

LC19 - Des résultats exp aux mécanismes

Niveau L3

Prerequis

- * Equation Eyring
- * Theorie etat transition
- * Notion groupe d'ordre / attracteurs
- * Mécanisme
- * Isotopes
- * Cinétique
- * Diagramme énergétique
- * Etape cinétique déterminante
- * Reaction chimie organique

Bibliographie

- * Clayden p 1096
- * Cours J Leclerc

Introduction Pédagogique

- * Cours au niveau 2 car il demande beaucoup de connaissance en chimie
- * Ce cours vient après un cours sur la théorie de l'état de transition et leurs premières applications (Volume activation, Bjerrom), l'intérêt de ce cours est de faire la transition entre un cours très théorique et un cours de chimie organique
- * Au prochain cours on pourrait aborder le principe du Curtin Hammett par fin et enchaîner directement sur la chimie organique
- * Pour ce cours on aura besoin que les élèves soient familiers avec les mécanismes en chimie organique, la notion de groupe[±] donneurs et accepteurs
- * Comme l'aspect "thermodynamique" de l'état de transition a été vu au dernier cours on fait le choix ici de ne parler que de la cinétique, on aura besoin que les élèves maîtrisent les notions d'EC₅₀, les diagrammes énergétiques, l'équation d'Eyring ~~et de~~
- * Ce cours peut être difficile car il demande de remettre en place beaucoup de connaissances et on introduira des nouveaux concepts / grandeurs
↳ on essaiera de travailler avec des réactions connues des élèves afin de ne pas ajouter de difficultés supplémentaires
- * Le but étant de faire le lien avec de la chimie organique que les élèves maîtrisent pour avoir quelque chose à quoi se raccrocher
- * On a fait le choix de faire le minimum de calculs dans ce cours, il pourrait être fait en TD
- * Le but sera de faire comprendre à l'élève de ne pas tout prendre par acquis en chimie et qu'en science quand on construit un modèle il faut toujours vérifier qu'il est en accord avec les données expérimentales
- * TD sur l'étude de mécanisme en fonction de données cinétiques avec isotopes Hammett et isotopes (⇒ proposer moyen de trouver un mécanisme par réaction donnée)
- * TP Mesure vitesse par reconstruire Hammett / Des femto secondes

Introduction

- * En chimie vous avez toujours utilisé des mécanismes pour décrire ce qui se passe à l'échelle microscopique.
- * La connaissance des mécanismes est très importante car elle nous permet d'optimiser les synthèses
 - ↳ utilisation de catalyseur, de meilleurs groupes partants etc..
- * Jusqu'à présent on a toujours décrit les mécanismes en étudiant le rôle de chaque réactif (électrophile, nucléophile)
 - ↳ Mais il faut réussir à valider la théorie par l'expérience
- * Par exemple vous avez vu qu'avec la cinétique on pouvait discriminer S_N1 et S_N2 (projo) (projo)
- * Mais pour des réactions plus complexes, l'étude de la cinétique seule ne suffit pas

Objectif : Comprendre comment on peut obtenir des mécanismes grâce à des résultats expérimentaux

Transition : La cinétique reste un bon moyen d'étudier des réactions, mais on peut associer ça à d'autres méthodes

I. Marquage isotopique Clayden p 1080

- * On peut associer l'étude de la cinétique de la réaction avec le marquage isotopique
- * Étudions par exemple la réaction de Cannizzaro (projo)
- * On peut faire un marquage isotopique de l'eau pour savoir d'où proviennent les nouveaux atomes sur la molécule
 - ↳ Marquage au deutérium (projo)
 - ↳ ne fonctionne pas avec l'oxygène car hydratation aldéhyde + rapide
 - ↳ échange de ^{18}O
- * Si maintenant on regarde la cinétique, on voit qu'on a 2 mécanismes possibles, un d'ordre 3 et un d'ordre 4 (projo)
- * On peut regarder les mécanismes compatibles avec ces ordres de réactions (projo)
 - ↳ Et maintenant, il faut être compatible avec le marquage isotopique, au ~~total~~
 - ~~L'hydrogène de l'alcool benzyl-O provient du solvant~~, l'hydrogène récupéré par le carbone de l'aldéhyde provient de l'autre aldéhyde et pas du solvant $\Rightarrow$ 3 mécanismes possibles (projo)
- * Par la réaction d'ordre 4 on peut proposer un mécanisme
- * On peut ensuite faire de nouvelles expériences pour déterminer le bon mécanisme
 - ↳ changer la base par exemple (projo) $\Rightarrow$ Élimine les deux premiers mécanismes
- Enfin on obtient ces deux là

Transition : On s'est servi des isotopes présents sur les produits pour déterminer des mécanismes, mais si on utilise des réactifs avec des isotopes, est-ce qu'on peut trouver quelque chose ?

II. Effet cinétique isotopique

A. Généralités

* Comme son nom l'indique dans cette méthode on va utiliser des isotopes, le but est de remplacer certains atomes par leur isotope et de voir l'influence sur la cinétique

* Comme la vitesse d'une réaction dépend de l'ECI, on va regarder ce qu'il s'y passe

* Pour étudier ça on va regarder l'effet isotopique entre l'hydrogène et le deutérium, et on va comparer la vitesse dans les deux cas

↳ projo : 1^{er} cas pas de rupture ou de formation de liaison H à l'ECI
↳ aucun impact

Second cas on a rupture de liaison CH à l'ECI, on obtient donc une différence de cinétique, mais d'où vient-elle ?

* Pour ça il faut regarder les diagrammes énergétiques des liaisons (projo)

↳ il faut apporter $\oplus$ d'énergie pour rompre une liaison CD

* Si on veut le quantifier, il faut regarder la constante de vitesse avec la loi d'Eyring

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{e^{-\Delta G_{CH}^\ddagger / RT}}{e^{-\Delta G_{CD}^\ddagger / RT}} = e^{-(\Delta G_{CH}^\ddagger - \Delta G_{CD}^\ddagger) / RT}$$
$$= e^{-\left(\frac{h\nu_{CH}}{2k_B T} - \frac{h\nu_{CD}}{2k_B T} \right)} = e^{-\frac{hc}{2k_B T} (\sigma_{CH} - \sigma_{CD})}$$

$$\text{avec } \sigma_{CH} = 2900 \text{ cm}^{-1}$$
$$\sigma_{CD} = 2150 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{k_H}{k_D} = 7,1}$$

$\Rightarrow$ On retrouve la valeur attendue

Transition : Comment est ce qu'on peut se servir de ce résultat pour remonter à des mécanismes ?

B. Application

- * Si on reprend le premier exemple ça nous permet de savoir quelle étape est cinétiquement déterminante (projo)
- * Mais nous on veut obtenir des informations sur les mécanismes
- * Cela va nous permettre par exemple de différencier si on a une E_1 ou E_2 ou E_{1c}
 - ↳ Dans une E_1 l'étape cinétique déterminante est la formation du carbocation
 - ↳ pos du repliement du liaison $CH \Rightarrow k_H/k_D = 1.0$
 - ↳ Dans E_2 ou E_{1c} , c'est la rupture de liaison CH étape E_{CD} (projo)

$\Rightarrow$ On peut déterminer le mécanisme

- * En fait on peut même aller plus loin car un changement de géométrie de la liaison CH ou CD à l' E_{CD} a un impact sur la vitesse

↳ effet cinétique isotope secondaire (projo)

↳ On a une énergie de vibration plus importante pour la géométrie tétraédrique

$\Rightarrow$ Passage $sp^3 \rightarrow sp^2$ $\Delta G_{CH}^\ddagger < \Delta G_{CD}^\ddagger \Rightarrow k_H/k_D = 1.4$

$\Rightarrow$ Passage $sp^2 \rightarrow sp^3$ $\Delta G_{CH}^\ddagger > \Delta G_{CD}^\ddagger \Rightarrow k_H/k_D = 0.7$

- * On peut voir ces effets sur deux exemples (projo)

↳ Dans le premier cas on peut discriminer E_{1c} ou E_2 grâce à l'effet secondaire

- * On peut faire un effet isotope avec d'autres atomes, mais il est plus difficile à observer. (projo)

Transition : On a comparé la vitesse entre 2 isotopes ici, mais en

fait on peut comparer la vitesse de réactions en fonction des substituents sur un réactif pour déterminer le mécanisme.

II - Correlation de Hammett

* Hammett a cherché à étudier l'influence de substituents sur la vitesse de réaction

* La première réaction qu'il a étudiée est juste une réaction de déprotonation de l'acide benzoïque (projo) avec différents substituents sur le cycle

* Son but est d'étudier l'impact du caractère accepteur ou donneur

↳ il a défini une nouvelle grandeur:

$$\sigma_x = \text{pKa}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) - \text{pKa}(\text{XC}_6\text{H}_4\text{COOH})$$

* Si le groupement est électroattracteur $\sigma_x > 0$
" électrodonneur $\sigma_x < 0$ } projo

* =

⚠ Effet inductif différents en ortho et para

* Si on trace $\log(k_x/k_H) = f(\sigma_x)$ on obtient ~~pas~~ une droite, ~~mais~~ (projo)

~~Si on trace~~

↳ $\log(k_x/k_H) = \rho \cdot \sigma_x$: Equation de Hammett

* La droite de la pente ρ correspond à la sensibilité aux changements électroniques de la réaction

↳ signe donne si la réaction va plus vite quand on ajoute des substituents

* $\rho > 0$: la réaction va plus vite avec des groupes⁺ attracteurs $\Rightarrow$ les groupes attracteurs stabilisent l'ET $\Rightarrow$ augmentation de la charge négative o l'ECD

* $\rho < 0$: diminution de la charge négative o l'ECD

Transition : On a un nouvel atil, mais comment va-t-il nous aider

à déterminer un mécanisme ?

B. Détermination de mécanismes

- * La valeur du coefficient ρ peut nous renseigner
 - ↳ $\oplus \rho$ est grand plus les substituants ont un rôle important $\Rightarrow$ charge est proche du cycle ou l'ECD (projo)
- * Si on regarde ces deux réaction d'addition sur la double liaison,
 - il n'y a pas la même valeur pour ρ (projo)
 - ↳ Si on regarde pour Br₂, la valeur de ρ est grande, la charge d'orte être positive, de localisée sur le cycle
 - ↳ mécanisme (projo)
 - ↳ pour l'addition de l'autre substrat ρ est plus faible, augmentation de la charge positive, moins proche du cycle
 - ↳ mécanisme : (projo)
- * Avec cette méthode on a pu trouver qu'on avait des mécanismes pour des réactions qui pouvaient sembler "identiques"
- * On peut aussi avoir plusieurs cycles et donc plusieurs substrats
 - ↳ se confirme le mécanisme qu'on connaît (projo)
- * Si on veut aller plus loin, on peut s'apercevoir que parfois on a 2 portions deux droites (projo)
 - ↳ Soit on a changement de mécanisme (PS) $\sigma < 0$ stab charge $\oplus$
 $\sigma > 0$ stab charge $\ominus$
 - ↳ Soit on a changement d'ECD (PS)
- * Cette méthode nous permet d'obtenir des informations sur les mécanismes

Conclusion

* Dans ce cours on a vu 3 méthodes permettant d'obtenir des informations sur les mécanismes

↳ bien souvent on pourra mêler plusieurs méthodes, et confirmer la structure obtenue par RMN

* On peut mêler effet cinétique et Hammett pour obtenir ρ (prigo)

* On verra d'autres méthodes en étude de Doc (chimie Femtoseconde)