

LC 5 : Des résultats expérimentaux au mécanisme réactionnel

Élément imposé : Échange de ligands

Biblio : Cours M.Vérot, actualité chimique 1998 : août septembre p43, Clayden, Shriver, Daumarie, Lalande, Atkins, Scacchi

Niveau : L3

Prérequis : - Cinétique chimique : calcul des lois de vitesse, ordre de réaction (L1)

- Mécanisme réactionnel, profil réactionnel (L1)
- SN1 et SN2, E1, E2 5L1)
- Théorie de l'état de transition, grandeurs d'activation (L3)
- Modèle de l'oscillateur harmonique, nombre d'onde (L2)
- Hydrolyse des esters (L2)
- Effet mésomères et inductif (L2)
- Chimie des complexes : géométrie, substitution (L3)

Intro pédagogique : Juste après cours sur l'état de transition

On reprend exemple de réaction qu'ils connaissent déjà et essayer de comprendre comment on arrive au mécanisme.

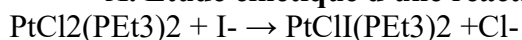
Introduction

Mécanisme réactionnel sert à comprendre le fonctionnement micro d'une réaction. Permet la rationalisation de la sélectivité ou encore l'optimisation de synthèse.

Détermination grâce à la cinétique : déjà fait SN1 ou SN2 grâce à l'ordre globale de la réaction Vollhardt p223

I. Apport de la théorie de l'état de transition

A. Étude cinétique d'une réaction de substitution sur un complexe



→ 2 mécanismes possibles : associatif ou dissociatif Shriver p473

On considère que les 2 ont lieu → $v = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$

Étude cinétique → $k_1 = 10^{-6} \text{s}^{-1}$ et $k_2 = 4 * 10^{-4} \text{Lmol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Transition : on ne peut pas trancher entre les deux

B. Grandeur d'activation

Théorie de l'état de transition : Relation d'Eyring + Diagramme macro Scacchi p155 + Atkins p883

Étude sur plusieurs T → $\Delta^\ddagger S$ et $\Delta^\ddagger H$ Shriver p475, Housecroft p882, Huheey p542

Associatif : système contraint car création d'une nouvelle liaison → $\Delta^\ddagger S < 0$

Dissociatif : On rompt une liaison → $\Delta^\ddagger S > 0$

→ Dans les deux cas $\Delta^\ddagger S < 0$ alors pq ordre 1 ?

→ Réaction associatif avec le solvant donc dégénérescence d'ordre

Transition : on peut aussi faire varier le substrat pour étudier la cinétique relative

II. Variation des substrats : étude de cinétique relative

A. Effet isotopique

Cours M.Vérot, Atkins p816, Clayden p484

L'enrichissement isotopique a effet sur vitesse de réaction

Pour avoir effet visible, le rapport de masse doit être grand → remplacer H par D et on étudie la cinétique dans les 2 cas

On considère la rupture de la liaison CH ou CD.

Hypothèse : même état de dissociation pour les 2 molécules.

L'énergie à fournir pour dissocier la liaison est différente pour les deux cas, différents E0 liés à la masse mais même CA. Graph + expression Cours M.Vérot

On compare les deux constantes de vitesse de réaction.

Si les deux fonctions de partitions pour H et D sont proche : $k_H/k_D \sim 7$

Si $k_H/k_D \sim 7 \rightarrow$ la liaison CH est rompu dans l'ECD : effet isotopique primaire

Si $k_H/k_D > 1$ mais $\neq 7 \rightarrow$ la liaison CH est à proximité : effet isotopique secondaire.

Exemple : élimination sur le (2- bromoéthyl)benzène, Clayden p484

\rightarrow Permet de discriminer une E1 ou une E2

B. Effet des groupes electro-attracteur ou donneur

Relation de Hammett : Clayden p1090

Etude de l'hydrolyse des esters, utilisation de composés aromatiques substitués en méta et en para (pas de gêne stérique)

Quantification du caractère attracteur ou donneur : $\sigma = \log(K_{a1}/K_{a2})$ Signification du signe

Constante de réaction de Hammett : $\log k_X/k_H = f(\sigma) \rightarrow$ pente ρ Graph Clayden p1093

$\rho > 0 \rightarrow$ plus d'électrons dans l'état de transition

$\rho < 0 \rightarrow$ moins d'électrons dans l'état de transition

\rightarrow Mécanisme pour l'ester

\rightarrow Cas d'un graph non linéaire Clayden p1098-1099

Conclusion : Bilan Clayden p1117

Ouverture : étude par électrochimie pour les réactions redox

Ou :

Prérequis ; RMN P, Voltamétrie cyclique

I. Apport de la théorie de l'état de transition

A. Étude d'une réaction de substitution nucléophile

Étude de la solvolysse du tertio-butyle Lalande p82

2 mécanismes possibles : SN1 ou SN2

Ecriture des vitesses de réaction

On ne peut pas changer le solvant, on joue sur d'autres paramètres qui vont influencer sur la formation et stabilisation du complexe activé.

Rappel Loi d'Eyring + Diagramme en enthalpie libre

On fait varier T et on trace $\ln(k/T) = f(1/T)$. Données : Daumarie p75 ou Porteu de Buchère p75

On raisonne sur $\Delta^\ddagger S$ + représentation du CA Lalande p82 \rightarrow SN1

B. Effet isotopique

cf plan I

Transition : Pour l'instant on raisonne sur l'ECD mais c'est pas toujours évident pour des réactions complexes \rightarrow étude d'intermédiaires réactionnels

II. Détermination de mécanisme réactionnel par l'étude des intermédiaires réactionnels

Réaction étudiée : couplage de Heck, Actualité chimique 1998 : aout septembre p43

Mécanisme proposé

*1ère étape : On met PdIIAc₂ + PPH₃ en solution comment on forme Pd⁰ ?

2 outils pour l'étude :

- RMN 31P étude de la coordination du phosphore
- Volta : Etude Pd⁰ \leftrightarrow PdII + influence de l'environnement sur le potentiel + génération d'espèce in situ

1ere info : potentiel de réduction → Formation du complexe Pd(OAc)2(PPh3)2

2e info : i diminue au cours du temps : le complexe réagit + on observe une vague d'oxydation de plus en plus importante → formation d'un complexe de Pd0

*Suite du cycle : Addition oxydante

Disparition du pic d'oxydation car on forme PdII

On peut même avoir info cinétique en changeant la vitesse de balayage

On observe après cette étape 2 espèces en RMN 31P : $\text{PhPd}(\text{PH}_3)_2^+ \leftrightarrow \text{PhPd}(\text{OAc})\text{PH}_3$ en équilibre

→ le I- est décoordonné rapidement après l'addition oxydante, on observe l'oxydation de I-

* Etude de l'insertion

On rajoute l'oléfine sur 3 complexes formés indépendamment :

PhIPd(PH3)₂ : pas de réaction

PhPd(PH3)₂⁺ : réaction lente

PhOAcPd(PH3) : réaction rapide

→ rôle décisif de Oac, on utilise Pd(OAc)2 comme précurseur

C'est l'ECD

* Dernière étape : 'Deprotonation', espèce non isolée mais réaction plus rapide avec Net3

→ Cycle final et comparaison avec cycle initial : l'intermédiaire Pd0(PH3)2 n'est jamais formé