

A Reprendre

4

Droirn introduction à la chimie orga
→ ajouté diagramme énergétique
Contrôle thermodynamique / contrôle cinétique.

Niveau L2.

Prerequis: diagramme énergétique / postulat d'Hammond
réactivité des cétones, add de Michael
Zaïster / Markounikov (règle)

Peda: Fin de 2^{ème} année

leson qui sert de lien entre de obses notions.
↳ Thermo, cinétique, orga.

diff $\neq$ vitesse $\propto$ stab + pas mal d'orga

Intro. Ds bcp de réaction plusieurs produits possibles.

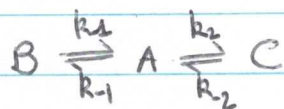
→ Pourquoi?

→ Comment peut-on contrôler cela?

"contrôle" → c'est que l'on veut
faire l'utiliser!

I) Compétition produits thermodynamique et cinétique

1) Vitesse vs Stabilité



$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] - k_{-2}[C]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A] + k_{-1}[B] + k_{-2}[C]$$

~~Résolution analytique longue & complexe~~

2 cas : tps courts ou tps long.

sens direct :
uniquement

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A]$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A]$$

$$\frac{\frac{d[B]}{dt}}{\frac{d[C]}{dt}} = \frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

Rapport c° dirigé par rapport des c° .

Tps court : produit cinétique $\Rightarrow$ celui qui a le k le $\oplus$ grand.

- temps longs : tt les équilibres st établis.



$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2} = K$$



rapport c° des prod régit par le rapport des c° d'équilibre
 $\Rightarrow$ au tps les $\oplus$ longs : le $\oplus$ stable : produit thermo-
 -dynamique

$\rightarrow$ Fig 5. Resplende Chimie orga.

Loi d'Arrhenius : $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$

Si la réact° est sous contrôle cinétique si elle dép des énergies des états de transit° de des énergies d'activat° E_a

Si $E_{a1} < E_{a2} \Rightarrow$ obtention plus rapide $\S. 1 (B)$

Contrôle thermodynamique : stab du produit

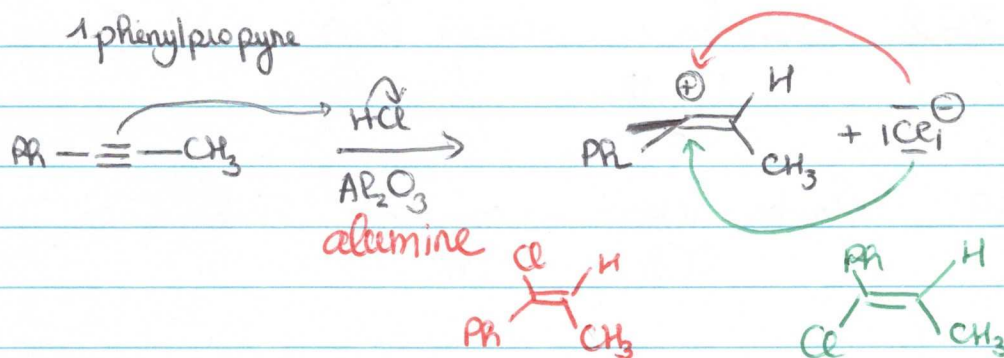
$\Rightarrow P_2 \oplus$ stable que P_3 (C)

Thème p 135 exp ac carbo & H valeur

2) Alcène E vs Alcène Z

$\rightarrow$ Clayden

$\downarrow$ trouver K puis ΔH°



$\rightarrow$ graphique.

$\rightarrow$ produit thermo Z
cinétique E

alcène Cl et H même côté : cis addit° $\Rightarrow$ E
catalyseur hétérogène

Explicat° par le mécanisme :

carbocation plan & linéaire sur C adjacent au Ph.

(stab) (Markovnikov)

attaque côté H $\rightarrow$ E $\rightarrow$ $\oplus$ rapide

" $\text{CH}_3 \rightarrow$ Z

$\Delta G^\circ = -RT \ln K$

$\downarrow$
E tps courts $\rightarrow$ cinétique.

mais au tps long : énergie E > énergie Z

$\oplus$ possibilité de passer de Z $\rightarrow$ E $\rightarrow$ Z

$\Rightarrow$ Règle de Zaitsev

bien expliquer

Sykes. p42 & 151 & 163.
↳ SeAr.

(4)

→ méca + graphique Clayden p265.

Possibilité de choisir:

Z on attend

↳ chgt de condit°: Basse T° sur 1 tps court pr
pas avoir Z.

II) Addition en α d'un carbonyle.

1) Formation d'énolates.

→ Carey Sundberg T₁ p210

arrachem^t d'un H en α ⇒ ⊕ stéurs énolates

thermo ② (⊕ substituée = ⊕ stable)

cinétique ③

Comment ~~peut~~ choisir une fois ⊕ que d'autre?

sachant que pK_a est environ le m. (20-22)

- Base fortem^t encombrée (ex LDA, KHMDS) (*très peu de base*)
+ solvant aprotiq à Basse T° (0°C)

Base encombrée ⇒ H arraché en α au méthyle étant le
⊕ facilém^t dispo.

comme base forte: la base conjuguée trop faible
pe récupérer H⁺ et faire prod thermo.

⊕ aucun H ds le solvant

⇒ énolate cinétique ③.

Au contraire: Solvant protique, base petite (NaH, KH)

⇒ thermo ②

→ tableau p 7 Carey Sundberg part B.
↳ exp 6

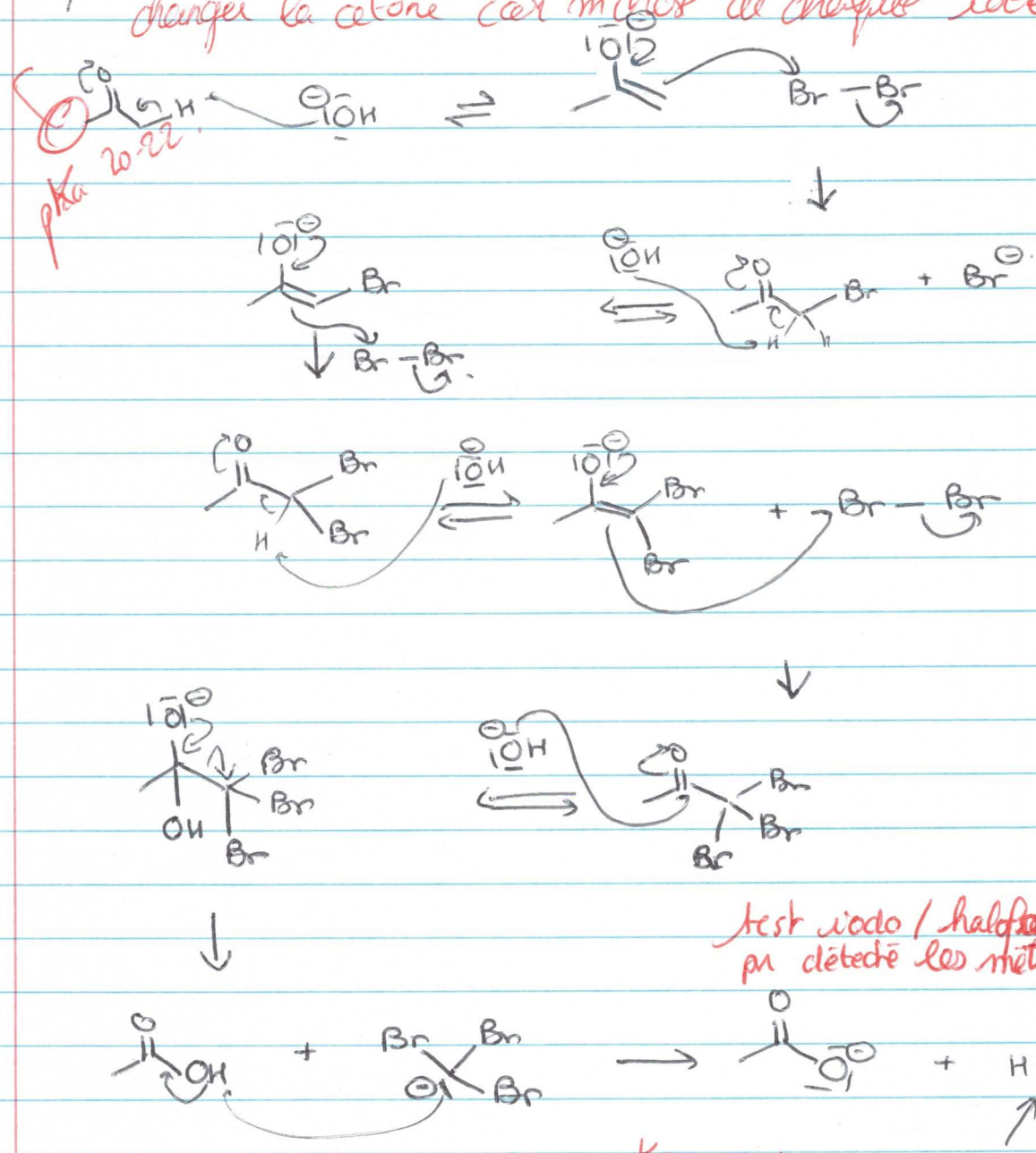
↳ ⊕ excès.

voir si
diagramme
énergétique

T° Basse
min d'énergie
au sys. par min d'énergie

2) Réaction haloforme

Halogenation d'une cétone passe par la format^o d'une énolate.
i *changer la cétone car m^o des de chaque côté*



En milieu acide:

→ énolate ~~thermo~~ & monohalogenat^o.
alkylat^o méthyl cyclohexanone.

→ p 453 Clayden.

WA



→ savoir les
proport^o

↳ bloqué par
éther silylé
→ chromat

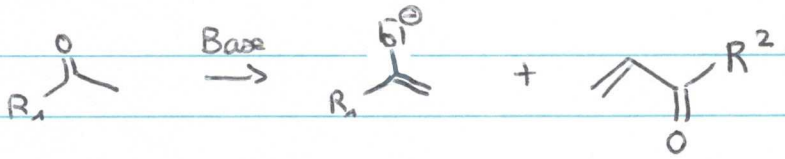
III) Contrôle de la régiosélectivité

1) Addition de Michael

plutôt

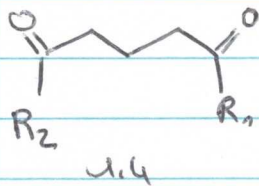
(Clayden p 328)

1,2-14

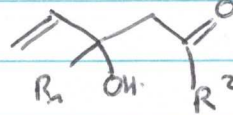


ac diagramme
énergétique

après hydrolyse



thermo
(addition conjuguée)



cinétique
(add direct)

(just av
add HCl)

liaison π $C=O$ $\oplus$ forte que la liaison $C=C$

$\Rightarrow$ add conjuguée $\oplus$ stable

ms: sp^2 $C=O$ $\oplus$ électrophile que l'extrémité de l'alcène.

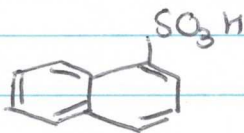
$\downarrow$
 $\oplus$ rapide

Comme avant T° basse cinétique
jouer sur nucléophile: très nucléophile 1,2. (Lithien magné)
 $\ominus$ nucléophile 1,4. (amine, thiol
cuprates).

HSAB $\oplus$ valuer

2) Sulfonation au naphthalène

$\rightarrow$ H prépa exo6 p 133



(α) cinétique (rapide T° basse)

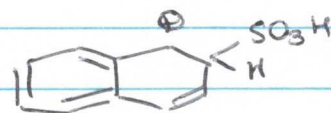
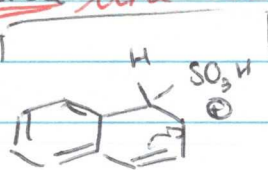


(β) thermo (T° haute)

Avec
A creuse

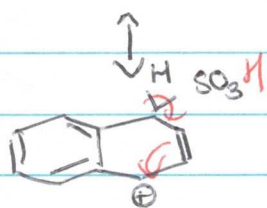
ds les 2 cas réact° réversible une des seules.

2 intermédiaires :



sulfonate Olevum

$\text{SO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$



→ intermédiaire de Wheland.

→ détail réaromatise

→ faire mécanisme

de $\oplus$ stable

↓

α major

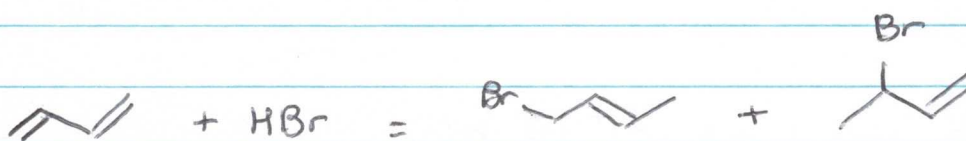
à T° basse.

ms produit final $\oplus$ stable



↓
thermo.

3) Cas des diènes



→ Table 92. p647 Chimie PC-PC^{re} Fosset Denod.

→ Diagramme enthalpique:

→ même état intermédiaire

cation allylique

C'est quoi la barre avant et celle les 2 après?

Etat de transit $\Delta G^\ddagger$

prod thermo obtenue en 10 J à 20°C

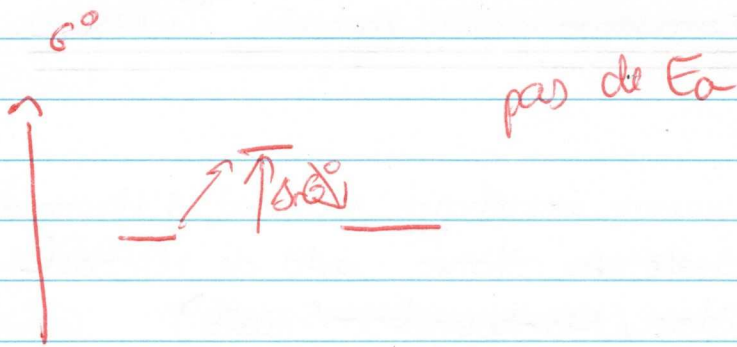
Smin à 100°C.

Conclusion.

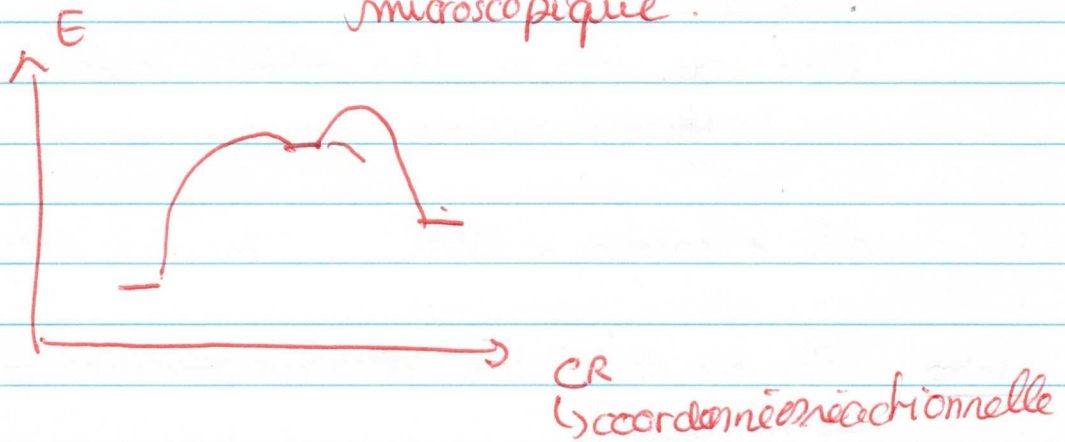
contrôle cinétique / thermodynamique : notion amp de la chimie.
Le chimiste peut contrôler les cond exp pour obtenir
le produit souhaité

La suite continué ce genre d'étude par la stéréosélectivité,
régiosélectivité puis stéréosélectivité

macroscopique



microscopique



⚠ ne pas mélanger les 2

Clayden eq. vitesse méca.

Dixon p 582.

réduction camphre / cyclohexanone. (*)

362 Zaitsev alcène le $\oplus$ substitué
↳ thermine / cinétique.

192 Harkovnikov → contrôle cinétique
SEAr " "

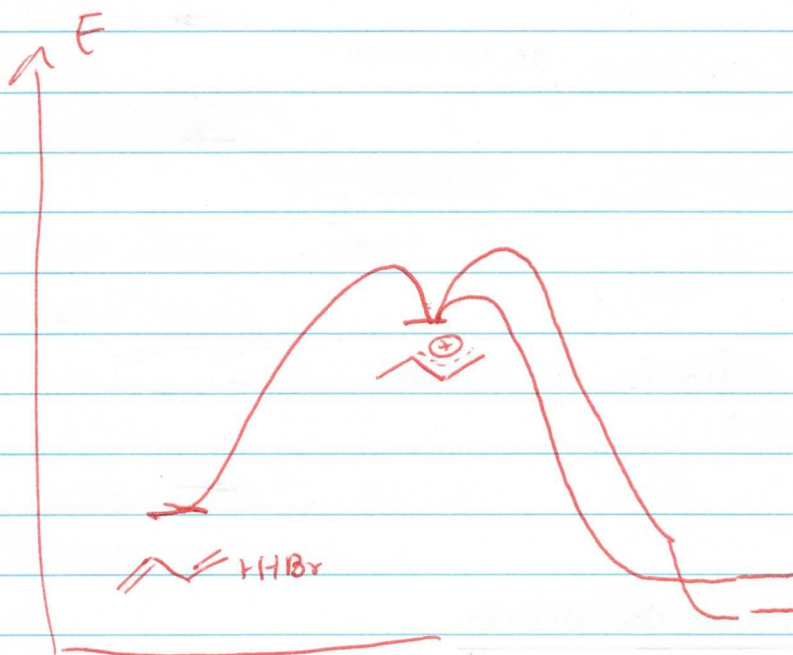
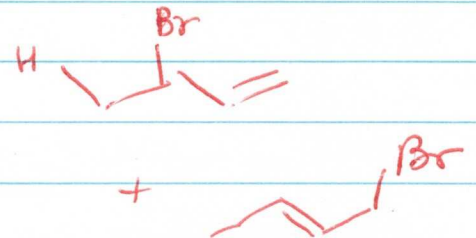
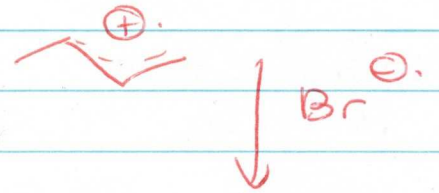
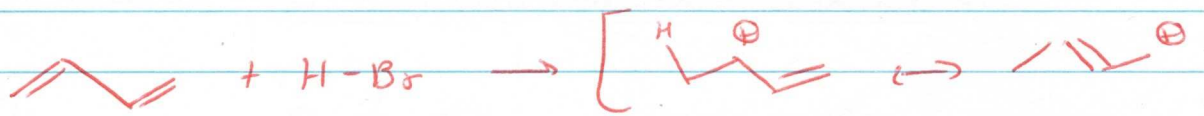
I)

II) ≠ type de contrôle

(*)

formal endates

III) Contrôle de la ~~compte~~ régiosélectivité
régiosélectivité



ptc prod cinetq ET^+ bas
car densité de charge $^+$ grande
sur le.

→ Drouin p 237
expliqué.

ΔG° par l'avein qui est le $^+$
stable.