
Réaction de HWE

Biblio : M. Blanchard, p375

Thèmes de montage :

- MC1 : Synthèse en chimie moléculaire
- MC2 : Activations moléculaires en chimie
- MC3 : Séparations
- MC5 : Caractérisations structurales en chimie

Caractérisations : IR, CCM, Tfus, UV

Phases manipulatoires : lancement de la réaction, filtration, lavage, recristallisation, IR, Tfus, CCM

1 Introduction

L'objectif est de réaliser la réaction de HWE afin de créer une liaison C=C double et d'effectuer les caractérisations sur le produit. L'équation de la réaction est celle en figure 1.

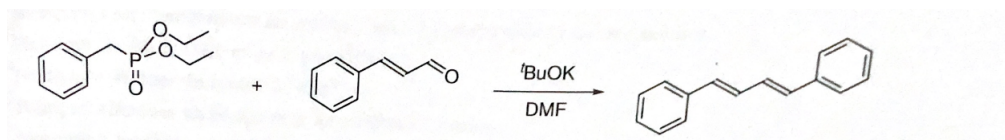


FIGURE 1 – Equation de réaction de la réaction de Horner Wadsworth Emmons.

2 Mécanisme

Le mécanisme n'est pas très bien connu mais le tertbutanolate de potassium déprotonne en alpha du phosphore pour former un carbanion. Ce DNL attaque en 1,2 de la α -énone. Il y a formation d'une bétaine. L'oxygène attaque le phosphore afin de former une oxaphosphétane. Lors de sa formation, il y a libre rotation autour de la liaison C-C, favorisant l'un des deux diastéréoisomères et expliquant ainsi la sélectivité pour l'alcène E. Puis il y a création de l'alcène E et d'un phosphate soluble dans l'eau ce qui facilite le traitement par rapport à Wittig.

NB : Le phosphonate est formé par une réaction d'Arbuzov (thermodynamiquement, le composé est très stable donc la réaction est directe).

3 Protocole

Composés	M (g/mol)	mol	eq	d	Tfus (°C)	Teb (°C)
BPD	228,23	0.014	1	1,095	-	108
cinnamaldéhyde	132,16	0.014	1	1,05	-7,5	250
tBuOK	112,21	0.016	1	-	240	-
DMF	73,09	0.260	-	0,945	-61	153

TABLE 1 – Données sur les composés chimiques

- dans un ballon de 50mL sous agitation magnétique, ajouter 1,8g de tertbutanolate de potassium, 20mL de DMF (Rq : solvant aprotique, polaire, dissociant, permet de rendre la base disponible en dissociant les ions) et 3mL de benzylphosphonate de diéthyle (changement de couleur : déprotonnation),

- placer le ballon dans un bain de glace et ajouter 1,8mL de cinnamaldéhyde sous agitation (changement de couleur : formation du produit, prouve l'augmentation de la conjugaison)
- après 10min d'agitation, laisser revenir à Tamb pendant 10min puis ajouter 10mL d'eau distillée (permet d'éliminer les solvants et une partie du produit dissous, dissous les produits) et 10mL de MeOH (décoloration et apparition d'un solide, permet de solubiliser les impuretés) sous agitation
- filtrer sur fritté, laver à l'eau puis MeOH froid (ne pas solubiliser les impuretés)
- CCM : ether de pétrole-acétate d'éthyle 70-30 (cinnamaldéhyde-co dépôt-produit)
- purification : recristallisation dans un mélange toluène-MeOH (30-70)
- CCM : ether de pétrole-acétate d'éthyle 70-30 (cinnamaldéhyde-co dépôt-produit)

4 Caractérisations

- T_{fus} : 153°C valeur tabulée
- IR : plus de bande de vibration d'élongation de la liaison C=O à 1700cm⁻¹, C-H cycles 3000cm⁻¹, CC aromatiques 1400cm⁻¹

5 Remarques

- Avec une réaction de Wittig on aurait eu l'alcène Z car l'ylure de phosphore n'est pas stabilisé