

# LC.5 Choix des conditions opératoires

Mélanie

| **Élément imposé** – Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique

**Niveau** : L2

**Pré-requis** :

- Mécanismes réactionnels (actes élémentaires, complexe activés, intermédiaires réactionnels, profil énergétique)
- cinétique formelle (constante de vitesse, Arrhénius, influence de T, des concentrations) (L1)
- Chimie organique : addition sur les alcènes, réduction des carbonyles (L1), sélectivité des organomagnésiens (L2)
- identifier les sites électrophiles/nucléophiles à partir de la structure d'une molécule (L1/L2)
- chimie orbitale (recouvrement, HO, BV, diagramme d'orbitale)
- Constante d'équilibre (secondaire)
- notion de catalyse (cinétique, sélectivité)

**Difficultés** :

- Nombreuses notions de différents domaines à mobiliser
- bien identifier les différents contrôles et dans quels cas les utiliser

**Activité** :

- TD : exercices avec des réactions, des conditions opératoires : donner le produit majoritaire
- TD : donner des résultats expérimentaux : rationaliser la sélectivité
- TP : addition d'un organomagnésien sur le cinnamaldéhyde

**Biblio** :

- Fosset PC/PC\*
- Drouin
- Gruber

## Plan proposé

1	Contrôle Cinétique/Contrôle thermodynamique . . . . .	2
1.1	2 Produits possibles? . . . . .	2
1.2	Influence des conditions opératoires . . . . .	3
2	Améliorer la sélectivité en contrôle cinétique . . . . .	3
2.1	Contrôle stérique . . . . .	3

2.2	Controle frontalier . . . . .	3
2.3	Controle de charge . . . . .	3

## Intro pédagogique

Regard expérimental

Nombreux exemples qu'ils ne connaissent pas forcément

## Leçon

### Intro

Exemple : addition du bromure d'hydrogène sur un diène : qu'est ce qui controle la réaction [Fosset p648]

## 1 Controle Cinétique/Controle thermodynamique

### 1.1 2 Produits possibles ?

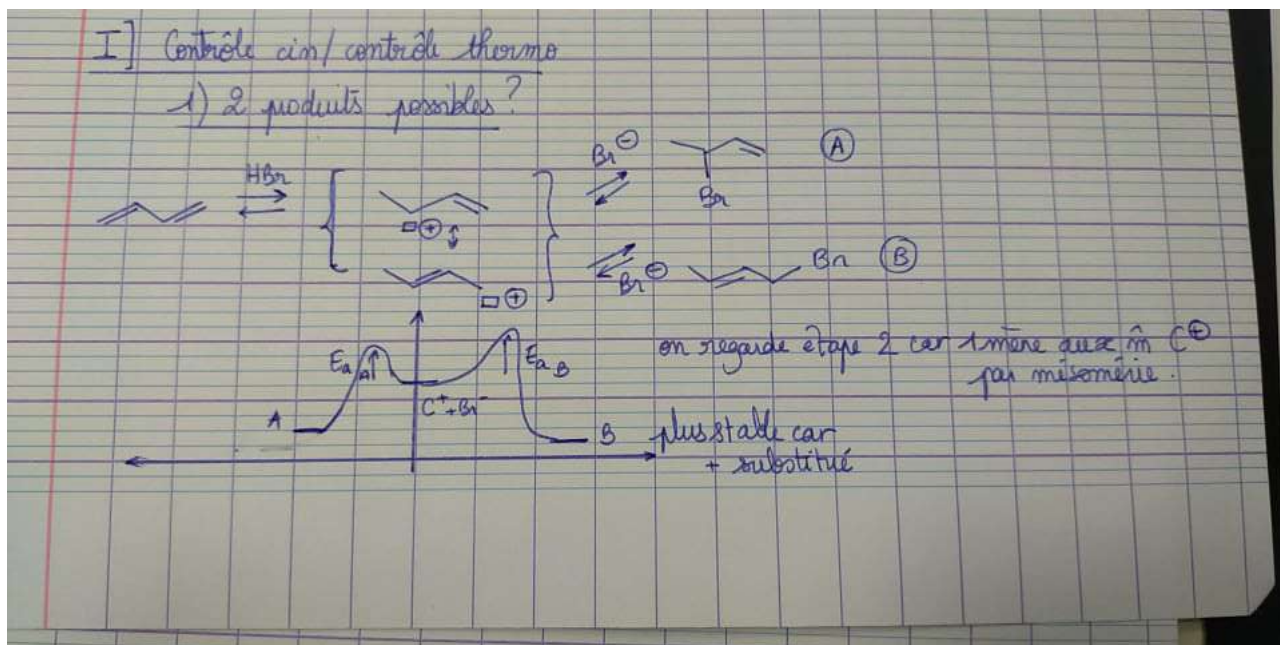


Figure 1 – Caption

B est plus stable donc  $K_B > K_A$ ;  $\frac{[B]}{[A]} = \frac{K_B}{K_A}$  A l'équilibre : B est majoritaire

$$\frac{d[A]}{dt} = k_A[C^+][Br^-], \quad \frac{d[B]}{dt} = k_B[C^+][Br^-] \quad \text{Equilibre donc FAUX}$$

loi d'Arrhénius :  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$  donc ici  $\frac{[A]}{[B]} = \frac{k_A}{k_B}$

A sera majoritaire si on ne laisse pas le temps à l'équilibre de s'établir

Sous contrôle thermodynamique : on obtient le produit le plus stable = produit thermodynamique

Sous contrôle cinétique : on obtient le produit formé le plus rapidement : c'est le produit cinétique

## 1.2 Influence des conditions opératoires

Si on attend suffisamment longtemps, on se rapproche de l'équilibre et on forme d'avantage du produit thermodynamique

Plus T augmente,  $k_A$  et  $k_B$  augmentent

Pour former le produit cinétique : basse T, thermo : haute T

ATTENTION : il n'y a pas toujours compétition entre les 2 contrôles

## 2 Améliorer la sélectivité en contrôle cinétique

### 2.1 Contrôle stérique

Réduction du camphre [Drouin p144 et 645] Produit d'approche par le dessous dans différentes conditions : isobornéol au lieu de bornéol

Sous contrôle cinétique stérique on obtient le produit issu de l'approche minimisant la **gène stérique**

### 2.2 Contrôle frontalier

Réaction péricyclique (Diels Alder) [Drouin p240] : un seul produit *Malgré la gène stérique!!*

[Hulis] : on cherche minimisation d'énergie dans l'hypothèse de Fukui (que les orbitales frontalières)

Maximiser les recouvrements = régiosélectivité

Dépend bien des groupements!

### 2.3 Contrôle de charge

Addition d'un organomagnésien sur une énone [Gruber] : ne marche pas selon les modèles précédents!

[Hulis] : charge : addition en 1.4. On aurait pu changer le métal

## Conclusion

2 types de contrôles

Thermo : hautes températures, temps longs, catalyseurs

Cinétique : basse température, temps courts. Mais suivant Stérique, charge, frontalier : dépend des réactifs

## Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>TP?</i>	Moduler les conditions op?
<i>Carbocations pas la même énergie</i>	Plus substitué = plus stable
<i>Théorie de l'état de transition?</i>	Lien Enthalpie libre et constante de vitesse
<i>Prouver que réaction sous contrôle thermo?</i>	Mesure à différents instants des différents produits Fosset p652. UV vis, RMN, électrochimie, trempe
<i>Influence de T</i>	attention entre les 2
<i>Exemple de réaction où on obtient produit le plus stable sans être sous contrôle thermo</i>	Produit cin = produit thermo : E2 : règle de Zaitsev, encombrement de la base
<i>S'approcher de l'équilibre? On laisse le temps au système d'atteindre l'équilibre</i>	
<i>Gène stérique?</i>	répulsion électronique
<i>Réduction du camphre</i>	Rajouter l'angle de Burgi Dunitz
<i>Déjà utilisé Hulis?</i>	Chimie orbitale niveau L2 ou L3, Huckel <i>Pk choisi Diels Alder pour contrôle frontalier?</i>
Apperçu illustratif et utile	
<i>Catalyseur aide en thermo?</i>	accélérer $k_1$ et $k_{-1}$
<i>Pourquoi contrôle cinétique et thermo en licence? Notion utilisées partout en chimie organique pour expliquer sélectivité</i>	
<i>Pourquoi pas en L1?</i>	Première année panel de réaction assez réduit
<i>Pourquoi viser contrôle cinétique</i>	Aspect expérimental important pour cette situation, temps court en paillasse

## Debrief

Première réaction flèches équilibres donc loi de vitesse fausse  
Mettre Huckel en pré-requis

L. *Titre*

---

Dessiner des formes mésomères

E2 exemple classique contrôle thermo ? NON Contrôle cinétique