

MC 19 : Contrôle cinétique – contrôle thermodynamique

Plan et transition

I- Compétition entre les 2 types de contrôles

JCE 2017 p. 1383 : (manip 493)

Phase de manip : [Essorage](#), [CCM](#) et [RMN](#)

Note : Attention furaldéhyde peut polymériser => distillation

Tr : Nous avons pu voir qu'en jouant sur les conditions opératoires et notamment la température, on pouvait choisir le type de contrôle. Mais le contrôle cinétique présente plus d'intérêt car on peut orienter la sélectivité

II- Utilisation du contrôle cinétique en stratégie de synthèse

A) Stabilisation des intermédiaires réactionnels et régiosélectivité **

Blanchard p. 135 : Nitration du toluène (manip 220)

Phase de manip : [Lancement](#), [mini-extraction](#) et [CPV](#)

Note : Faire aussi avec le tertbutylbenzène

Tr : Le postulat de Hammond nous permet, dans le cas d'état de transition tardif, de raisonner sur l'intermédiaire réactionnel. Mais dans le cas d'état de transition précoce, il faut raisonner avec l'équation de Klopman-Salem

B) Réaction chimiosélectif sous contrôle orbitalaire

Grüber p. 329 : Epoxydation du citral (manip 14)

Phase de manip : [Extraction](#) et [IR](#)

Discours

Introduction :

- ♦ Une réaction peut donner **plusieurs produits** :
Exemple : plusieurs régio-isomères ou stéréo-isomères
- ♦ **Courbe d'énergie potentiel**
- ♦ On distingue deux types de contrôles :
 - **Contrôle thermodynamique** : on obtient le produit **le plus stable**
 - **Contrôle cinétique** : on obtient le produit qui se **forme le plus vite**
Plusieurs sous-catégories : **contrôle stérique, orbitalaire et charge**
- ♦ Conditions pour les contrôles :
 - **Thermo** : **temps long, température élevée** => on favorise l'équilibre
 - **Cinétique** : **temps court, température faible**
- ♦ Utilité en synthèse : on peut être sélectif en changeant les conditions opératoires

Manip 1 :

- **Compétition entre 2 réactions**
Exemple plutôt pédagogique où on voit les 2 contrôles
- Cyclohexanone semicarbazone (CSC)
- 2-furaldéhyde semicarbazone (FSC)
- On va pas **jouer sur** le temps mais sur **T**
- A **0°C** : **contrôle cinétique** => CSC
- A **80°C** : **contrôle thermodynamique** => FSC
- Si on part de CSC + furaldéhyde à 80°C => FSC
- **90% des réactions sous contrôle cinétique**

Support : Réactions, équivalent, diagramme énergétique

Manip 2 :

- **État de transition tardif** => proche en énergie de l'IR (Postulat de Hammond)
- **Intermédiaire de Wheland** :
Groupement **donneur** => **ortho et para** orienteur
Groupement **attracteur** => **méta** orienteur
- Règle de **Holleman** (1910) :
Groupement **donneur (activant)** => favorise les polyadditions
Groupement **attracteur (désactivant)** => limite les polyadditions
- H_2SO_4 => formation de l'ion nitronium NO_2^+
- **Contrôle de charge**
Avec tertbutylbenzène, **contrôle stérique en plus**

Support : réaction et équivalents, mécanisme et profils énergétique

Manip 3 :

- Réaction sous **contrôle frontalier**
OH de l'hydroperoxyde et **BV du citral**
- **Coefficient** le plus important sur le **carbone 4 de l'α-énone**
- Preuve de la chimiosélectivité : IR
Réactif : liaison **C=O affaiblie** (σ plus faible)

Produit : liaison C=O d'un aldéhyde

- Avec m-CPBA : **epoxydation** de la liaison la plus riche en e- => **l'autre liaison**

Support : équation de Klopman, réaction et équivalent, OM, mécanisme

Conclusion : On a vu que selon les **conditions opératoires**, on pouvant jouer sur le **type de contrôle**, cinétique ou thermodynamique. Mais dans la plupart des cas, on reste plutôt sous **contrôle cinétique (90%)**. D'ailleurs, **80% des réactions** sont explicables pour **contrôle frontalière**. Mais on peut également être sous contrôle de charge ou stérique.

Ouverture : On peut également ajouter un **catalyseur** au milieu pour changer la sélectivité de la réaction.