

Les mécanismes réactionnels en chimie organique : un dialogue permanent entre théorie et expérience !

Résumé Cet article montre les difficultés d'enseigner la réactivité chimique et les erreurs souvent rencontrées chez les étudiants. Quelques études de cas, y compris dans la chimie industrielle, illustrent les causes de ces interprétations erronées. Les résultats de thermodynamique et cinétique sont rappelés et l'aller-retour entre mécanisme et expérience mis en lumière.

Mots-clés Enseignement, base, nucléophile, chemin réactionnel, orbitales frontalières, DFT.

Abstract **Reaction mechanisms in organic chemistry: a permanent dialogue between theory and experience!** The article shows the difficulties of teaching chemical reactivity and the errors encountered among students. A few examples, including in industrial chemistry, identify several causes of these erroneous interpretations. The results of thermodynamics and kinetics are recalled and the back and forth between mechanism and experience highlighted.

Keywords Teaching, basicity, nucleophilicity, reaction pathway, frontier molecular orbitals, DFT.

Cet article aborde quelques difficultés rencontrées dans l'enseignement des mécanismes réactionnels en chimie organique. En effet, on trouve fréquemment dans les copies des étudiants du premier cycle universitaire des erreurs dues à des incompréhensions des principes fondamentaux de la réactivité chimique. Les exemples présentés ici, choisis de manière arbitraire, reviennent sur certaines interprétations mécanistiques.

Représentation graphique des transferts d'électrons

Jusque dans les débuts des années 1950, la réactivité chimique se décrivait à l'aide de schémas de Lewis, par des flèches qui traduisaient le transfert d'un groupe d'atomes d'un endroit à un autre en l'entourant d'un cercle : c'était ce qu'on appelait alors « la chimie au lasso ». Or les mécanismes réactionnels traduisent le mouvement d'électrons d'atomes au cours d'une réaction chimique (et aussi, ne l'oublions pas, des noyaux !). En France, Marc Julia fut un pionnier au début des années 1960 et son ouvrage synthétique et novateur sur les mécanismes réactionnels [1] a permis de mieux comprendre la chimie organique (en particulier) au lieu de... l'apprendre par cœur.

L'usage du formalisme des flèches courbes électroniques nécessite une rigueur d'écriture. L'exemple de l'addition nucléophile d'un organométallique, par exemple le méthyllithium, sur le groupe carbonyle est souvent source de maladresse (figure 1). À gauche, c'est bien l'addition du nucléophile méthyle sur l'atome de carbone du groupe carbonyle qui est illustrée, contrairement au schéma de droite qui laisserait croire le contraire ; ceci est encore trop fréquemment rencontré [2].

Qu'entend-on par chemin réactionnel ?

On observe très souvent une confusion entre les aspects macroscopiques et microscopiques d'une transformation chimique. Du point de vue macroscopique, celle-ci traduit l'évolution d'un système constitué, dans l'état initial, d'un certain nombre d'espèces chimiques – appelées souvent « réactifs » – qui se transforment en de nouvelles espèces appelées souvent « produits ». Pour modéliser ce processus, les chimistes utilisent un certain nombre de « réactions chimiques », représentées par des équations de réaction et qui traduisent le plus simplement possible la conservation des atomes et de la charge. À ce niveau d'analyse, rien n'est dit sur ce qu'il se passe réellement entre les molécules qui se transforment, donc à l'échelle microscopique.

Pour chacune des réactions chimiques modélisant l'ensemble de la transformation, on introduit alors un « mécanisme réactionnel » traduisant à l'échelle particulière les chocs inélastiques entre molécules, conduisant des espèces apportées aux espèces formées. Ce que l'on appelle couramment « le chemin réactionnel » est l'ensemble des minima locaux énergétiques sur la surface (ou l'hypersurface, dans le cas général) d'énergie potentielle, et le « profil énergétique » est la représentation de l'évolution de l'énergie potentielle de deux (ou trois) particules qui interagissent en fonction d'une « coordonnée réactionnelle », grandeur complexe à définir, fonction des positions relatives des différents atomes constitutifs du système étudié.

Par exemple, pour la réaction chimique traduisant la dissociation de la molécule A_2 en deux espèces A (d'équation – macroscopique – $A_2 = 2 A$), la coordonnée réactionnelle (CR) est simplement la distance entre les deux entités A.

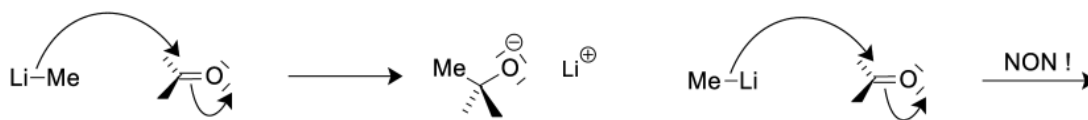


Figure 1 - Représentation graphique de l'addition du nucléophile méthyle sur l'atome de carbone : à faire, et à ne pas faire !

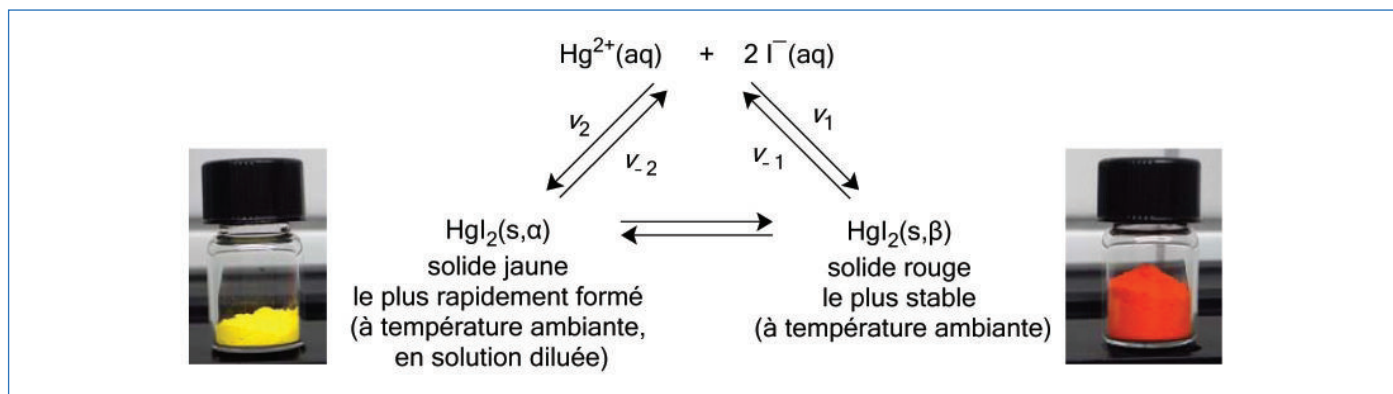


Figure 2 - Contrôles cinétique et thermodynamique : précipitation de l'iodure de mercure(II). (Flacons : https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Photographs_by_Wilco_Oelen;CC-BY-SA-3.0).

Il n'est pas inutile d'insister sur le fait que E_p est l'énergie du système dans lequel les noyaux sont aussi immobiles pour chaque valeur de la CR, ce qui revient à dire que l'énergie cinétique n'est pas prise en compte ici. On obtient alors la courbe classique d'Eyring-Polanyi qui fait apparaître un unique maximum local (pour un acte élémentaire) appelé « point de selle » (« saddle point » chez nos amis anglo-saxons) et communément désigné comme « état de transition ». Ajoutons que cette courbe en deux dimensions (CR/E_p) n'est la plupart du temps qu'une représentation simplifiée d'une courbe en au moins trois dimensions [3].

Lorsque deux espèces chimiques différentes sont produites en quantités différentes à partir d'un même jeu d'espèces chimiques apportées, la première question à se poser pour rationaliser cette observation est de se demander sous quel type de contrôle – cinétique ou thermodynamique – se fait l'évolution du système. Rappelons que, lorsque ce sont les vitesses de formation des produits qui gouvernent leurs proportions, il s'agit d'un contrôle cinétique (le rapport des quantités de produits formés est égal au rapport de leurs vitesses de formation) ; en revanche, lorsque c'est leur stabilité relative qui gouverne leurs proportions, il s'agit d'un contrôle thermodynamique (le rapport des quantités de produits formés est égal au rapport des constantes thermodynamiques d'équilibre des réactions qui conduisent des espèces apportées aux produits formés). Ajoutons que l'établissement d'une situation de contrôle thermodynamique présuppose que l'équilibre thermodynamique est réellement établi entre les produits formés, ce qui nécessite, pour être affirmé, une vérification expérimentale. Enfin, la nature cinétique ou thermodynamique du contrôle n'est pas toujours uniquement déterminée par la nature des espèces (donc par les réactions chimiques mises en jeu), mais aussi par les conditions expérimentales imposées par le chimiste.

Une expérience classique illustre ces notions de contrôles cinétique et thermodynamique [4]. Lorsque sont mélangées deux solutions aqueuses, respectivement de nitrate de mercure(II) et d'iodure de potassium (en proportions molaires 1/2), il se forme de l'iodure de mercure(II) solide. Les observations sont les suivantes :

- lorsque l'expérience est réalisée à température ambiante, avec des solutions relativement concentrées, un solide rouge apparaît instantanément : il s'agit de la variété allotropique tétragonale de l'iodure de mercure(II) – forme dite $\text{HgI}_2(\beta)$;
- toujours à température ambiante, lorsque l'expérience est réalisée avec des solutions diluées, on observe la formation

immédiate d'un solide jaune – la variété allotropique rhomboédrique de l'iodure de mercure(II) notée $\text{HgI}_2(\alpha)$ – qui, rapidement, se transforme en la forme rouge $\text{HgI}_2(\beta)$, plus stable dans ces conditions opératoires.

Par ailleurs, lorsque le solide rouge est chauffé au-delà de 126 °C (400 K), on observe sa transformation progressive en solide jaune, plus stable dans ces conditions de température. Enfin, si la température est ramenée à la valeur ambiante, le solide jaune se retransforme totalement en solide rouge : la transformation chimique, modélisée par l'unique réaction d'équation $(\alpha) = (\beta)$, est donc parfaitement renversable et l'équilibre entre les deux solides peut donc s'établir (figure 2).

Toutes ces observations permettent de dire que :

- à température ambiante, le produit le plus stable est le solide rouge (β) ;
 - toujours à température ambiante, le produit le plus vite formé (du moins en solutions diluées) est le solide jaune (α).
- La vitesse v_1 est plus faible que la vitesse v_2 mais la constante thermodynamique d'équilibre K_2 pour la réaction de précipitation de $\text{HgI}_2(\alpha)$ est plus faible que la constante K_1 pour la formation de $\text{HgI}_2(\beta)$.

On lit alors assez souvent que le solide jaune (α) est le « produit cinétique » alors que le solide rouge, plus stable à température ambiante, est le « produit thermodynamique ». Mais ces expressions sont trompeuses puisque, à température plus élevée, le solide jaune est à la fois le plus stable et, sans doute, le plus vite formé ! On préférera donc dire que le solide jaune, à température ambiante, est le produit majoritaire sous contrôle cinétique de l'évolution, alors que le solide rouge, le plus stable à température ambiante, est le produit majoritaire sous contrôle thermodynamique de l'évolution.

Remarque : du fait de la grande toxicité des sels de mercure, il n'est pas conseillé de reproduire cette expérience de cours. Heureusement, des vidéos sont consultables sur Internet [5]. Une manipulation quantitative consiste à faire agir le semicarbazide sur la cyclohexanone d'une part et sur le furfural d'autre part [6] (figure 3).

La semicarbazone obtenue à partir de la cyclohexanone possède, après purification, une température de fusion égale à 171 °C, tandis que celle issue du furfural fond à 203 °C. Si on effectue l'expérience à chaud à partir d'un mélange de cyclohexanone et de furfural, on obtient un solide qui fond vers 200 °C. Si la même expérience est réalisée à température ambiante, on obtient un produit qui fond vers 170 °C. Enfin, on observe que, du moins à chaud, la formation de la semicarbazone est renversable puisque l'hydrolyse de la semicarbazone conduit au semicarbazide et au composé carbonylé.

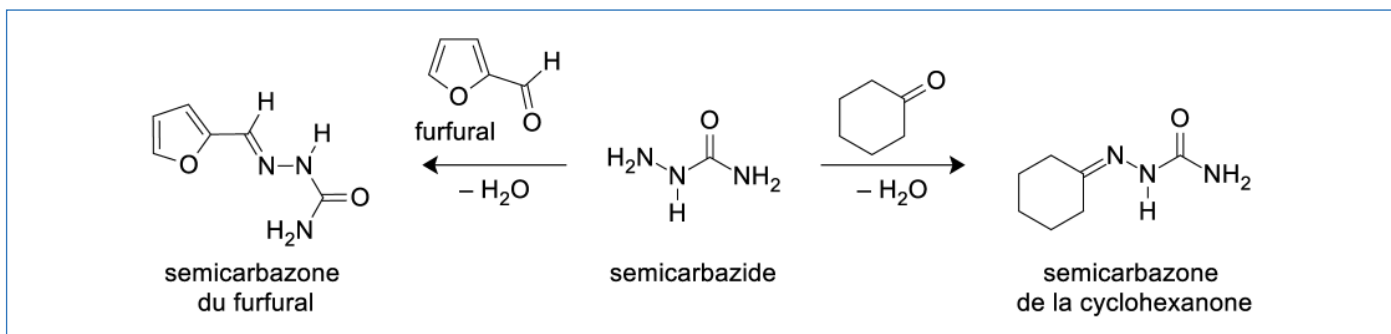


Figure 3 - Formation des semicarbazones de la cyclohexanone et du furfural.

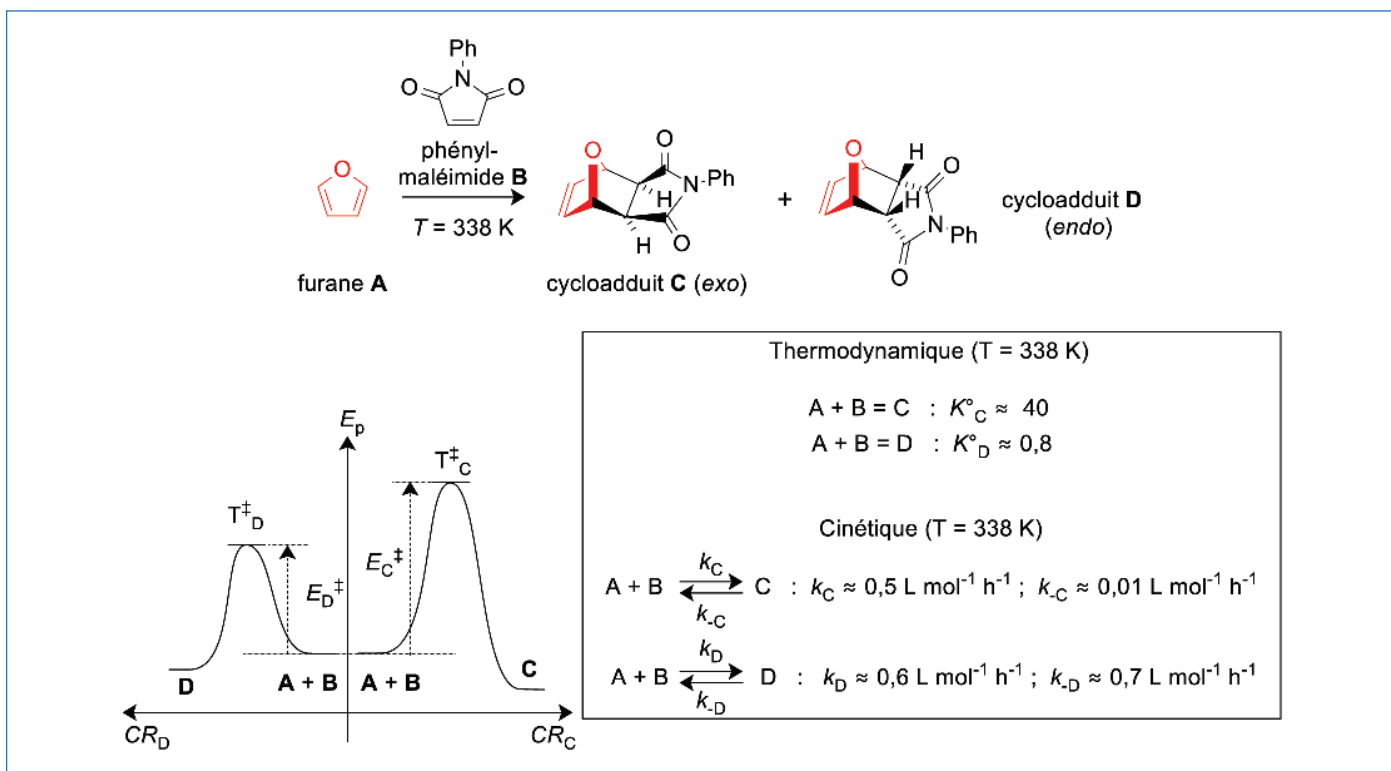


Figure 4 - Cycloaddition de Diels-Alder.

Ces résultats permettent alors de conclure que la semicarbazone de la cyclohexanone est ici le produit majoritaire sous contrôle cinétique de l'évolution du système, tandis que celle issue du furfural est le produit majoritaire sous contrôle thermodynamique de l'évolution.

Dans certaines situations très simples, mais qui correspondent néanmoins à des situations expérimentales réelles, il est possible de tracer un profil énergétique microscopique mettant en évidence les idées précédemment exprimées. Il en est ainsi de la cycloaddition de Diels-Alder entre le furane et le *N*-phénylmaléimide (figure 4), étudiée par Svatos *et al.* [7].

L'expérience montre que le produit le plus vite formé est le stéréo-isomère *endo*, alors que le produit le plus stable est le stéréo-isomère *exo*, majoritaire dans des conditions opératoires où l'équilibre entre les deux espèces est établi.

Le suivi cinétique par RMN de l'évolution du système a permis de montrer que les résultats expérimentaux s'accordent parfaitement avec le schéma cinétique très simple suivant : deux réactions indépendantes pour la formation des stéréo-isomères *exo* et *endo* – respectivement notés C et D sur la figure 4 –, la formation des deux produits se modélisant par deux actes élémentaires renversables.

Le diagramme énergétique microscopique proposé figure 4 illustre alors le propos précédent : le produit le plus vite formé (D) est issu de la réaction pour laquelle l'énergie d'activation E_D^{\ddagger} est la plus faible ; le produit le plus stable (C) est associé à l'énergie potentielle la plus basse.

Toute la difficulté pour interpréter les vitesses des réactions repose sur l'absence de connaissance exacte des états de transition des actes élémentaires. Plusieurs méthodes sont à la disposition du chimiste pour en estimer relativement simplement les propriétés : citons notamment le postulat de Hammond [8] ou le théorème de Fukui [9].

Le postulat de Hammond permet souvent de prévoir si l'état de transition, dans un acte élémentaire, ressemble plutôt aux produits formés ou aux espèces apportées : si la réaction est exothermique, il est plus proche des réactifs que des produits formés, tant en énergie qu'en structure, alors que c'est le contraire dans le cas d'une réaction endothermique [8].

Questions autour de la stéréochimie

Il est important de rappeler les définitions des termes de stéréosélectivité ou de stéréospecificité. Même si de simples

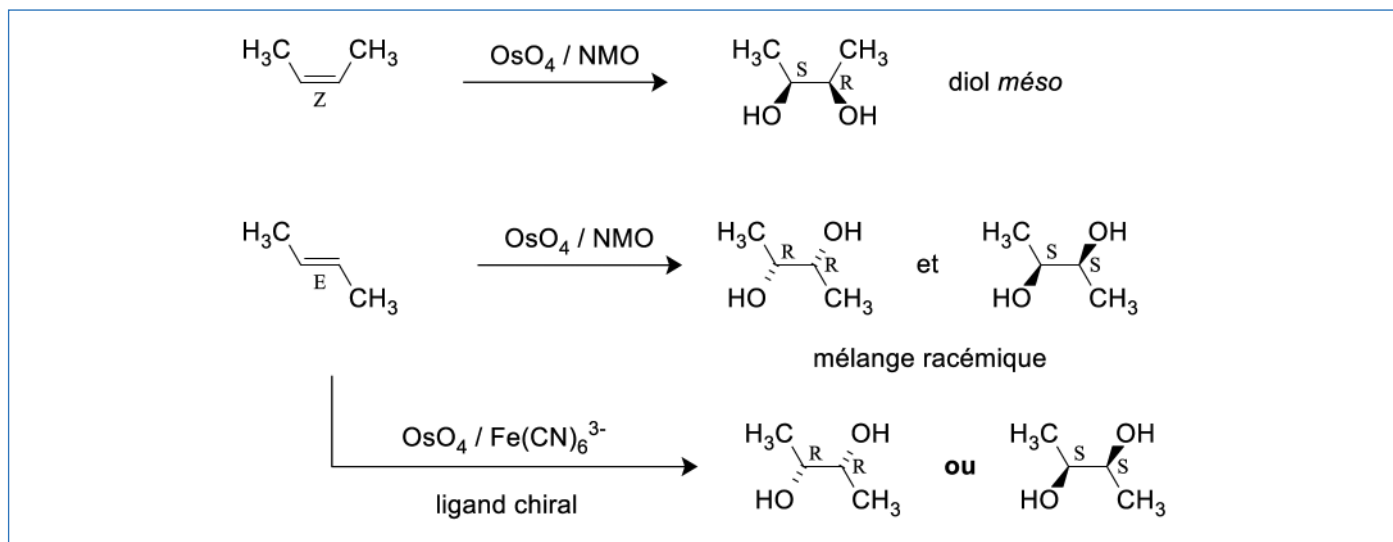


Figure 5 - La dihydroxylation des alcènes : une transformation stéréospécifique. (NMO : oxyde de *N*-méthylmorpholine).

mesures de pouvoir rotatoire permettent, dans les cas simples, de mettre en évidence les idées sous-jacentes, aujourd'hui ce sont les méthodes chromatographiques d'analyse ou la RMN en présence d'agents chiraux qui sont les plus efficaces.

Rappelons qu'une transformation est dite stéréosélective si elle conduit à la formation préférentielle d'un des stéréoisomères envisageables pour le produit formé. On précise selon les cas s'il s'agit d'une énantiosélectivité ou d'une diastéréosélectivité.

La stéréospécificité est un concept plus délicat à aborder. Une transformation est dite stéréospécifique si des réactifs ne différant que par leur configuration sont convertis en produits stéréochimiquement différents.

Il en est ainsi pour la réaction d'hydroxylation présentée figure 5 : la correspondance biunivoque suivante est obtenue et elle est simplement démontrée par l'obtention d'un composé *méso* d'une part et d'un mélange racémique dédoublable d'autre part [10]. Il est intéressant de remarquer que l'ajout d'un ligand chiral rend la réaction énantiosélective [11]!

Remarque : une idée qui remet en cause les définitions classiques pourtant fondamentales dans un enseignement pour débutants. En effet, le concept développé en physique de la non-conservation de la parité dans l'interaction faible montre qu'il existe une différence d'énergie – certes extrêmement faible, le rapport entre les valeurs de l'énergie de violation de la parité et l'énergie électronique de la molécule étant de l'ordre de 10^{-13} ! – entre deux systèmes images l'un de l'autre dans un miroir. Ainsi, dans le cas de l'étude de la molécule HCCIFBr par spectroscopie à très haute résolution de la vibration des liaisons C-F dans la molécule, des chercheurs ont pu mettre en évidence une différence de l'ordre de 13 Hz entre les modes de vibration des deux molécules énantiomères. Dans d'autres cas, c'est la spectroscopie Mössbauer ou le dichroïsme circulaire qui ont permis de détecter de tels effets [10].

Acides et bases de Lewis

La notion d'acido-basicité de Lewis est très fréquemment utilisée dans les mécanismes réactionnels. L'assistance électrophile d'acides de Lewis est souvent exploitée dans de nombreuses synthèses. Si l'échelle des pK_a mesure bien la

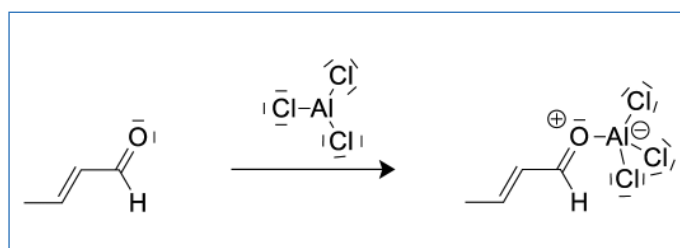


Figure 6 - Formation d'un complexe entre un acide et une base de Lewis.

force des acides de Brønsted, il est plus difficile d'établir un classement des acides de Lewis puisque leur force dépend souvent du type de base de Lewis qui leur est opposée. Dès 1990, il a ainsi été montré que le crotonaldéhyde (but-2-éнал) donnait des complexes stables avec notamment le trichlorure d'aluminium et les études tant théoriques qu'expérimentales de la force de la liaison créée entre l'atome porteur de la lacune et l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, ont permis d'établir un tel classement [12] (figure 6).

Des calculs théoriques couplés aux mesures expérimentales ont permis d'obtenir les résultats suivants concernant l'enthalpie standard de réaction :

- avec AlCl_3 , la réaction est très exothermique (environ 100 kJ/mol) ;
- avec BF_3 , elle est faiblement exothermique (environ 20 kJ/mol) ;
- enfin pour SnCl_4 , la réaction est nettement endothermique (un peu plus de 40 kJ/mol).

Par ailleurs, en RMN du proton, on observe que les valeurs du déplacement chimique du proton porté par l'atome de carbone C3 varient dans le même ordre. Ces résultats permettent d'établir un classement de la force des acides de Lewis suivant l'ordre indiqué, vis-à-vis du crotonaldéhyde [12].

Basicité et nucléophilie

Les notions de basicité et de nucléophilie conduisent souvent à des confusions. La basicité est une notion thermodynamique, caractérisée par la constante d'acidité du couple correspondant, reliée à l'enthalpie libre standard d'une réaction acidobasique, alors que la nucléophilie est une notion cinétique caractérisée par la constante k de vitesse

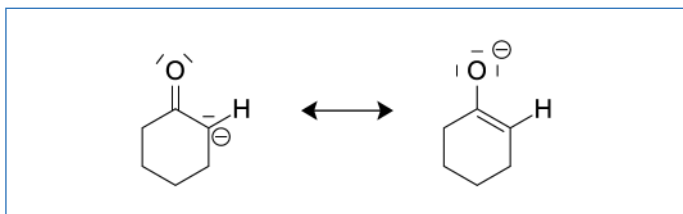


Figure 7 - Formules mésomères de l'énolate de la cyclohexanone.

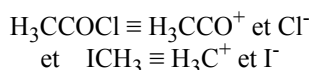
reliée à l'énergie d'activation d'une réaction avec un acide de Lewis de référence [13].

Les bases et les acides sont souvent classés selon les critères de Pearson qui permettent de distinguer les bases dures (espèces fortement chargées et de petite taille) des bases molles (espèces peu chargées et volumineuses) – il en est de même pour les acides. Les méthodes qualitatives de calcul quantique (par exemple le théorème de Fukui) ont permis de montrer que les interactions entre deux molécules peuvent schématiquement se réduire à une interaction électrostatique et une interaction orbitaire, limitée à celle de leurs orbitales frontalières : si l'écart énergétique entre ces dernières est suffisamment faible, l'évolution est dite sous contrôle orbitalaire, alors que si cet écart devient trop important, l'évolution est dite sous contrôle de charge. Dans une réaction entre un électrophile et un nucléophile, le premier interagit alors par son orbitale moléculaire vacante la plus basse (BV) et le second par son orbitale moléculaire occupée la plus haute (HO) [9, 14]. Prenons l'exemple classique de la réactivité d'un anion énolate, typiquement celui de la cyclohexanone. L'expérience montre que cette espèce dispose d'une réactivité basique et nucléophile ambidente par aussi bien l'atome d'oxygène que l'atome de carbone, ce qu'illustre aisément l'écriture usuelle de formules mésomères (figure 7).

La régiosélectivité de la transformation dépend de l'électrophile opposé à l'énolate : ainsi l'alkylation par l'iodométhane conduit-elle à un mélange de produits mono- et polyméthylés sur l'atome de carbone en position α du groupe carbonyle (C-alkylation), alors que la silylation par le chlorotriméthylsilane fournit l'éther d'énol silylé (O-silylation). On explique alors (très schématiquement) aux étudiants de premier cycle universitaire que l'alkylation est contrôlée par des effets orbitaires (la HO de l'énolate est essentiellement développée sur l'atome de carbone) alors que la silylation est contrôlée par des effets électrostatiques (l'essentiel de la charge négative est porté par l'atome d'oxygène) [15].

Bien entendu, ce n'est qu'une première approche et les phénomènes sont évidemment plus complexes à analyser, puisque des effets thermodynamiques peuvent intervenir (la forte valeur de l'énergie de la liaison Si-O contribue à la régiosélectivité) et que cette dernière est aussi fortement dépendante du solvant et du cation associé !

Toute molécule chargée ou non est peut-être considérée comme un complexe entre un acide et une base de Lewis. Il en est ainsi, schématiquement, du chlorure d'éthanoyle et de l'iodométhane :



Ainsi l'anion thiocyanate SCN^- donne-t-il une acylation par son pôle azote alors que l'iodométhane donne une alkylation par son pôle soufre. En toute première approximation, l'interprétation réside dans le fait que l'atome de carbone du groupe acyle est un site acide dur, qui réagit préférentiellement avec

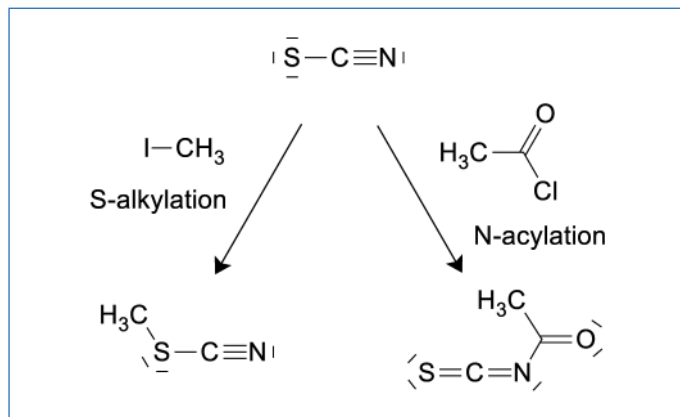


Figure 8 - Caractère ambidente de l'ion thiocyanate.

le site azoté du nucléophile, le plus dur des deux pôles nucléophiles, alors que l'atome de carbone du groupe méthyle est un site acide plutôt mou et réagit par conséquent avec le site soufré, le plus mou des deux pôles [14] (figure 8).

Il faut souvent insister auprès des étudiants sur le fait qu'il n'y a pas de relation entre les énergies des orbitales vacantes – très dépendantes du mode de calcul qui y conduit – et une grandeur observable : on peut quand même affirmer que l'énergie de la BV est, en toute première approximation, une fonction affine de l'affinité électronique de l'espèce et que l'énergie de la HO est un bon indice de l'électronégativité d'un réactif [3b].

Mais attention, conformément au postulat de Hammond, le raisonnement orbitalaire précédent ne s'applique rigoureusement qu'aux réactions exothermiques où l'état de transition est précoce et donc proche des réactifs ! En effet, dans les réactions endothermiques, l'état de transition est tardif et proche des produits obtenus [15]. Ceci doit être toujours rappelé aux étudiants débutants...

Effet isotopique

L'effet isotopique permet parfois de mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante d'un mécanisme réactionnel, notamment lorsque celui-ci fait intervenir dans une des étapes la rupture d'une liaison C-H. On observe un effet isotopique lorsque la substitution d'un atome par un de ses isotopes entraîne une modification de la cinétique réactionnelle. L'effet est maximal lorsqu'un atome d'hydrogène est remplacé par un atome de deutérium puisque, schématiquement, c'est la différence des fréquences de vibration d'une liaison C-H par rapport à une liaison C-D qui influe sur la vitesse de la coupure de la liaison.

Par exemple, le mécanisme de la substitution électrophile aromatique a été validé entre autres par effet isotopique. Pour la nitration du benzène, deux mécanismes ont été proposés : l'un en une seule étape avec rupture de la liaison C-H et formation synchrone de la liaison C-N, qui conservait l'aromaticité du noyau benzénique ; l'autre en deux étapes avec d'abord la formation de la liaison C-N suivie de la rupture de la liaison C-H comme le montre la figure 9 [16].

Les mesures cinétiques ont montré que les deux constantes de vitesse de nitration du benzène et du benzène deutéré sont identiques, ce qui indique que la liaison C-H ne se casse pas dans l'étape cinétiquement déterminante. Il est donc possible d'éliminer le premier mécanisme en une seule étape concertée.

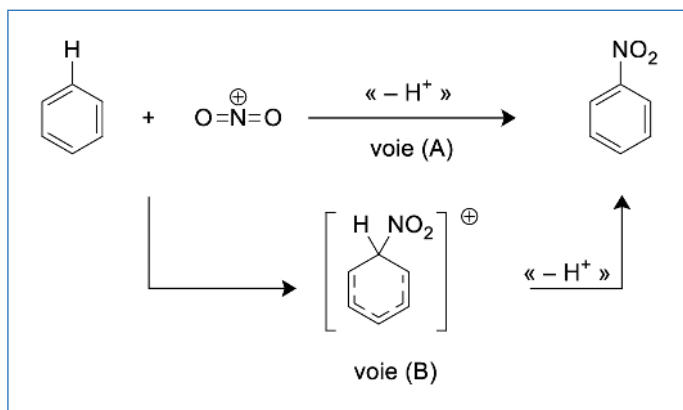


Figure 9 - Nitration du benzène.

Calculs quantiques (DFT)

Le développement des méthodes de calcul quantique au cours des trente dernières années a permis de revenir sur le concept de l'état de transition dont la structure a été calculée dans de nombreuses situations. La présentation des modèles de description du mécanisme réactionnel, évidemment simplifiés au niveau du premier cycle universitaire, est ainsi validée par la présentation de chemins réactionnels calculés point par point, faisant apparaître les états de transition et d'éventuels intermédiaires.

Il est important de rappeler alors que deux méthodes existent en chimie quantique :

- obtenir une solution approchée de la fonction d'onde $\psi(x,y,z)$ de chaque électron du système : c'est une méthode assez précise mais qui ne s'applique qu'aux petits systèmes et qui ne peut donc pas être appliquée en catalyse hétérogène ;
- en utilisant la fonctionnelle de densité (DFT) : on utilise ici non plus la fonction d'onde, mais la densité électronique $\rho(r)$ qui est une fonction plus simple dépendant uniquement des trois coordonnées x, y et z .

Cette seconde méthode est moins précise que la méthode de la fonction d'onde ψ mais elle permet d'aborder des systèmes de taille assez grande, de l'ordre de 1 000 atomes : c'est la méthode de choix pour l'étude de la réactivité catalytique, et notamment en catalyse hétérogène. Le calcul fournit alors l'énergie électronique totale pour chaque géométrie du système considéré, ce qui permet de suivre l'énergie du système tout au long du chemin de la réaction chimique.

Réactions de Diels-Alder et influence de la pression

Un aspect, moins souvent abordé, est l'influence de la pression sur la cinétique des transformations, donc sur leur sélectivité si l'évolution du système est sous contrôle cinétique. Par exemple, considérons à nouveau la cycloaddition de Diels-Alder, dans les conditions décrites sur la *figure 10*, qui met en jeu le thiophène et l'anhydride maléique [17] : une augmentation de pression favorise de façon spectaculaire la transformation.

En utilisant la « théorie de l'état de transition » formulée dans les années 1930 par Polanyi et Eyring, il est possible de montrer que la constante de vitesse d'un acte élémentaire bimoléculaire se met sous la forme :

$$k(T) = \frac{k_B T}{hc^\circ} \exp \frac{-\Delta^\ddagger G}{RT}$$

où la grandeur $\Delta^\ddagger G$ est l'enthalpie libre molaire d'activation, k_B la constante de Boltzmann et h la constante de Planck.

Tout comme en thermodynamique où la dérivée partielle par rapport à la pression de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$ est égale au volume molaire de réaction $\Delta_r V$, la dérivée partielle de l'enthalpie libre molaire d'activation par rapport à la pression est égale au volume molaire d'activation $\Delta^\ddagger V$, différence entre le volume molaire partiel de l'état de transition et la somme des volumes molaires partiels des espèces qui y conduisent. Pour simplifier, cette grandeur est simplement assimilée à la différence des volumes molaires correspondants.

En étudiant l'influence de la pression sur la constante de vitesse de la réaction, il est possible d'accéder à la valeur de ce volume molaire d'activation. Dans le cas d'un acte élémentaire bimoléculaire comme la cycloaddition de Diels-Alder, on imagine assez facilement que le volume molaire de l'état de transition est inférieur à celui des réactifs qui y conduisent et que, par conséquent, le volume molaire d'activation est négatif, ce que confirme l'expérience (les valeurs usuelles sont de l'ordre de -30 à -40 mL/mol pour une réaction de Diels-Alder) [18b].

Par conséquent, une augmentation de pression se traduit bien par une augmentation de la vitesse de la cycloaddition de Diels-Alder. Mieux encore, la valeur numérique observée renforce l'idée que le mécanisme est concerté, comme presque universellement admis, et que la création des deux liaisons entre les deux molécules est pratiquement synchrone. Enfin, il est à noter que la différence des valeurs des volumes molaires d'activation dans le cas des approches *endo* et *exo* est relativement faible, de l'ordre de 1 à 3 mL/mol [18a].

Catalyse hétérogène

Pour attirer l'attention des étudiants, il n'est pas inintéressant de choisir des exemples de réactions de grand intérêt industriel, comme l'hydrogénation du buta-1,3-diène en but-1-ène. En effet, même si c'est le platine qui est le catalyseur classique utilisé dans ce type de réactions, il est essentiel de trouver le bon catalyseur qui permet de réaliser uniquement la monohydrogénation du substrat, conduisant au butène sans obtenir du butane ! Des calculs de DFT indiquent alors que le chemin réactionnel le plus favorable met en jeu la fixation du premier atome d'hydrogène sur l'atome n° 1 et l'évolution la plus favorable conduit alors au but-1-ène et non au but-2-ène. Si on réalise l'étude sur un alliage Pt-Sn, le profil est beaucoup plus complexe mais cette fois on n'obtient que le but-1-ène. Les expériences confirment cette prédiction ! [19].

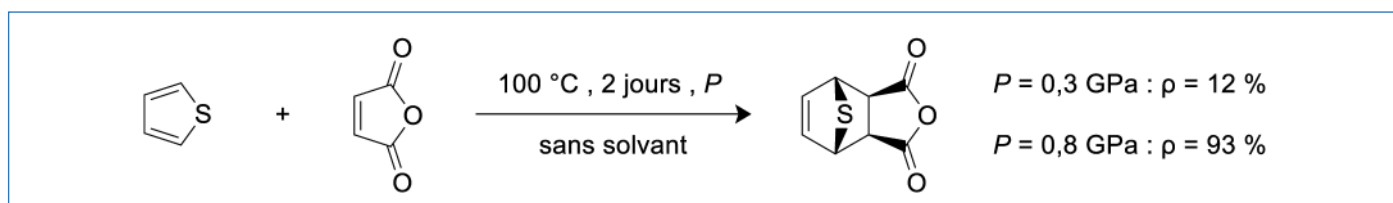


Figure 10 - Influence de la pression sur une réaction de Diels-Alder.

Il en est de même pour la caractérisation des sites acides sur des zéolithes, cruciale pour une compréhension de la production industrielle du 5-HMF (5-hydroxyméthylfurfural) utilisé pour la production d'un biocarburant. Ce sont alors des mesures par calorimétrie différentielle qui confirment les résultats théoriques, ce qui montre au passage l'intérêt de la calorimétrie pour des études cinétiques... [20].

Enseignement et recherche : une belle osmose

Cet article montre par quelques exemples les erreurs que l'on peut commettre avec des interprétations hâtives si on ne prend pas le temps de vérifier auparavant les hypothèses des modélisations mises en œuvre.

Il faut toujours rappeler que si les flèches évoquées au début de l'article restent une écriture propre à la chimie pour expliquer le chemin réactionnel, il ne s'agit que d'un modèle du mécanisme de la réaction, ce dernier résultant des avancées conjointes des mesures de cinétique et des calculs. Les résultats de la recherche fondamentale alimentent en permanence notre enseignement.

Les colloques annuels « De la recherche à l'enseignement » organisés par la Société Chimique de France (SCF) depuis plus de dix ans [21], tout comme le détachement des professeurs de lycée, en particulier dans les classes de CPGE, dans des laboratoires de recherche fondamentale ou appliquée dans l'industrie sont des actions à poursuivre et à encourager : ceci permet de réaliser une belle osmose (dans les deux sens !) entre la recherche et l'enseignement [22].

J'ai toujours essayé, que ce soit au sein de la SCF (notamment au Comité de rédaction de *L'Actualité Chimique*), de l'UdPPC (Union des Professeurs de Physique et de Chimie), de l'UPS (Union des Professeurs de classes préparatoires Scientifiques), de la Fondation de la Maison de la Chimie (via le groupe Mediachimie) ou de la DGLF (Délégation d'enrichissement de la langue française, groupe Chimie et matériaux), de tisser le maximum de liens entre la recherche et l'enseignement.

L'auteur remercie Julien Lalande pour ses discussions franches et fructueuses et son aide à la réalisation des figures, ainsi que la Division SCF Enseignement-Formation pour l'attribution de son prix.

[1] M. Julia, *Mécanismes électroniques en chimie organique*, Gauthier-Villars, 1965 ; P. Sykes, *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, Longman, 1961.

[2] X. Bataille, J.-P. Foulon, Les flèches ont-elles du sens ? Quelques réflexions sur l'écriture des mécanismes réactionnels en chimie organique, *L'Act. Chim.*, 2016, 404, p. 34-37.

[3] a) M.F. Ruasse, Approches expérimentales quantitatives de la réactivité de systèmes organiques complexes, *L'Act. Chim.*, 1988, p. 215-232 ; b) P. Chaquin, J. Volatron, *Chimie organique : une approche orbitale*, De Boeck Supérieur, 2015.

[4] I.J. McNaught, Thermodynamic versus kinetic control: a lecture demonstration, *J. Chem. Educ.*, 1978, 55(11), 722.

[5] https://woelen.homescience.net/science/chem/exps/hgi2_thermochrome/index.html (consulté en avril 2023).

[6] G.K. Helmkamp, H.W. Johnson, *Selected Experiments in Organic Chemistry*, Freeman, 1968.

[7] A. Svatos *et al.*, An experimental and theoretical study of stereoselectivity of furan-maleimide anhydride and furan-maleimide Diels-Alder reactions, *J. Org. Chem.*, 2005, 70, p. 6295-6302.

[8] G. Hammond, A correlation of reaction rates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, p. 334-338.

[9] K. Fukui, The rôle of frontier orbitals in chemical reactions, Conférence Nobel, www.nobelprize.org/uploads/2018/06/fukui-lecture.pdf (consulté en mai 2023).

[10] A. Collet, J. Crassous, J.P. Dutasta, L. Guy, *Molécules chirales*, CNRS Editions/EDP Sciences, 2006.

[11] K.B. Sharpless *et al.*, Asymmetric dihydroxylation via ligand-accelerated catalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110(6), p. 1968-70.

[12] P. Laszlo *et al.*, Determination of the acidity of Lewis acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, p. 8750-54.

[13] C.G. Swain, C.B. Scott, Quantitative correlation of relative rates. Comparison of hydroxide ion with other nucleophilic reagents toward alkyl halides, esters, epoxides and acyl halides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, p. 141-147.

[14] G. Klopman, Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90(2), p. 223-234.

[15] T.A. Nguyen, *Orbitales frontières. Manuel pratique*, CNRS Éditions, 1995.

[16] J.B. Baudin, <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/synthese-et-retrosynthese/l-effet-isotopique-cinetique> (consulté en mai 2023).

[17] K. Kumamoto, I. Fukada, H. Kotsuki, Diels-Alder reaction of thiophene: dramatic effects of high-pressure/solvent-free conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, p. 2015-17.

[18] a) I. Chataigner, J. Maddaluno, Synthèse organique sous haute pression, *Techniques de l'Ingénieur*, 2018, CHV 1610v2 ; b) J.R. McCabe, C.A. Eckert, The role of high-pressure kinetics in studies of the transition states of Diels-Alder reactions, *Acc. Chem. Res.*, 1974, 7(8), p. 251-257.

[19] P. Sautet, Conférence SCF « De la recherche à l'enseignement », 2012 ; b) P. Sautet, La chimie théorique : une méthode clé pour une chimie durable, *L'Act. Chim.*, 2014, 382-383, p. 78-82.

[20] A. Auroux *et al.*, La calorimétrie des procédés et de la sécurité, *L'Act. Chim.*, 2019, 441, p. 28-30.

[21] Le 12^e Colloque « De la recherche à l'enseignement » aura lieu le 9 septembre 2023 à l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (<https://urlz.fr/UKI>).

[22] M. Terrien, J. Fournier, Contribution de deux manuels d'enseignement à la construction de la science chimique, *L'Act. Chim.*, 2000, 241, p. 33-39.

Jean-Pierre FOULON,
Professeur de chimie en CPGE (retraité).

**Jean-Pierre FOULON a reçu en 2019 le
prix de la Division SCF Enseignement-
Formation.**

* jpfoulon@wanadoo.fr

