

LC.9 Activation de fonctions

Naia

| Élément imposé – Esters sulfoniques

Niveau : L1

Pré-requis :

- Notion de nucléophilie, électrophilie, nucléofugacité
- SN (L1)
- Eliminations (L1)
- Savoir faire un mécanisme (secondaire)
- Cinétique : vitesse de réaction, cinétique SN1, SN2, catalyseur

Difficultés :

- Remobiliser les connaissances sur les SN, cinétique pour la compréhension de l'activation de fonction

Activité :

- TD : Synthèse avec différents niveaux de difficultés
- TP : Tosylation du citronellol
- TP : Estherification catalysée par Zéolithe

Biblio :

- Fosset PCSI

Plan proposé

1	Réactivité de l'alcool	2
2	Activer la nucléofugacité de l'alcool	3
2.1	Utilisation de meilleurs groupements partants	3
2.2	Utilisation d'esters sulfoniques	3
2.3	Préparation des esters sulfoniques	3
3	Activation de la nucléophilie des alcools	3

Intro pédagogique

Milieu de L1 pour les prérequis

Avoir bien en tête les SN (diff entre SN1 et SN2) : évaluation diagnostic sous forme de QCM avant le cours

Evaluation sur séquence globale en chimie organique

Uniquement axé sur la fonction alcool car important (carbonyle au cours suivant)

Leçon

Intro

Comment optimiser les réactions : ici cinétique - augmenter la vitesse de réaction
Synthétiser ethoxypropane à partir de 2 alcools : éthanol, propanol dans le DMF
Mécanisme proposé : Mais trop long, donc infaisable

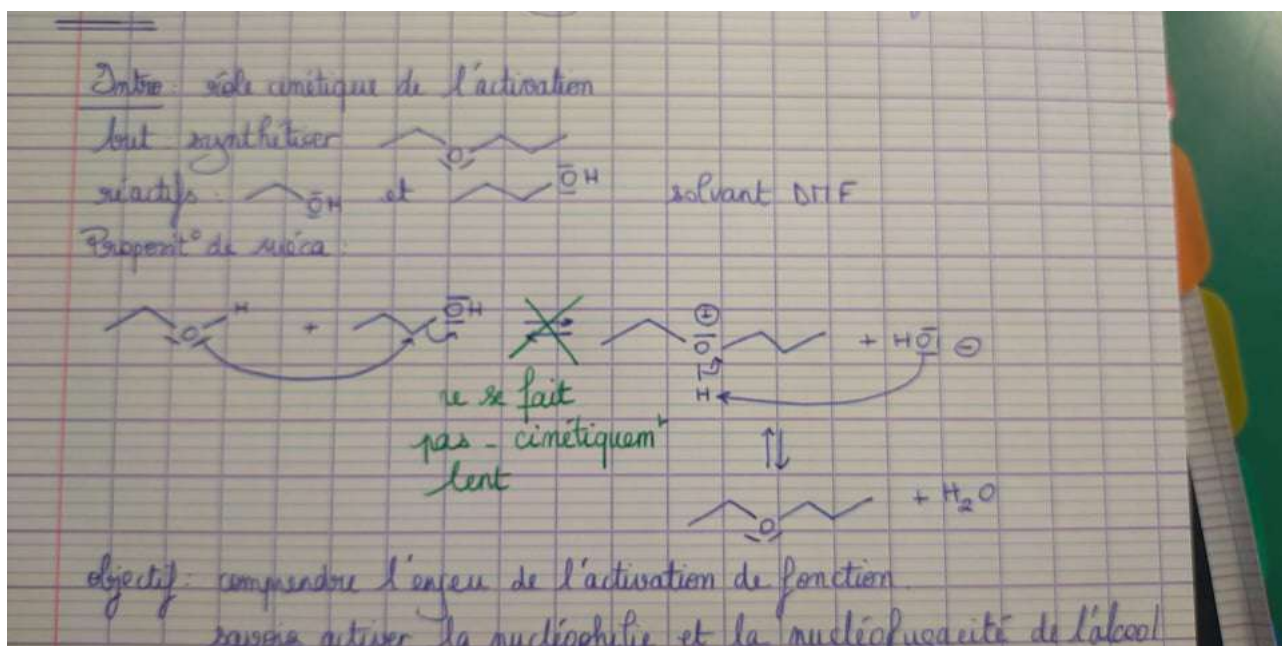


Figure 1 – Mécanisme envisagé sans activation

Objectif :

1. Comprendre l'enjeu de l'activation de fonction
2. Savoir activer la nucléophilie et la nucléofugacité de l'alcool

1 Réactivité de l'alcool

O électrophile donc liaison C-O polarisée : $C\delta^+$ et $O\delta^-$:
Donc agit comme un nucléophile par l'oxygène sur une molécule avec groupe partant
Mais joue aussi le rôle de groupement partant (-OH) par une attaque par un nucléophile

Caractère nucléophile de l'oxygène de l'alcool : pas chargé et peu polarisable. L'alcool est un mauvais nucléophile [tableau classement des nucléophiles]

Caractère du groupement partant : l'alcool est un mauvais groupement partant

2 Activer la nucléofugacité de l'alcool

2.1 Utilisation de meilleurs groupements partants

Bons groupements partants : halogénoalcanes (Cl, I) et esters sulfoniques : $k_1 <$

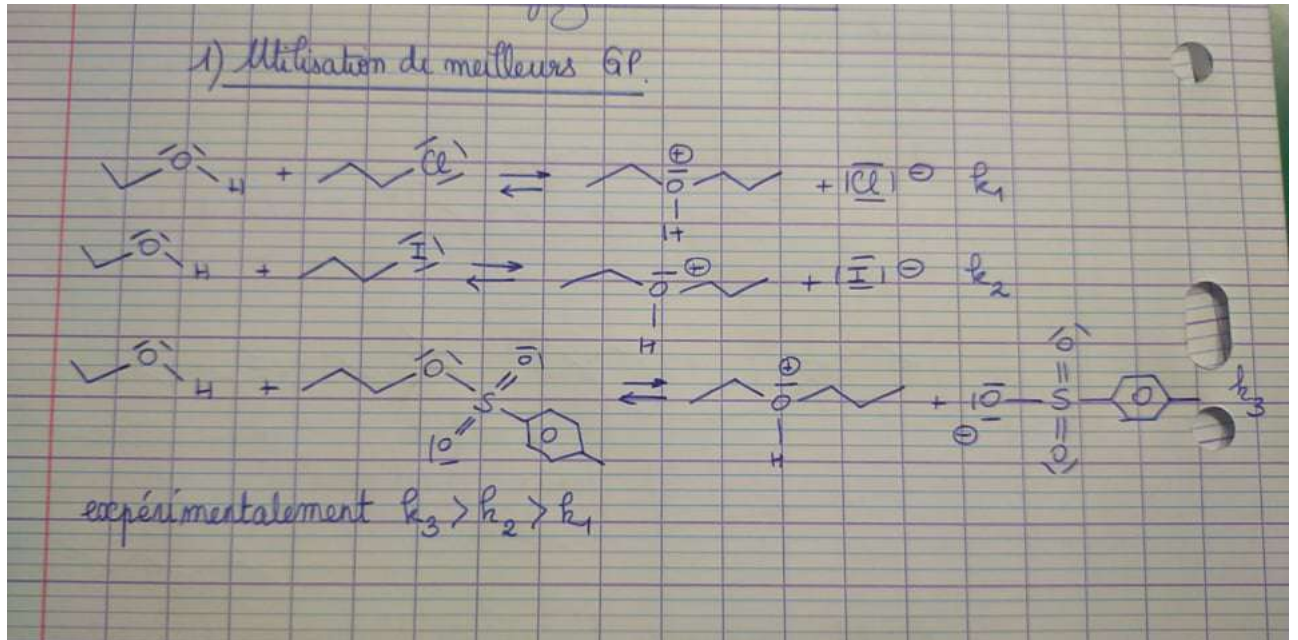


Figure 2 – Bons groupements partants

$$k_2 < k_3$$

Plus la liaison C-GP est polarisée, plus la liaison est faible, meilleur sera le groupement partant. Groupement partant stable.

2.2 Utilisation d'esters sulfoniques

Ester sulfonique : $\text{ROSO}_2\text{R}'$ [tableau avec différents esters sulfoniques]

Stabilité du groupement partant (parti) : **mésomérie de la charge - entre les oxygènes**

La cinétique de substitution nucléophile incluant un ester sulfonique sera élevée.

2.3 Préparation des esters sulfoniques

3 Activation de la nucléophilie des alcools

Déprotonation de l'alcool : $pK_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \simeq 18$. Donc on utilise une bonne base
 $pK_a(\text{H}_2/\text{H}^+) \simeq 35$

Formation d'un alcoolate meilleur nucléophile

Conclusion

Accélérer Prochain cours activation carbonyle

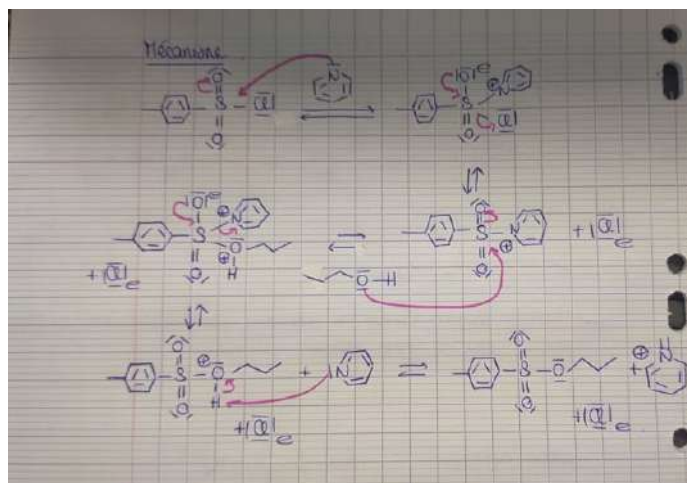


Figure 3 – préparation d'ester sulfonique (activation par pyridine)

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Pk SN2?</i>	Alcool primaire + DMF solvant aprotique polaire (dissociant) qui exalte la nucléophilie de l'alcoolate
<i>DMF?</i>	DMF polaire et dissociant qui sépare les charges entre alcoolate et contre ion
<i>Solvatation avec DMF</i>	Pas de LH
<i>Changement SN1?</i>	Non mais nucléophile pour SN2 aide pour expliquer.
<i>TD de niveaux différents?</i>	TD globaux : synthèse à trous (différents trous)
<i>Juste tosylation TP?</i>	+ substitution nucléophile, à comparer avec sans activation
<i>Mécanisme sans activation = transformation?</i>	Non pas faisable
<i>mécanisme réactionnel</i>	tentative de description microscopique NE PAS EN FAIRE SUR LES REACTIONS QUI NE SE FONT PAS
<i>Pk non activé faible nucléophile</i>	Différents contrôles cinétiques : si chargé contrôle électrostatique
<i>Autre substrat que iodométhane</i>	

<i>Pk stable = bon groupement partant</i>	Attention au terme : groupement partant stable une fois parti = problème thermo POSTULAT DE HAMMON ??
<i>Pk doubles flèches</i>	Logiquement oui, mais k pour réaction sens direct
<i>C-F?</i>	Polarisabilité de la liaison : nuage électronique figé pour C-F donc impossible à rompre
<i>Quel ester sulfonique meilleur GP?</i>	
<i>Si mécanisme pas à connaître : apport?</i>	Elèves capables de le comprendre pour savoir d'où ça vient
<i>Inclure le méca dans le cours?</i>	Pyridine = activation
<i>Definition activation de fonction</i>	Exalter la réactivité d'une fonction ?

Debrief

Choix de l'alcool ok car nucléophile et électrophile (+élément imposé)
Attention : proposer un mécanisme d'une réaction réelle
Attention : vocabulaire (pas activer nucléofugacité mais activer l'électrophilie)
Donner les valeurs des constantes de vitesse