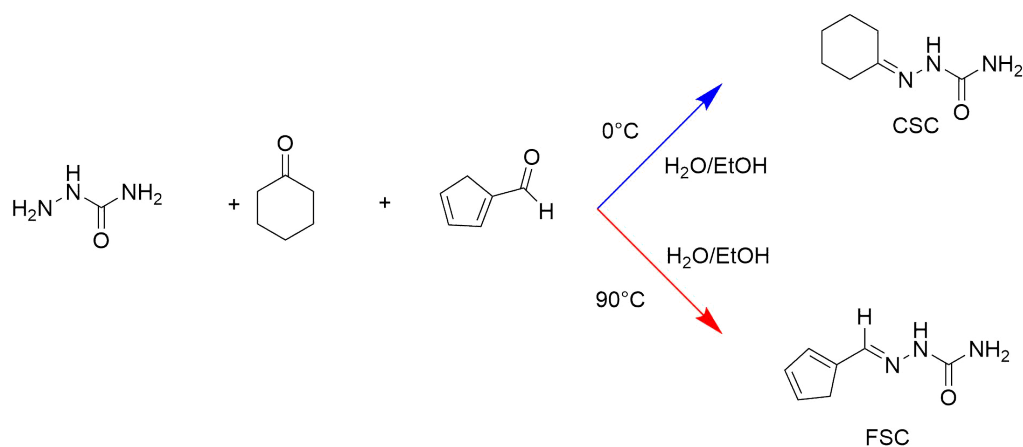


COMPÉTITION ENTRE LE CONTROLE CINÉTIQUE ET LE CONTRÔLE THERMODYNAMIQUE

Référence : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.6b00601>



1 Protocole

1.1 Produit

Composé	M (g/mol)	n (mmol)	Eq.	Toxicité
Hydrochlorure de semi-carbazide	111.53			Toxique par ingestion / potentiellement cancérigène
3-Furaldehyde	96.08			Inflammable, toxique
Cyclohexanone	98.14			Comburant, toxique
Ethanol à 95%				Inflammable
Na ₂ HPO ₄				Irritant

- DMSO deutéré
- Acétate d'éthyle

1.2 Manipulation

1.2.1 Préparation des solutions

S₀

1. Dans un erlenmeyer de 250 mL, ajouter 3g d'hydrochlorure de semi-carbazide, 5g de Na₂HPO₄ et 75 mL d'eau.
2. Agiter jusqu'à dissolution totale : chauffer si besoin.

S₁

1. Dans un erlenmeyer de 50 mL mélanger 9 mL d'éthanol à 95%, 1,8 mL de cyclohexanone et 1,5 mL de 3-furaldéhyde distillé.

1.2.2 Produit cinétique

1. Dans un ballon de 50 mL, verser 12,5 mL de la solution S_0 . Refroidir avec un bain de glace
2. Dans un erlenmeyer, introduire 3,1 mL de la solution S_1 . Refroidir avec un bain de glace
3. Une fois les solutions froides, ajouter S_1 dans S_0 . Agiter pendant 5-10 mL toujours dans le bain de glace. Un précipité se forme.
4. Filtrer et laver le solide avec de l'eau. Placer le solide à l'étuve.

1.2.3 Produit thermodynamique

1. Dans un ballon de 50 mL muni d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, verser 12,5 mL de la solution S_0 .
2. Chauffer à 80-90°C
3. Introduire 3,1 mL de la solution S_1 dans l'ampoule de coulée.
4. Une fois la solution chaude, verser doucement la solution S_1 dans le ballon.
5. Maintenir le chauffage et l'agitation pendant 10-15 minutes puis refroidir avec un bain de glace. Un précipité se forme.
6. Filtrer et laver le solide avec de l'eau. Placer le solide à l'étuve.

Caractérisation : Point de fusion , IR, RMN dans le DMSO deutéré. Réaliser une CCM de chacun des 2 produits dans l'acétate d'éthyle. Dissoudre les 2 produits dans l'acétate d'éthyle et les déposer sur la même plaque.

Produit cinétique : $T_{\text{fus}}=197$ °C

Produit thermodynamique : $T_{\text{fus}}=166$ °C

1.2.4 Produits témoins

SI ON A LE TEMPS

Témoin cinétique

1. Dans un ballon de 50 mL introduire 12,5 mL de solution S_0 et 0,6 mL de cyclohexanone dans 3 mL d'éthanol
2. Agiter pendant 10 minutes, refroidir avec un bain de glace
3. Filtrer, laver à l'eau et sécher à l'étuve.

Témoin thermo

1. Dans un ballon de 50 mL introduire 12,5 mL de solution S_0 et 0,5 mL de 3-furaldéhyde distillé dans 3 mL d'éthanol
2. Agiter pendant 10 minutes, refroidir avec un bain de glace
3. Filtrer, laver à l'eau et sécher à l'étuve.

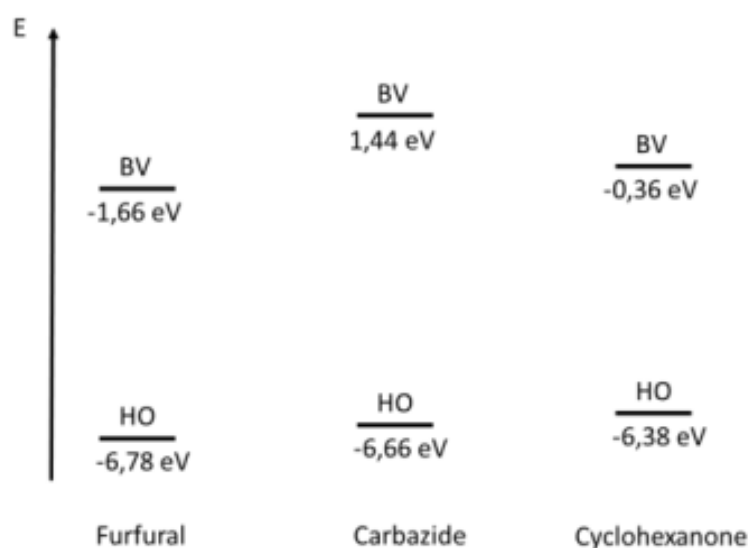
2 Exploitation

- La base permet de déprotonner le semi-carbazyde présent sous une forme hydrochlorure
- Tous les réactifs sont soluble dans l'eau à température ambiante : un lavage à l'eau permet de purifier le produit.
- L'immine formé par réaction avec la cyclohexanone est moins stable car plus substituée. Mais les charges partielles sur le carbone sont plus importante.
- Quand on travaille à froid, on empêche l'équilibre de s'établir : on forme le produit cinétique qui se forme le plus rapidement.
- Quand on travaille à chaud, on laisse l'équilibre s'installer : on forme le produit le plus stable.

Valeurs calculées :

Énergie : CSC : -1350 kJ/mol ; FSC=-1418 kJ/mol (*les valeurs ne sont pas forcément très importante car elles dépendent de la référence du calcul mais on voit bien que le produit FSC est plus stable*)

Orbitales :

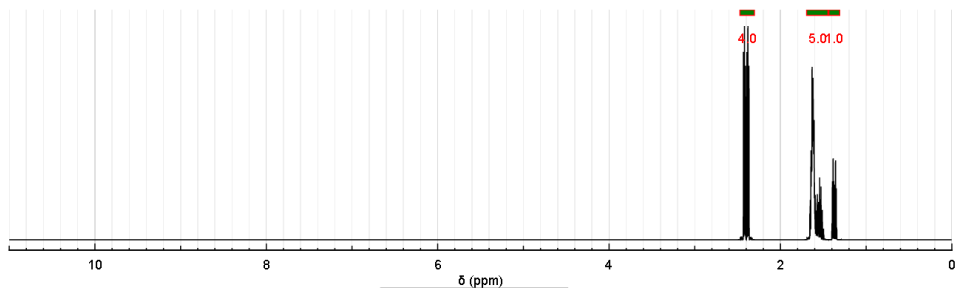


Charges :



Spectres attendus :

Produit thermodynamique :



Produit cinétique :

