

Principe de Curtin Hammett.

* C'est un principe que l'on peut utiliser en chimie organique, il peut se comprendre grâce à la théorie de l'état de transition

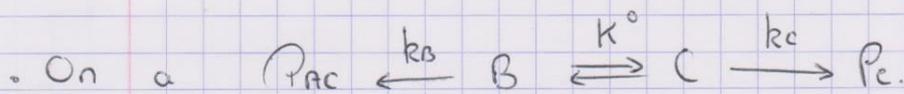
* Il intervient lorsqu'on a une réaction avec des réactifs à des intermédiaires qui interconvertissent rapidement (par exemple des conformères)

• Le principe nous dit que si l'interconversion est rapide, le produit obtenu est celui avec la barrière énergétique la plus faible, et pas forcément celui venant du réactif le plus stable.

* C'est par exemple le cas pour l'attaque d'un nucléophile sur un carbonyle (cf Brückner p 416).

↳ cf "Curtin Hammett - carbonyle"

• Dans ce cas le produit majoritaire qu'on va obtenir est le produit avec la barrière la plus basse, même s'il vient du produit le moins stable. (cf "Principe Curtin Hammett")



$$\frac{d[P_{Ac}]}{dt} = k_B [B]$$

$$\frac{d[P_C]}{dt} = k_C [C]$$

$$\Rightarrow \frac{d[P_{Ac}]}{d[P_C]} = \frac{k_B [B]}{k_C [C]} = \frac{e^{-\Delta G_B^\ddagger/RT}}{e^{-\Delta G_C^\ddagger/RT}} \cdot K^0 = e^{-(\Delta G_B^\ddagger - \Delta G_C^\ddagger - \Delta G^0)/RT}$$

$$\Rightarrow \frac{[P_{Ac}]}{[P_C]} = e^{-\Delta \Delta G^\ddagger/RT}$$

* En connaissant la différence d'énergie entre les 2 états de transition on peut prévoir la proportion de chaque produits ($10 \text{ kJ/mol} \Rightarrow ee \approx 99\%$)

* Ce principe nous permet d'avoir de la sélectivité dans les réactions

↳ cf = "Curtin Hammett carbonyl - proportions"

↳ cf = "Curtin Hammett oxydation"

* Il faut faire attention au fait que parfois la barrière par l'interconversion est trop grande et on obtient le produit venant du conformère le plus stable

\Rightarrow On obtient le même ratio pour les produits que ceux des réactifs

↳ = "Curtin Vs non Curtin"