

Effet cinétique isotopique

* Il s'appuie sur la théorie de l'état de transition "

* L'objectif est de remplacer certains atomes par leur isotope et de regarder l'effet sur la cinétique de la réaction.

↳ On va souvent remplacer un H par un D.

* Effet primaire:

• Il y a rupture d'une liaison CH ou CD à l'EC

↳ cf image = énergie CH CD " : énergie \oplus grande par rompre CD

$$\bullet \frac{k_H}{k_D} = \frac{e^{-\Delta G_{CH}^\ddagger/RT}}{e^{-\Delta G_{CD}^\ddagger/RT}} = e^{\frac{hc}{2k_B T} (\sigma_{CH} - \sigma_{CD})} \approx 7$$

$$\bullet \text{ On a } \left. \begin{array}{l} \sigma_{CH} \approx 2900 \text{ cm}^{-1} \\ \sigma_{CD} \approx 2150 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\}$$

⇒ effet primaire : $k_H/k_D \approx 7$. (image = effet isotopique primaire ")

• Avec autres atomes cf image = effet cinétique isotopique autres "

* Effet secondaire:

• Si on a seulement une réorganisation géométrique à l'EC on va aussi avoir un effet mais moins important

• Cette fois on peut regarder les vibrations de déformations.

↳ ont un effet par passage $sp^3 \rightarrow sp^2$

↳ cf image = effet cinétique isotopique secondaire "

• $\Delta G^{\ddagger}_{CH} < \Delta G^{\ddagger}_{CD}$ pour $sp^3 \rightarrow sp^2 \Rightarrow k_H/k_D = 1,41$

• $\Delta G^{\ddagger}_{CD} < \Delta G^{\ddagger}_{CH}$ pour $sp^2 \rightarrow sp^3 \Rightarrow k_H/k_D = 0,71$

↳ cf image = effet isotopique secondaire "

Pour comprendre l'évolution de k il faut faire appel à la relation d'Eyring ou d'Arrhenius

↳ cf "Théorie état transition"

↳ cf "Loi d'Arrhenius"

• Exemple d'effet secondaire image = exemple effet isotopique II^{aire} "