

LO n°14 : Notions de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique appliquées aux réactions en chimie organique. (L).

Prérequis :

- Théorie du complexe activé, thermodynamique
- Cinétique chimique
- Sélectivité
- Réactivité
- Théorie de Hückel simple

Bibliographie :

- ICO
- Puissance prépa
- HP PC/PC* exo
- Brückner

Introduction : *ICO p 137* Deux produits, pas les mêmes proportions en fonction du temps, pourtant, un seul type de mécanisme.

I Notion de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique

1 Contrôle cinétique

Au temps courts, réaction inverse négligeable, application au rapport des quantités de l'exo et de l'endo au temps courts. Calculer le $\Delta\Delta_r G^\ddagger$.

○ On a vu qu'au temps longs, c'est l'équilibre n'est plus le même, il faut alors prendre en compte les réactions de retour.

2 Contrôle thermodynamique

Calcul des rapports dire qu'ici, c'est le $\Delta\Delta_r G^0$ qui compte, le calculer. Que la stabilité du produit qui importe, montrer les évolutions sur le diagramme énergétique. Montrer l'évolution temporelle. On est sous contrôle thermo si les concentrations ne changent plus.

○ Comment gérer sous quel type de contrôle on est ?

3 Influence des paramètres et type de contrôle.

Température, solvant, temps de réaction. Si on a le produit le moins stable, on sait qu'on est sous contrôle cinétique, sinon, on sait pas ..

○ On va voir comment on arrive à déterminer le contrôle et pourquoi.

II Sélectivité en fonction du type de contrôle

1 Réaction sous contrôle thermodynamique.

HP p 362 On doit regarder la stabilité des produits et c'est tout. Calcul de la proportion attendue, lien avec l'expérience. On peut donc prévoir la sélectivité

○ Comme on l'a vu tout à l'heure, on peut se placer sous contrôle cinétique en contrôlant le temps de réaction.

2 Réactions sous contrôle cinétique.

HP p 363 Vitamine K3, deux méca différents, le produit obtenu à basse T° est le moins stable, on est donc sous contrôle cinétique. Parler du postulat de Hammond et hypothèse de non croisement

a Gêne stérique

Camphre, *ICO* On obtient le moins stable. Prendre le modèle moléculaire.

○ Effet de substituant explique pas toujours tout.

b Contrôle de charge

HP exo p 406 ICO p 215 Hydroboration effet des substituants avec les formes mésomères.

c Contrôle orbitalaire

ICO p 245 Revenir sur l'exemple du I

○ Comment favoriser l'un ou l'autre des contrôles ?

III Utilisation en chimie organique

1 Formation d'énolates

ICO p 604 Puissance prépa p 113, nombre d'équivalent, température.

2 Influence du solvant sur la cinétique

ICO, JD manip CO alkylation

Conclusion : Chimiste contrôle tout, c'est de la boulette, importance en synthèse asymétrique avec cas match et mismatch sur Sharpless dans Brückner.