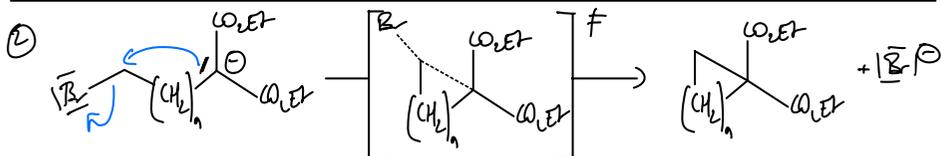




C3 - Modèle d'Eyring

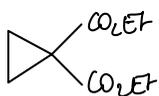
1 - CYCLISATION

① l'énolate agit en tant que nucléophile sur le site électrophile des per exomères, S_N2 probable

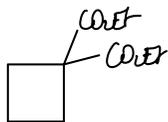


dans le complexe activé, la liaison C-C se en cours de formation, la liaison C-Br en cours de rupture.

③ n=1 cycle à 3 atomes (cyclopropane)



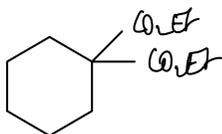
n=2 cyclobutane



n=3 cyclopentane



n=4 cyclohexane



④ les cycles à 3 ou 4 atomes sont notoirement + tendus que ceux à 5 ou 6 atomes.

⑤ Mesurer k à plusieurs températures puis procéder à un tracé

$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$: s'il paraît assimilable à 1 droite, on procède à 1 rg. linéaire.

$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln \alpha + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$

log des : $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$ ordonnée à l'origine : $\ln \alpha + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$

⑥ $\Delta H^\ddagger > 0$: du point de vue des critères de liaisons
Bon indicateur de l'énergie d'activation la liaison C-C ou en cas de formation et la liaison C-Br en cas de rupture dans toutes les situations.

$\Delta H^\ddagger \approx H_m^\circ(\text{complexe activé}) - H_m^\circ(\text{énolate}) > 0$

Termes de n Odr par tous les valeurs de n

D'après la courbe, les cycles à 5 et 6 atomes (n=3 et 4), ainsi que les grands cycles à + de 12 atomes (n ≥ 10) sont ceux pour lesquels le complexe activé est le moins déstabilisé par rapport à l'énolate : dans ces cycles, la tension de cycle ou quasi-inexistence et les angles valenciaux peuvent s'approcher de la valeur optimale en géométrie tétraédrique (109,5°).

Pour les petits cycles (n=1 ou 2), la tension de cycle élevée déstabilise les complexes activés. (fortes répulsions)

Pour les cycles de taille intermédiaire (cycles de 7 à 11 C : n=5 à 9), la formation du cycle ne permet pas de s'approcher de l'angle valenciaux optimal.

On peut remarquer que pour les très grands cycles (n ≥ 10), il redonne ainsi de s'approcher d'un angle valenciaux de 109,5°, la longueur importante de la chaîne leur redonne un caractère local de chaîne quasi-ouverte.

7

Le signe de ΔS^\ddagger va dans le sens d'une diminution du nombre de BDL dans le complexe activé par rapport à l'énolate. Ceci est cohérent avec le caractère quasi-cyclique du complexe activé.

Cette diminution du nombre de BDL est d'autant plus élevée que le cycle est de grande taille. Cela peut se comprendre si l'on considère le nombre de conformations que peuvent prendre les réactifs : plus n est grand, plus le nombre de conformères est élevé. La formation du cycle dans le complexe réduit considérablement le nombre de conformères. Ainsi, la perte de BDL est d'autant plus marquée que la chaîne ouverte de l'énolate est longue.

8

$$k = \frac{k_B}{h} T \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right)$$

$k(T)$ d'autant + fort que ΔS^\ddagger élevé
 favorable aux petits cycles

$k(T)$ d'autant + grand que ΔH^\ddagger faible.

favorable aux cycles à 5 et 6 atomes ($n=3+4$) et aux très grands cycles ($n \geq 10$).

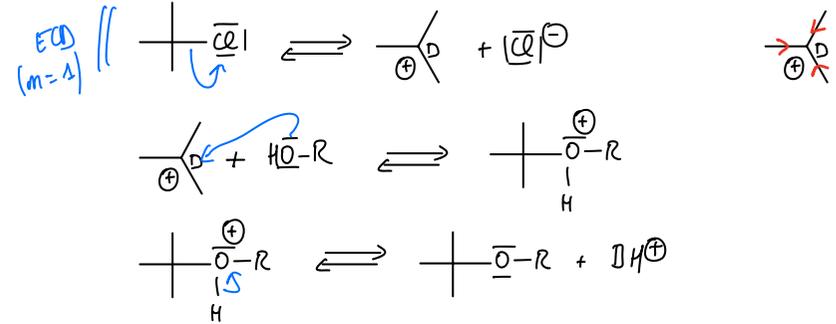
Les cycles les + faciles à former sont les cyclopentanes ($n=5$) car ils bénéficient d'un facteur enthalpique d'activation faible et d'un facteur entropique d'activation pas encore trop abaissé.

On note ensuite une difficulté à former les cyclohexanes ($n=6$) par des raisons similaires.

Pour les cyclobutanes, c'est clairement le facteur entropique d'activation qui semble prévaloir.

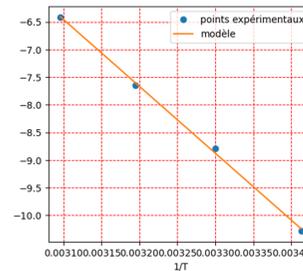
2 - SOLVOLYSE D'UN HALOGENOALCAINE.

1) S_N1 probable car carbocation tertiaire stabilisé par effet de meso (hyperconjugaison) de la part des groupes alkyles.

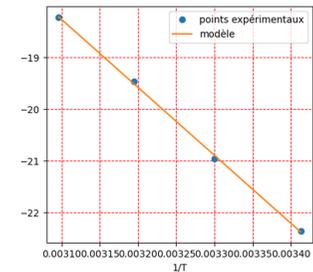


2) Tracé de $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$: ordonnée à l'origine
 or $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$

Solvant eau



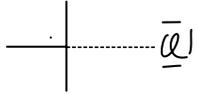
Solvant ethanol



	Eau	Ethanol
Coef dir	$-12,0 \cdot 10^3$	$-13,1 \cdot 10^3 \text{ K}$
Ord. Orig	31,03	22,44.
ΔH^\ddagger	98 kJ.mol ⁻¹	109 kJ.mol ⁻¹
ΔS^\ddagger	60 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	-11 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹

③ La solvolysse est bien plus facile lorsqu'elle se déroule dans l'eau.
(d'après les valeurs des constantes de vitesse).

Dans les 2 cas, l'enthalpie standard d'activation ($\approx E_a$) est élevée ce qui est cohérent avec la rupture en cours d'une liaison dans le complexe activé.
Les processus coûteux.



D'autre part, le caractère presque carbocationique du complexe activé justifie une valeur élevée de l'enthalpie standard d'activation.

L'énergie d'activation est légèrement + basse dans l'eau, ce qui peut s'interpréter par la stabilisation + grande du complexe activé par ce solvant, + polaire.
L'eau solvate mieux le complexe activé présentant des charges partielles que le réactif neutre, ce qui peut contribuer à abaisser le barrière d'activation.

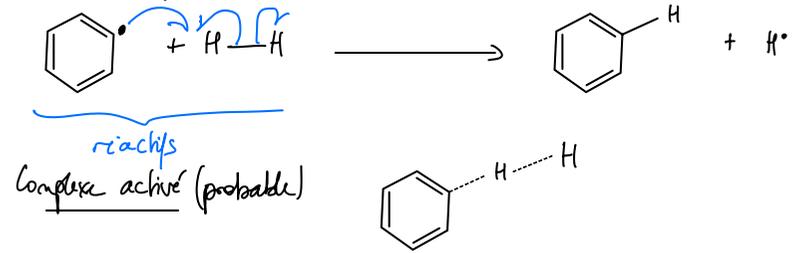
Sur le plan entropique, le complexe activé est moins contraint que le réactif du cas de l'eau. Ceci paraît cohérent avec le caractère + lâche du complexe activé par rapport à l'halogénéure.

As le cas de l'éthanol, la valeur surprend. Ceci doit s'expliquer par la organisation + forte de la sphère de solvatation du complexe activé par rapport au réactif.

! Toujours analyser les grandeurs d'activation en opérant une comparaison réactif / complexe activé (et non réactif - intermédiaire réactionnel ou produit).

3- EFFETS ENTROPIQUES DANS LA THEORIE D'EYRING

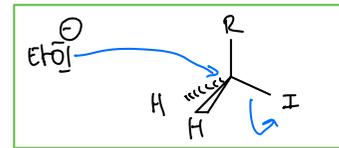
① On note qu'une liaison C-H se forme alors qu'une liaison H-H est brisée. Le complexe activé possède a priori une liaison en cours de formation et l'autre en cours de rupture.



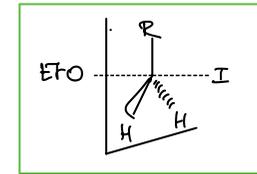
Le complexe activé est beaucoup plus contraint que les 2 réactifs isolés. Le nombre de degrés de liberté baisse. $\Delta S^\ddagger < 0$.

② La question aborde des substitutions nucléophiles (remplacement de -I par EtO^-) tout en précisant qu'il s'agit d'un acte élémentaire. \rightarrow il faut donc s'intéresser à la $\text{S}_\text{N}2$.

Le complexe activé présente 1 liaison C-O en cours de formation, et une liaison C-I en cours de rupture.



mécanisme



complexe activé

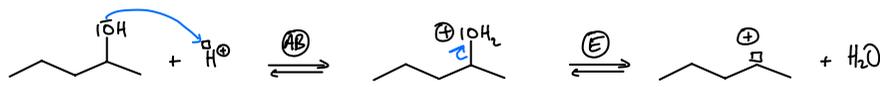
Complexes activés + contraints que les réactifs isolés \Rightarrow perte de $\text{DDL} \Rightarrow \Delta S^\ddagger < 0$.

Le groupe volumineux tert-butyle limite les DDL du complexe activé beaucoup plus que l'hydrogène.

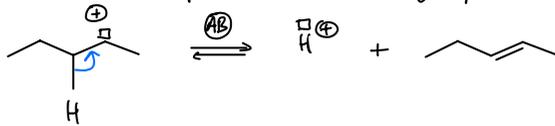
$$\Delta S^\ddagger(\text{tBu}) \ll \Delta S^\ddagger(\text{H})$$

4 - DESHYDRATATION D'ALCOOLS.

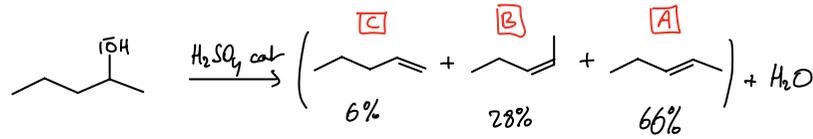
① Formation du carbocation intermédiaire



Deprotonation et formation du dérivé éthylénique



La régiosélectivité de la dernière étape influe sur les proportions des produits obtenus.



La règle de Zaitsev prévaut la formation majoritaire du dérivé éthylénique le + stable.

pent-2-ène + stable qu pent-1-ène (2 hyperconjugaisons contre 1).

(E)-pent-2-ène moins contraint sur le plan stérique qu le (Z)-pent-2-ène.

⇒ Accord avec la règle de Zaitsev.

② Isomérisation A en B

eq° de R° : A = B.

$$\Delta_r G_{AB}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ = \Delta_f G_B^\circ - \Delta_f G_A^\circ$$

$$\Delta_r G_{AB}^\circ = -7,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A en C

$$\Delta_r G_{AC}^\circ = -9,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

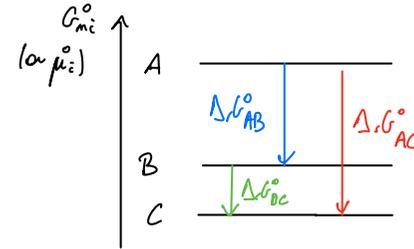
B en C

$$\Delta_r G_{BC}^\circ = -1,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^\circ < 0 \Rightarrow K^\circ > 1.$$

donc B + stable qu A.
C + stable qu A
C + stable qu B

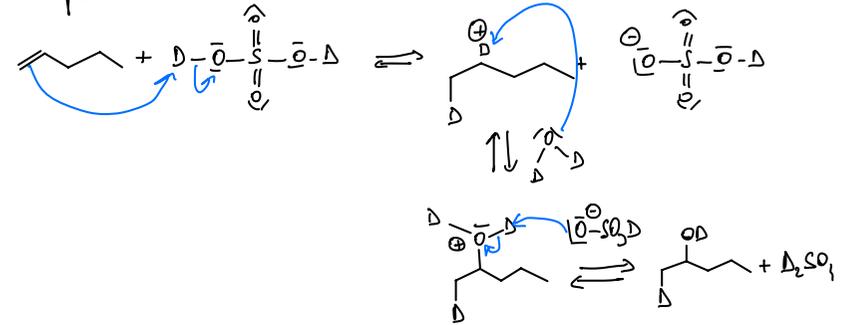
Autre façon d'accéder à l'info.



$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ$$

(par A=C, $\Delta_r G_{AC}^\circ = \mu_C^\circ - \mu_A^\circ$
et $\Delta_r G_{AC}^\circ < 0 \Rightarrow \mu_C^\circ < \mu_A^\circ$
etc...).

③ Si la transformation était sous contrôle thermodynamique (ce qui peut donner pour l'éthanol de la règle de Zaitsev), alors, les processus en sens retour devraient être opérants.
Par exemple

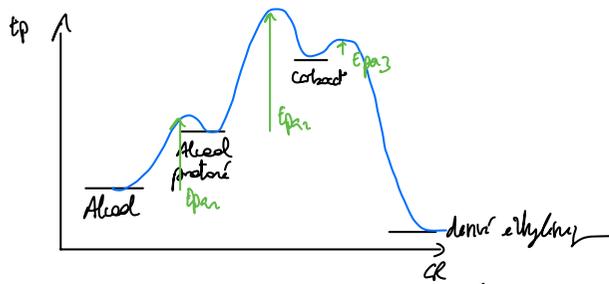


S'il n'y a pas d'incorporation de D dans les produits, alors, il n'y a pas de réaction en sens inverse.

⇒ la déshydratation est sous contrôle cinétique.

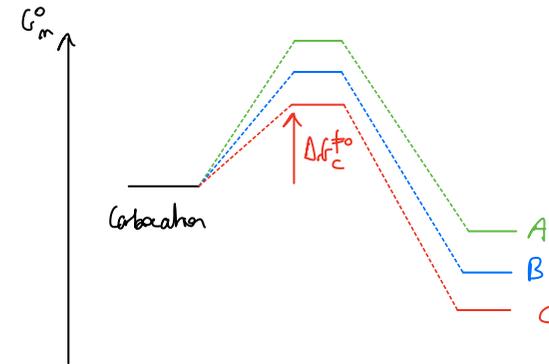
⇒ les proportions des produits dans le mélange final reflètent les facilités ± grandes à former ces produits.

④ L'ECO sur la formation du carbocation, espèce chimique très instable. L'étape qui détermine la distribution des produits est la déprotonation.



La formation du carbocation
est vraisemblablement
limitante. (étape 2)

L'étape de déprotonation (3)
fixe la régiosélectivité.



La règle de Zaitsev est troupée dans le sens où elle
met le focus sur la stabilité des produits, laissant
peu à l'analyse cinétique.

En fait, en l'absence de croisement des chemins
réactionnels, l'ordre de stabilité des produits est aussi
l'ordre d'énergie des complexes activés.

La sélectivité de la déshydratation peut bien s'interpréter dans
le cadre d'un contrôle cinétique.

⑤ Jusqu'au carbocation, le mécanisme est le même pour tous les produits.
C'est la vitesse de la dernière étape qui fixe les proportions des produits.

Notons les des de vitesses :

Carbocation	$\xrightarrow{k_A}$	A
Carbocation	$\xrightarrow{k_B}$	B
Carbocation	$\xrightarrow{k_C}$	C

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= k_A [C^+] \\ \frac{d[B]}{dt} &= k_B [C^+] \end{aligned} \right\} \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k_A}{k_B}$$

$$d[A] = \frac{k_A}{k_B} d[B] \quad \left. \begin{array}{l} \text{intégration} \\ [A]_0 = [B]_0 = 0 \end{array} \right\}$$

$[A] = \frac{k_A}{k_B} [B]$

⇒ Eyring

$$\frac{[A]}{[B]} = \exp\left(\frac{\Delta G_B^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger}{RT}\right) \Rightarrow \Delta G_B^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger = RT \ln\left(\frac{[A]}{[B]}\right)$$

$$\Delta G_B^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger = -3,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

idem

$$\Delta G_C^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger = RT \ln\left(\frac{[A]}{[C]}\right) = -5,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta G_C^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger = (\Delta G_C^\ddagger - \Delta G_A^\ddagger) + (\Delta G_A^\ddagger - \Delta G_B^\ddagger) = -2,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5. CARACTERISATION D'UNE CATALYSE.

① Tracé et exploitation des rayons de points $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$$\text{Adé éliminant } C_1 \rightarrow C_2 : \quad \Delta_r H^{\circ\dagger} = 36 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^{\circ\dagger} = -171 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$$

$$C_2 \rightarrow C_3 : \quad \Delta_r H^{\circ\dagger} = 31 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_r S^{\circ\dagger} = -231 \text{ J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}$$

② Sur le plan entropique, on note des entropies standard d'activation négatives, signe que les complexes activés ont moins de DDL que les réactifs de chaque étape (complexe activé + contrainte que le réactif de l'étape)

C'est le cas par $C_1 \rightarrow C_2$: la liaison Pt-S en cours de formation et la liaison H limitent les DDL du complexe activé par rapport à C_1 .

Par l'étape suivante, on note à nouveau une contrainte + forte puisque le complexe activé est tel que le ligand cytidine se doublement lié au platine alors qu'il ne l'était que par le soufre dans le complexe C_2 .

Les complexes activés avec Pt pentacoordiné semblent cohérents avec les valeurs obtenues par $\Delta_r S^{\circ\dagger}$.