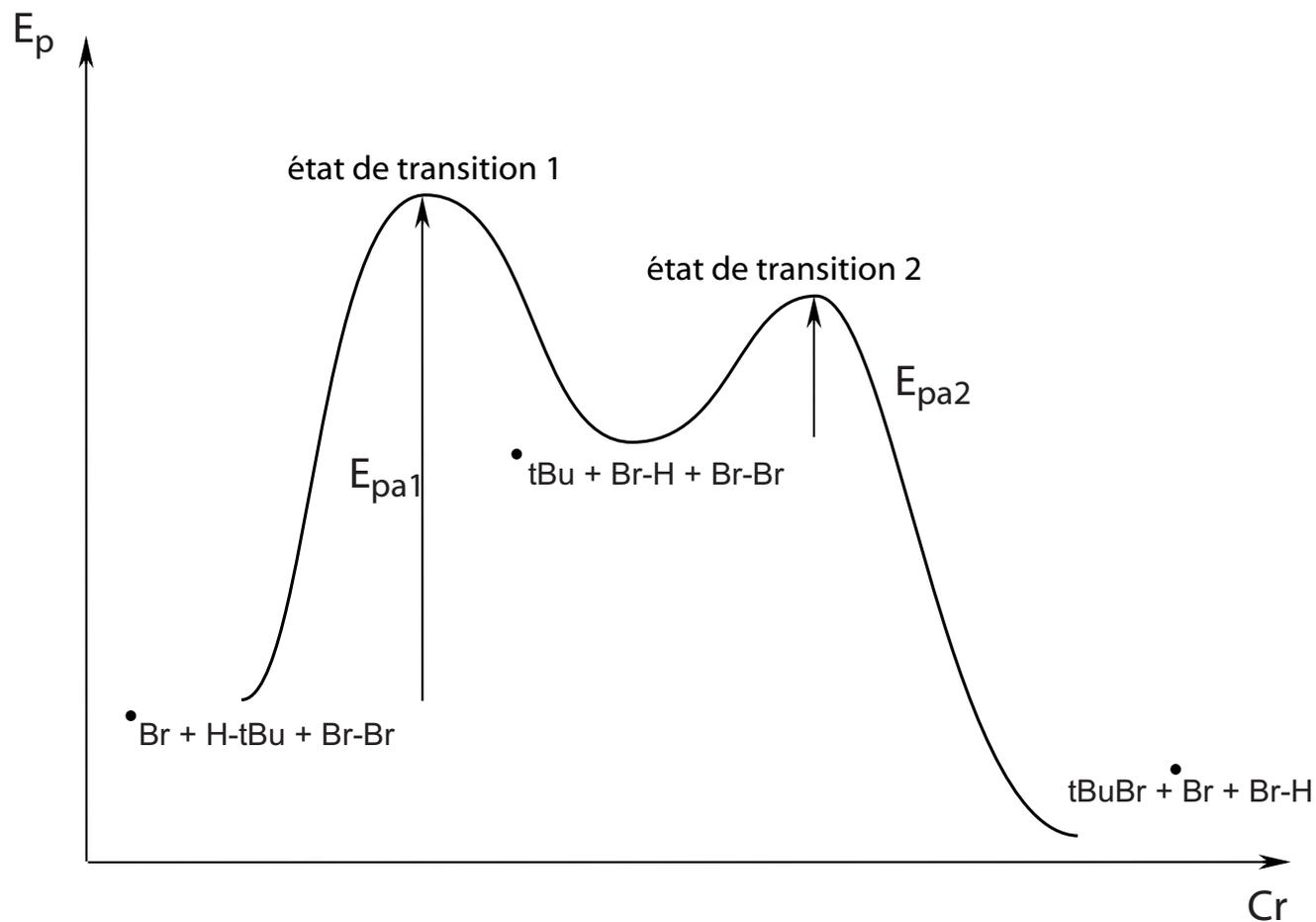


	X = H	X = Cl	X = Br
R = Br			<b>223</b>
R = H	435	430	365
R = H <sub>3</sub> C	439	349	292
R = R <sub>prim</sub>	418	337	283
R = R <sub>sec</sub>	402	336	284
R = R <sub>tert</sub>	391	335	<b>276</b>

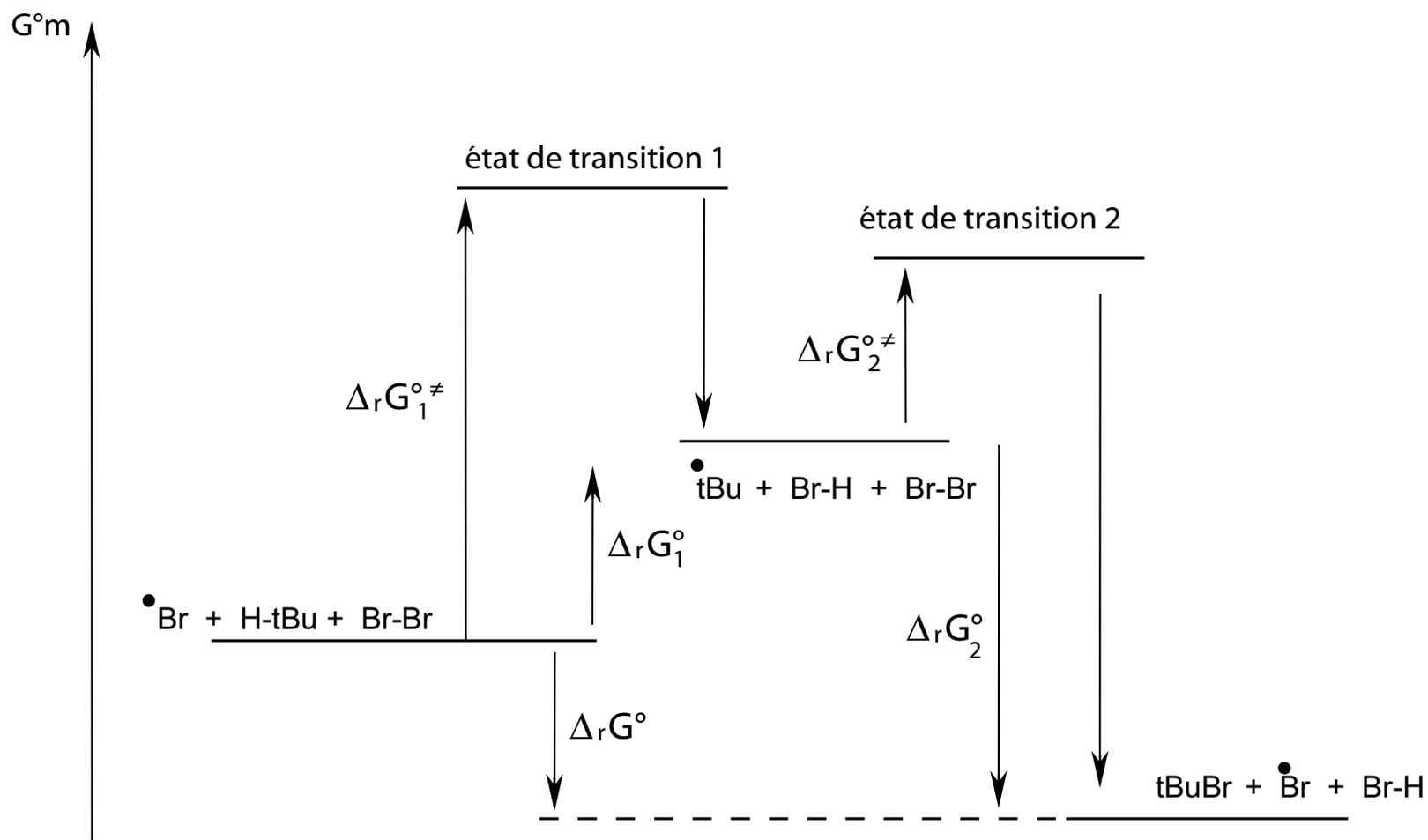
$$\Delta_r H_1 = \text{DH}^\circ (\bullet\text{tBu}/\bullet\text{H}) - \text{DH}^\circ (\bullet\text{Br}/\bullet\text{H}) = 26 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2 = \text{DH}^\circ (\bullet\text{Br}/\bullet\text{Br}) - \text{DH}^\circ (\bullet\text{tBu}/\bullet\text{Br}) = -53 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

# Profil énergétique de la réaction représentation microscopique



# Profil énergétique de la réaction représentation macroscopique

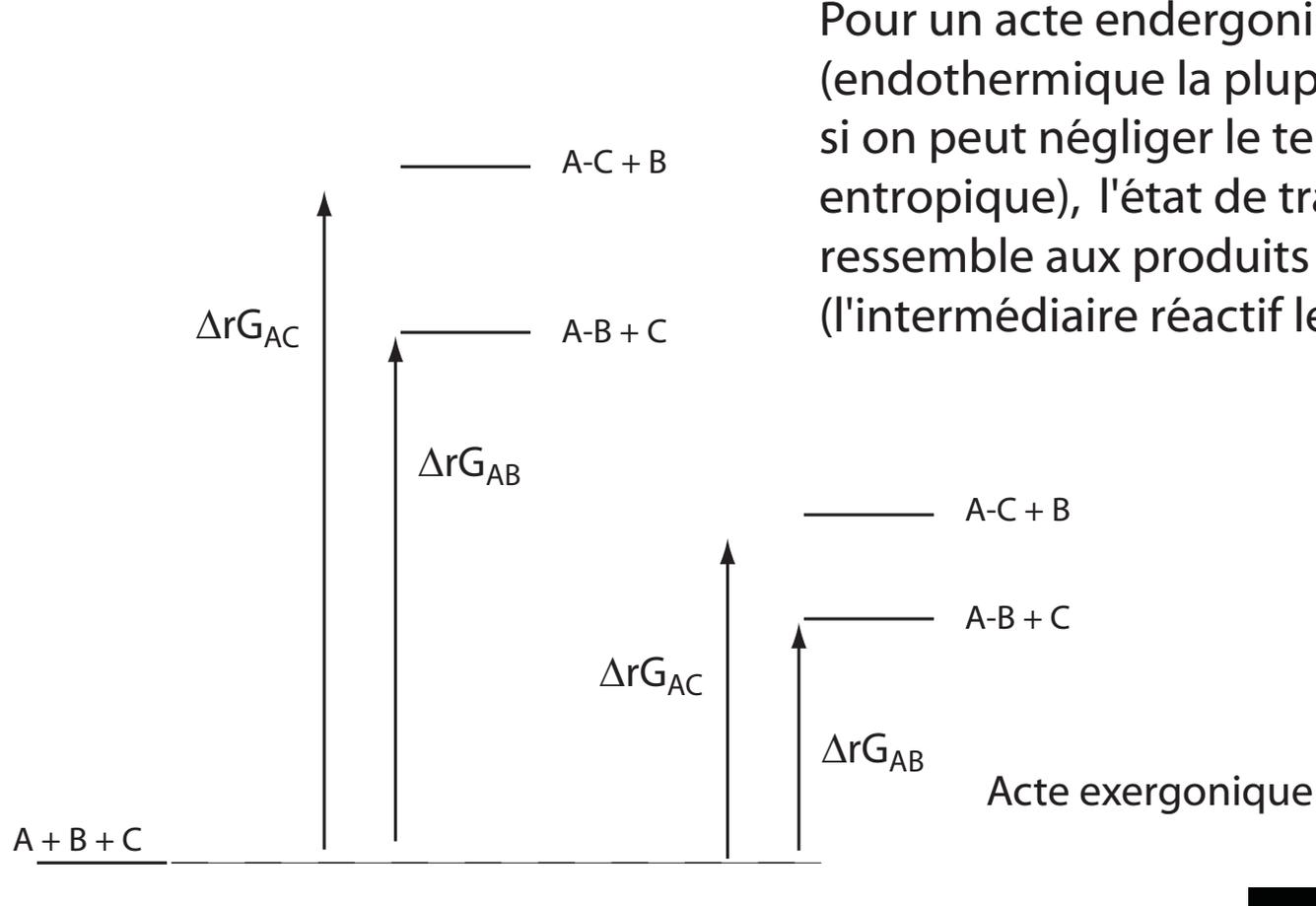


# Postulat de Hammond

Une réaction étant donnée, si on modifie la structure des réactifs (et donc aussi des produits) d'une manière qui n'affecte pas fondamentalement le déroulement de la réaction (le mécanisme ne change pas, et la forme des courbes d'énergie potentielle est peu modifiée), alors le changement de la valeur de  $\Delta rG^{\circ\ddagger}$  est lié de manière prévisible à celui de la valeur de  $\Delta rG^{\circ}$ .

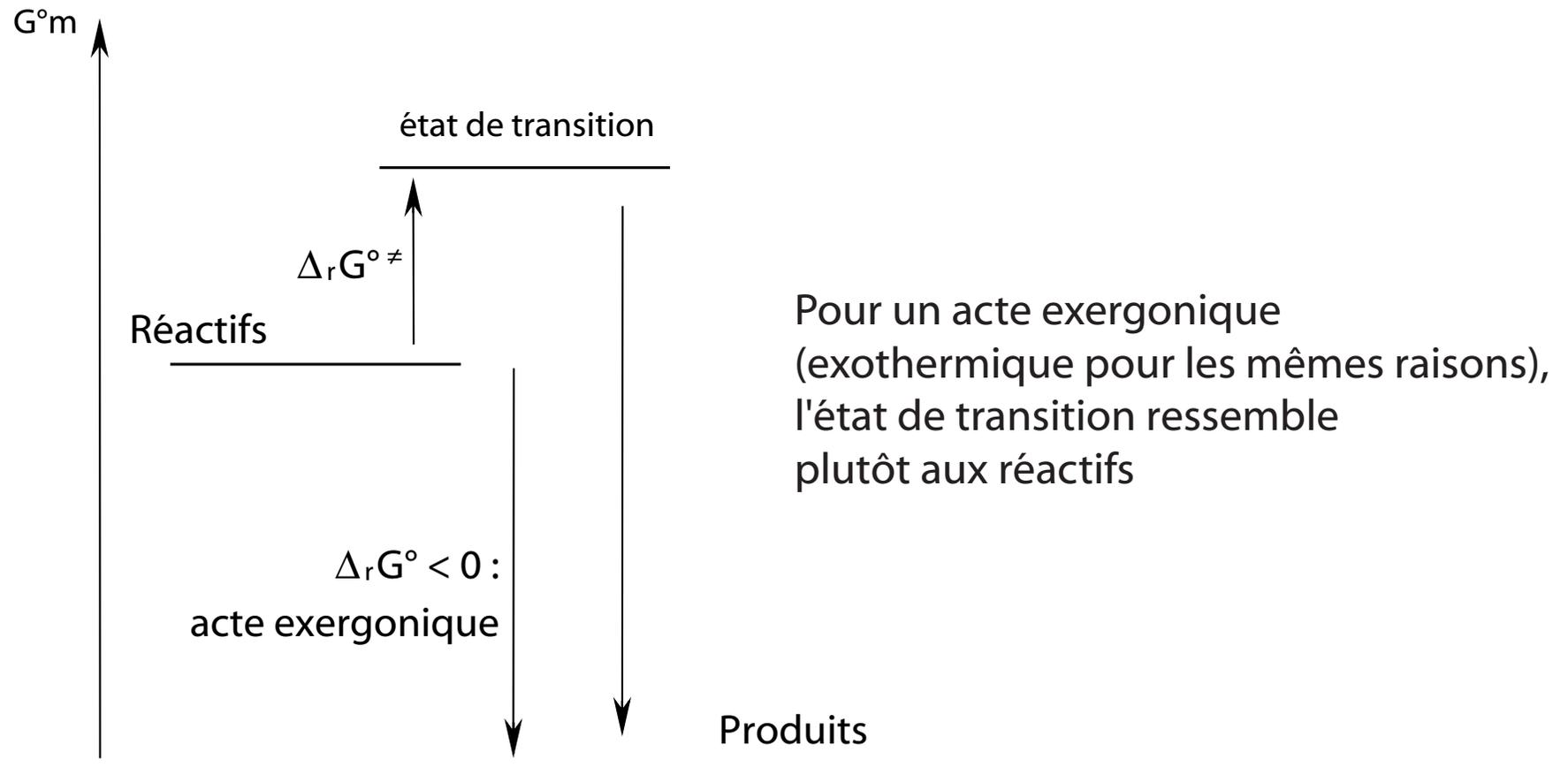
# Postulat de Hammond

$\Delta rG$   
(KJ.mol<sup>-1</sup>)



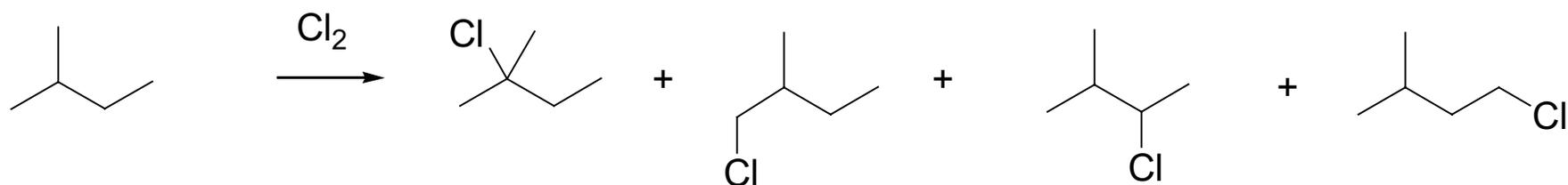
Pour un acte endergonique (endothermique la plupart du temps, si on peut négliger le terme entropique), l'état de transition ressemble aux produits (l'intermédiaire réactif le plus souvent)

# Postulat de Hammond cas d'un acte exergonique

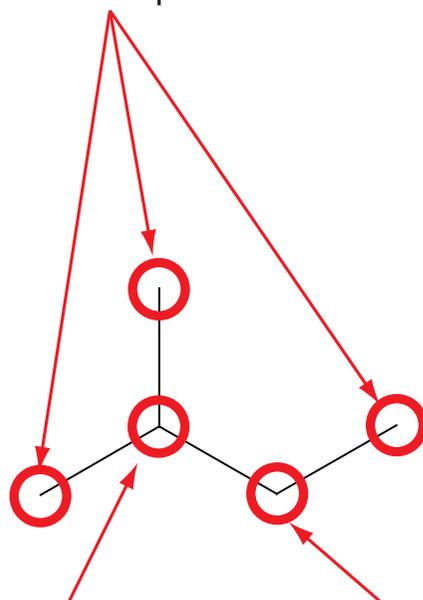


# Halogénéation des alcanes

## réaction d'un chlore radicalaire sur un alcane

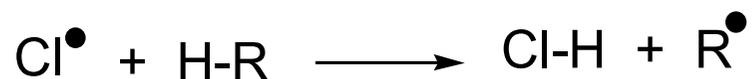


3 carbones primaire



# Halogénéation des alcanes

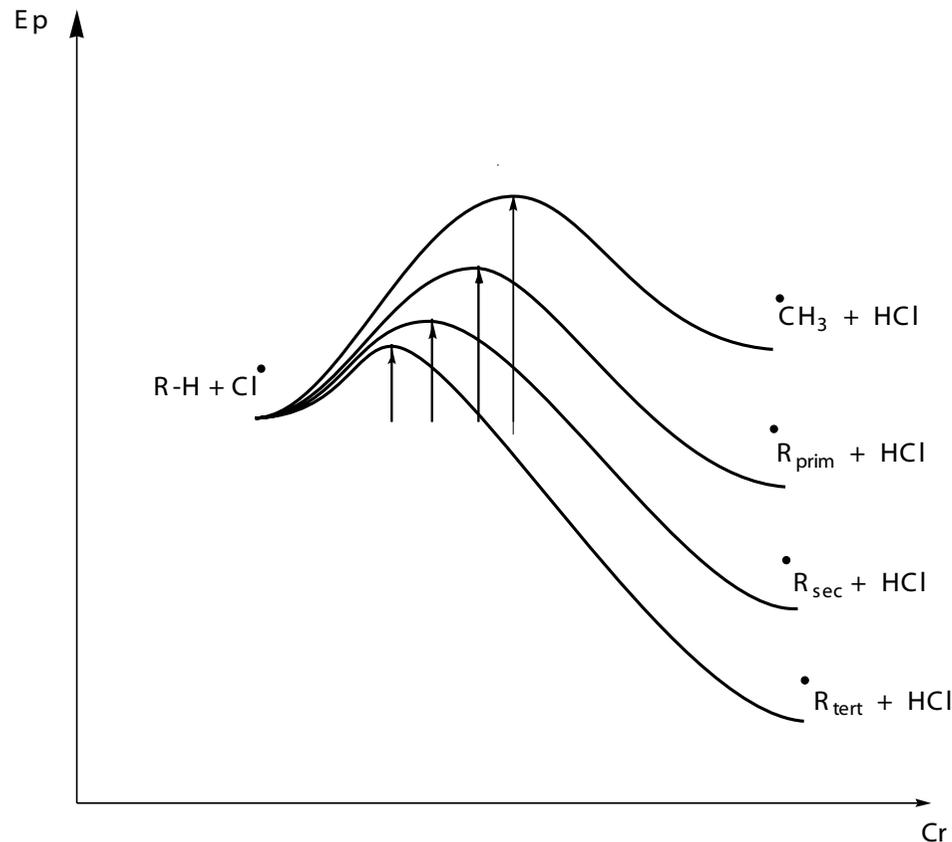
## réaction d'un chlore radicalaire sur un alcane



R	X = Cl
H3C•	$\Delta H_r = 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rprim•	$\Delta H_r = -12 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rsec•	$\Delta H_r = -28 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rtert•	$\Delta H_r = -39 \text{ KJ .mol}^{-1}$

# Réaction d'un chlore radicalaire sur un alcane

## Profil énergétique



L'état de transition est précoce ; il ressemble donc au réactif.  
On a alors de faibles différences entre les énergies d'activation : on peut s'attendre à une sélectivité réduite

# Halogénéation des alcanes

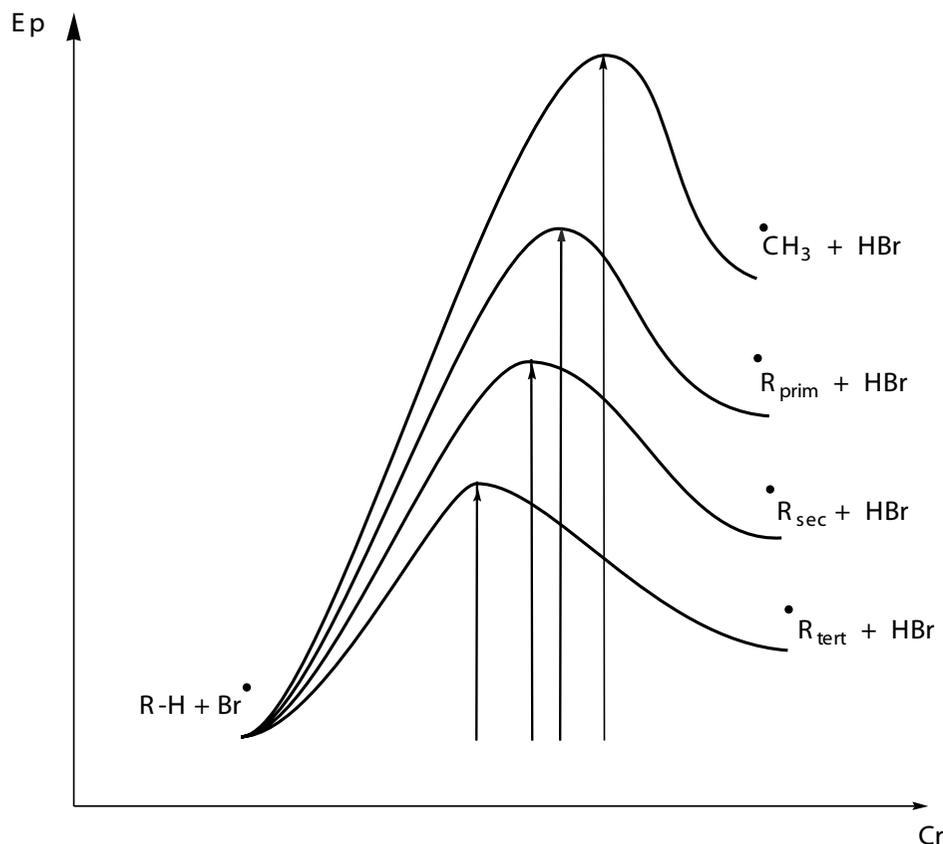
## réaction d'un brome radicalaire sur un alcane



R	X = Br
H3C•	$\Delta H_r = 74 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rprim•	$\Delta H_r = 53 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rsec•	$\Delta H_r = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$
Rtert•	$\Delta H_r = 23 \text{ kJ.mol}^{-1}$

# Réaction d'un brome radicalaire sur un alcane

## Profil énergétique



L'état de transition est tardif ; il ressemble donc au produit.  
On a alors de fortes différences entre les énergies d'activation : on peut s'attendre à une grande sélectivité

# Halogénération du 2-méthylbutane

