

LC9 Mise en place du squelette carboné en chimie organique

Tim

| **Élément imposé** – Exploitation de la réactivité en alpha des composés carbonylés

Niveau : L2

Pré-requis :

- Contrôle cinétique/contrôle thermodynamique (L1)
- Réactions de base en chimie organique (L1)
- Spectroscopie RMN (Terminale/L1)
- Réactivité chimique (acidité, nucléophilie) (L1)

Difficultés :

- Vision par cœur de la chimie organique

Activité :

- Manip : Condensation aldolique : Synthèse de la chalcone (special docteur)
- TD : exercices de chimie orga (composés carbonylés)
- TP : synthèse de Wittig en phase aqueuse

Biblio :

—

Plan proposé

1	Réactivité des composés carbonylés	2
2	Réactivité en alpha	2
3	Electrophilie de liaison C=O	3

Intro pédagogique

Poursuite de la découverte des modifications carbonées. Vision descriptive des fonctions chimiques, avec perte de logique malheureusement. Explication la réactivité pour casser la vision par cœur de la chimie organique. Illustration de la leçon par résultats expérimentaux.

Placement pédagogique : après découverte de la réactivité de cétone et aldéhyde. Objectif chimie verte.

Leçon

Intro

2 choses très importantes au niveau expérimental :

- Aménagement fonctionnel (développement et ajout de nouvelles fonction)
- Aménagement du squelette carboné avec création de liaisons simples et doubles Carbone-Carbone.

Fonction carbonyle : C=O présent dans la molécule. Cétone et aldéhyde (H au lieu de R')

1 Réactivité des composés carbonylés

Atome de carbone moins électronégatif que oxygène, donc charge partielle δ^- sur O et δ^+ sur C.

Analyser par RMN l'acétyl acétonate : 4 pics (surprenant) : 2 formes possibles, cétonique et énolique. Apparition d'un équilibre, dont la constante est déterminée par le rapport de l'intensité des pics correspondants à chaque forme.

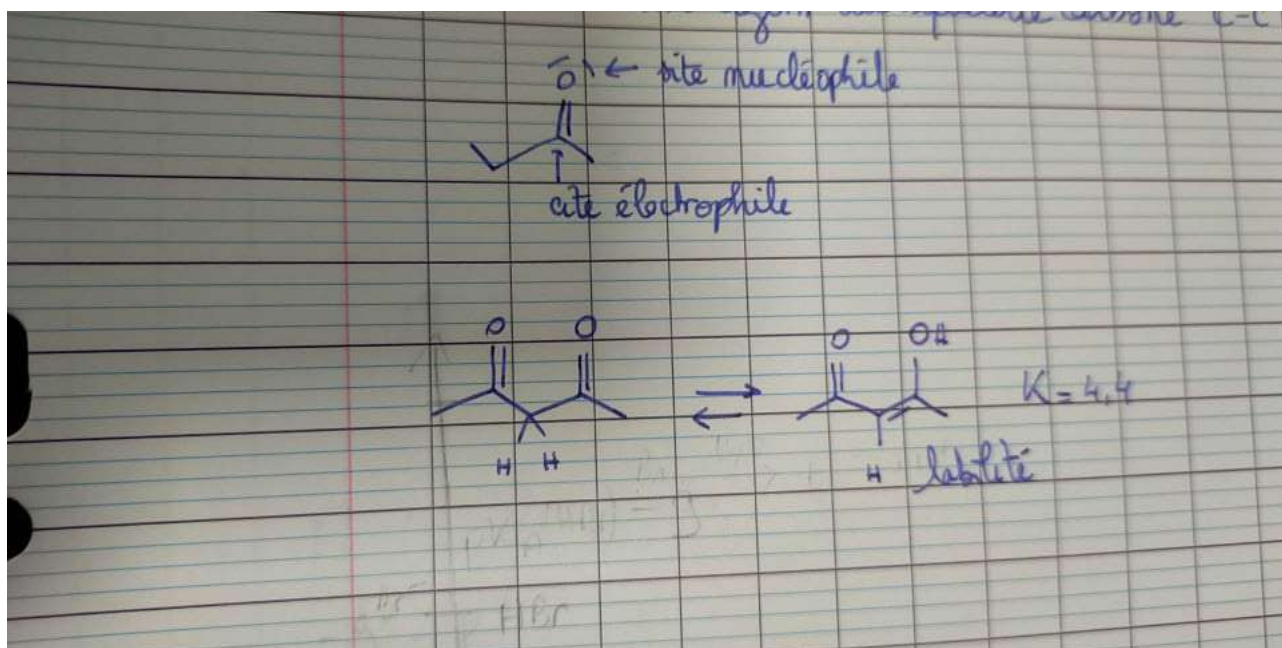


Figure 1 – Acétyl acétonate : formes cétonique et énolique

2 Réactivité en alpha

Création de liaisons C-C et C=C. Synthèse de la chalcone. Etape d'élimination, $E_{1,cb}$ (Elimination Unimolecular conjugate Base) = crotonisation

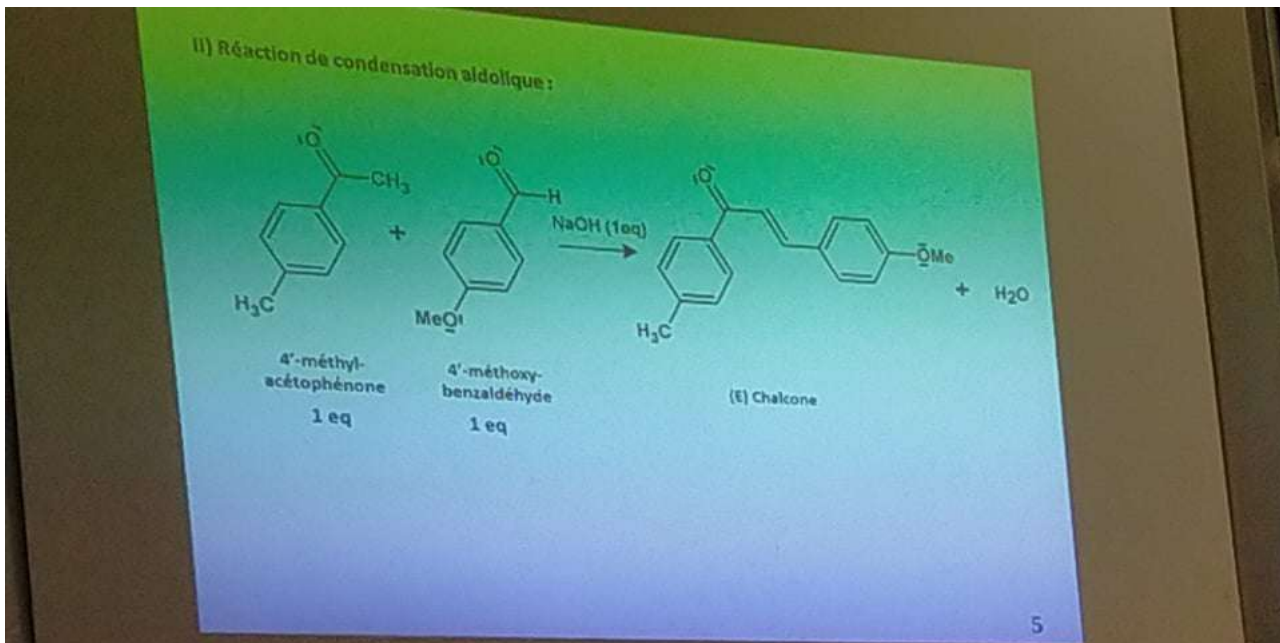


Figure 2 – Formation de la chalcone

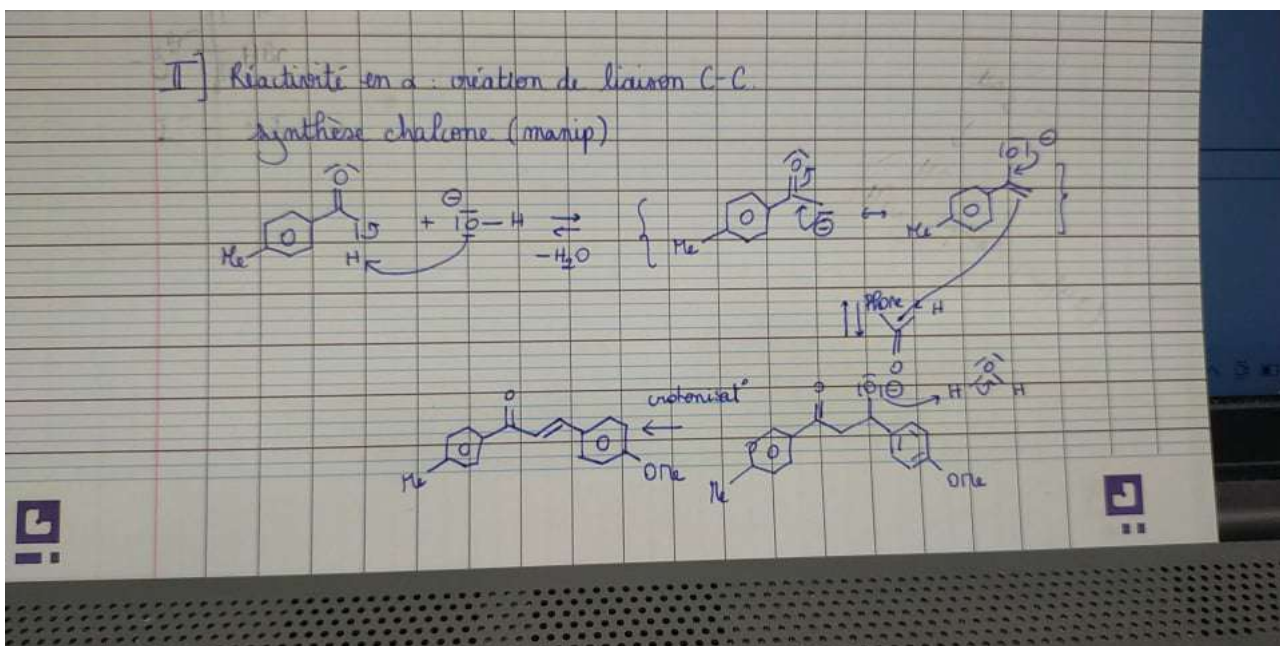


Figure 3 – Mécanisme réactionnel : Crotonisation

3 Electrophilie de liaison C=O

Réaction de Wittig
Étude du spectre RMN

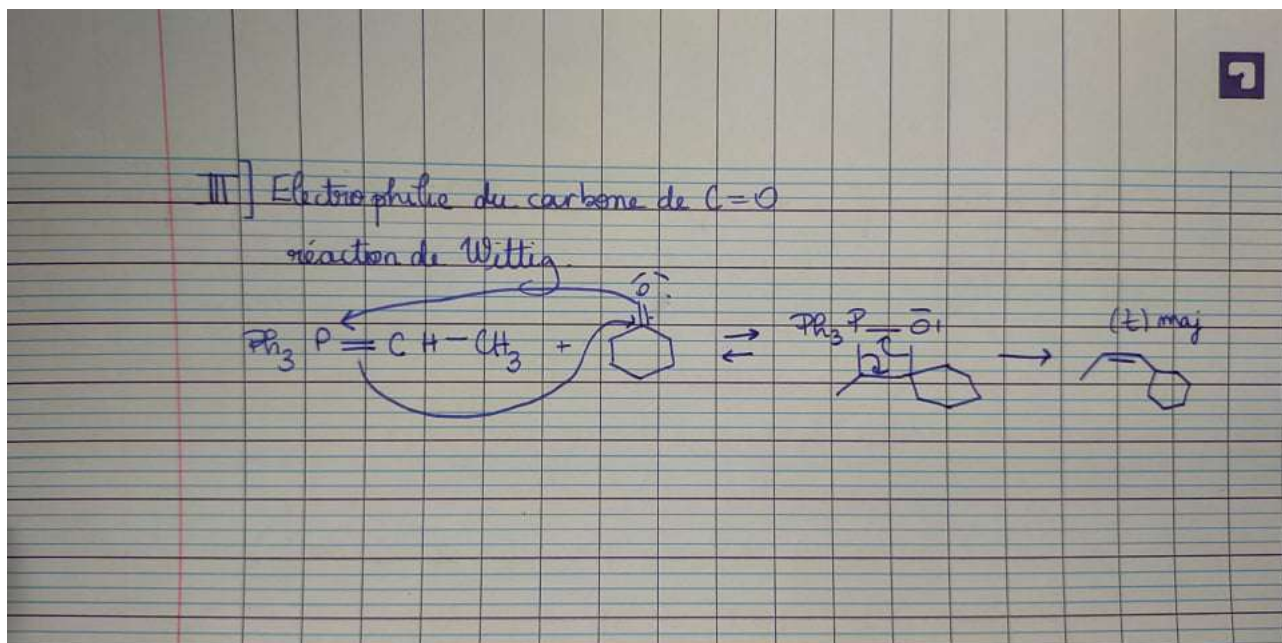


Figure 4 – Réaction de Wittig

Conclusion

Questions/Réponses

Questions	Réponses
<i>Pic avec point d'interrogation</i>	Solvant résiduel ?
<i>Pk soude bonne base ?</i>	formation dans un seul sens à la fin
<i>pré-requis trop vagues. Quoi en L1 précisément ?</i>	Carbonyles vus en L1
<i>Préciser où arrive ce cours ?</i>	avant : alcool, phénol Après : acide carboxylique
<i>D'autres réactions pour étoffer ?</i>	Mickaël
<i>Tp synthèse de Wittig en phase aqueuse</i>	Dans le Gruber, solvant aqueux
<i>Difficultés en chimie orga par coeur ? Stratégies</i>	Synthèse de démonstration
<i>Difficulté en lien avec la leçon</i>	Questions sur la selectivité de la réaction
<i>Message à retenir de la leçon</i>	fonction carbonyle très versatile

L. Titre

<i>Que retenir du mécanisme? Choix du Z ou E à partir des intermédiaires</i>	Intermédiaire oxaphosphétane
<i>Prédire Z ou E</i>	HORS PROGRAMME
<i>Ylure de phosphore? Def</i>	
<i>Groupement R? Pour quel groupe de molécule</i>	
<i>pKa faible par rapport à quoi?</i>	ester, acides carboxyliques
<i>Comment déprotonner des pKa plus forts?</i>	bases plus fortes comme LDA
<i>Manipulation : ne prend pas en masse?</i>	Formation de solide
<i>Etape d'après</i>	essorer sur Buchner en rincant à l'eau
<i>Ballon ou mortier?</i>	Pâte visqueuse donc compliqué à transvaser
<i>Rendement?</i>	Perte après recristallisation
<i>Réactifs dangereux?</i>	Pas de pictogrammes sauf un irritant

Debrief

Pas de message sur le squelette carboné. Revenir sur carbonyle inutile, car déjà vu en L1.

Volumes précis pour la manip. Faire la réaction dans un ballon.

Z ou E hors programme pour la L2.

Attention mécanismes en Wittig, pas vraiment résolus, DANGER!!!

Diels Alder, métathèse des alcènes

Bien mettre en place la création de liaisons carbonées

Manque exemple fil rouge

Plan : molécules linéaires puis molécules cycliques

Différencier énolate et aldolisation. Enolate au cours précédent.

PAS BESOIN DES MECANISMES POUR LES ETUDIANTS.

pKa C-H dans chaîne carbonée de l'ordre de 50

L1 : organomagnésien

L3 : couplage

Difficulté : contrôle de charge ou orbitale? Ici orbitale (Orbimol) car mou donc C-alkylation.

CMR, acide base très concentré = dangereux