

LC 5 : Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique

Element imposé : *régiosélectivité*, stéréosélectivité, influence d'un paramètre, optimisation de synthèse

Niveau : L2

Biblio : - Fosset PC-PC* (ancien et nouveau programme) et PCSI

- Hprépa
- ICO, Drouin
- Hulis

Pré-requis : - Cinétique formelle, loi de vitesse, loi d'Arrhenius (L1)

- Gène stérique et mésomérie (L1)
- Courbe d'énergie potentiel en fonction du CR, postulat de Hammond (L1)
- Réactions et mécanismes en chimie organique (hydrohalogénéation des alcènes, D-A, organomagnésien) (L1/L2)
- Sélectivité (L1/L2)
- Chimie orbitale et théorème de Fukui (L2)
- Electronegativité (L1)

Intro péda :

Difficultés : bien différencier les 2 contrôles → on posera des bases claires

Obj : Comprendre les notions de contrôle cinétique et thermo et leur influence sur la sélectivité

- être capable de distinguer les 2 types de contrôle

TP : réaction sous des contrôles différents, ex : énolate

Intro :

Lors d'une réaction chimique, on peut à partir de 2 réactifs obtenir plusieurs produits différents. Comme on en a discuté dans le cours précédent des notions de sélectivité entre alors en jeu pour savoir quel produit sera obtenu majoritairement parmi ceux disponibles. (redéf sélectivité)

Ex : Hydrobromation d'un alcène (p. 647 Fosset)

Un premier moyen pour agir sur la sélectivité est d'agir sur le type de contrôle. Dans cette leçon : comprendre et rationaliser les résultats expérimentaux grâce à la notion de contrôle thermo et cinétique.

I) Notion de contrôle cinétique et thermodynamique

A) Position du problème

→ Retour sur ex hydrobromation → conditions opératoires ont une influence

→ Montrer les 2 mécanismes possibles (carbocation +/- stable) → courbe $E_p = f(\text{CR})$

→ Postulat de Hammond : énergie ET proche de celle de l'IR par lequel on passe

→ Comparaison de la stabilité des produits → produit le plus stable passe par carbocation le moins stable → énergie d'activation plus grande.

→ Présentation des 2 cas :

• Equilibre non atteint : réaction en sens inverse lente par rapport au sens direct, on écrit la loi cinétique → on voit que l'on passe par le carbocation le plus stable

Contrôle cinétique : On obtient en majorité le produit qui se forme le plus rapidement

- Equilibre atteint : on écrit constantes d'équilibre
Contrôle thermodynamique : on obtient majoritairement le produit le plus stable

Tr : quels paramètres influencent les conditions d'équilibre et donc de contrôle ?

B) Influence des paramètres

(cf Fosset p. 646-649)

- Influence du temps (Fosset p. 649) : temps courts: pas le temps d'être à l'équilibre → contr cinetq
temps long → équilibre atteint → contr thermo
- Influence de T : loi d'Arrhénius, si T augmente, k augmente dans les 2 sens → équilibre atteint plus rapidement.

Rq : Les produits cinétique et thermo peuvent être les mêmes !!! (Fosset PCSI p. 591) mais on peut quand même déterminer sous quel contrôle on est : calcul proportions qu'on devrait obtenir en contrôle thermo → ce n'est pas ce qui est obtenu → contrôle cinétique

Tr : Produit thermo peut se trouver avec table de données mais produit cinétique plus dur à déterminer.

II) **Contrôle cinétique** (ne faire que 2 des 3 sous parties)

Postulat de Hammond : on ne se préoccupe que des ET précoces (hypothèse de non croisement) ; on regarde l'approche des réactif, il y a alors 3 choses qui l'influence : la gêne stérique, les orbitales et les charges

A) Contrôle stérique

Ex : formation d'un énolate régiosélective ICO p. 476

- Gène stérique entre base et groupement phényle de la cétone + comparaison de la sélectivité en fonction des groupements

Autre ex : réduction stéréosélective du camphre (ICO p. 143)

Dans le cas de la D-A (ICO p. 240), explication par gêne stérique ne fonctionne pas

Tr : Sous quel contrôle on est ?

B) Contrôle frontalier

Thm de Fukui : on ne considère que les orbitales HO et BV

- Présenter HO et BV des réactifs avec Hulis. Tableau énergie sur slide avec calcul des ΔE → détermination interaction prépondérante.
- On regarde où sont les plus gros coeff sur Hulis
- Explication régiosélectivité et stéréosélectivité au dessinant approche réactifs

Tr : Et si les orbitales sont contractées ?

C) Contrôle de charge

Ex : organomagnésien sur alpha-énone (Hprépa)

- Donner électronégativité et charges partielles (avec Hulis)
- liaison avec Mg très dur et polarisée
- 2 sites électrophiles sur alpha-énone → 2 produits possibles
- Si contrôle orbitalaire, on aurait addition 1,4 or on observe la 1,2 → contrôle de charge

Ccl : Commenter équation de Klopman Salem (ou la mettre en ouverture)

Rq : - Equation de Klopman-Salem vient de la théorie des perturbations appliquée à l'approche des réactifs et uniquement valable pour ET précoce

- Il faut toujours réfléchir sur étape cinétiquement déterminante
- Attaque organomagnésienne sur énone = contrôle cinétique car on ne peut pas atteindre l'équilibre
- Hyperconjugaison = Délocalisation des électrons entre la $\sigma(\text{C-H})$ et la π^* (alcène)
- Pas d'effet stérique pour D-A car approche supra-supra = à plat
- D-A = diastéréosélective
- Thm de Fukui justifié car orbitales frontalières = terme prépondérant dans équation de Klopman-Salem

Autres idées

- théorie de l'ET E2 variable
- chimiosélectivité : attaque oxygène ou azote ; protection de sucre...
- stéréosélectivité : élimination ; $\text{S}_{\text{N}}2$ (inversion de Walden)...