

LC 9 : Activation de fonctions

Element imposé

Esters sulfoniques

Introduction pédagogique

Niveau L1

Prérequis :

- Notions de nucléophilie, électrophile, nucléofugacité
- Substitution nucléophile (L1)
- Eliminations (L1)
- Savoir faire un mécanisme (2aire)
- Cinétique : vitesse de réaction, cinétique SN1 et SN2, catalyseur

Difficultés :

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

Biblio :

-
-
-
-

Activités liées

- TD : Synthèse avec différents niveaux de difficultés
- TP : Tosylation du citronellol, estérification catalysée par la zéolithe (activité doc)

Partis pris : que alcool : seance suivante : carbonyle.

Introduction

synthèse de cette molécule : diethylether
Reactif de départ : ethanol
Solvant : DMF
Proposition de mécanisme avec deux ethanol mais pb cinétique trop longue.

Objectifs : 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

Pour les schémas voir scans Annabelle

Sites nucléophile et site électrophile sur ethanol.

L'alcool joue le rôle de nucléophile : même chose avec un GP L'alcool joue le rôle de groupe partant.

Caractère nucléophile de l'oxygène de l'alcool : pas chargé, peu polarisable L'alcool est un mauvais nucléophile.

Caractère de groupement partant : projection table. L'alcool est un mauvais groupement partant.

2 Activation de la nucléofugacité de l'alcool

2.1 Utilisation de meilleurs groupements partants

essaie avec $\text{Cl} < \text{I} < \text{tosylate}$ Plus la liaison C-GP est polarisé, plus la liaison est faible, meilleur sera le groupement partant

2.2 Utilisation d'esters sulfoniques

ester sulfonique (à quoi ça ressemble) Stabilité du groupement partant : formes mésomères (les représenter)

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

2.3 Préparation des esters sulfoniques

Substitution

3 Activation de la nucléophilie des alcools

Nuage elec + étendu
Deprotonation alcool : Pka alcool et pka H_2/H^-
Mécanisme

4 Conclusion

5 Question

- Pourquoi le dernier mécanisme est une $\text{S}_{\text{N}}2$? Solvant aprotique polaire dissociant, alcool primaire peu stable.
- Pourquoi le DMF exerce la nucléophilie de l'alcoolate? Dissociant et polaire
- Qu'est ce qu'un solvant dissociant? Sépare les charges ($\text{Na}^+ \text{O}^-$)
- DMF solvate efficacement les anions?
- Pré-requis $\text{S}_{\text{N}}1/\text{S}_{\text{N}}2$, change quelque chose?
- Qu'entendez vous par niveau de difficulté différente? Synthèse à trou puis manque tout sauf produit.
- TP : but que de faire la tosylation? Non, faire des substitutions avec et sans tosylation : voir rendement.
- Est ce que le mécanisme écrit correspond à une vraie réaction?
- Qu'est ce qu'un mécanisme réactionnel? Modèle microscopique qui décrit une transformation macroscopique.
- Alcool nucléophile/électrophile, que ça comme réactivité? Acide base de Bronsted et Lewis + Ox/red
- Pourquoi si peu polarisable et non chargé \rightarrow peu nucléophile? Kopsman Salem.

- Pourquoi plus le groupement partant est stable mieux la réaction se fait ? Cinétique E_a plus faible (postulat de Hammond)
- Qu'est ce qui est problématique ? Raisonnement thermo et pas cinétique. Etat de transition tardif : car complexe activé ressemble au produit.
- Plus polarisé entre RCl et RI ?
- Pourquoi paratoluène sulfonate ?
- Qu'est ce qu'on aurait pu faire pour "cinétique élevé" ? Trouver valeurs numériques.
- Justifier le fait de faire le meca avec ester sulfonyle.
- Est ce qu'on peut l'inclure mieux dans le theme de la leçon ? Ici activation par la pyridine.
- Définir l'activation de fonction.
- Distinction électrophilie de l'alcool ou carbone de l'alcool ?
- Lien nucléofugacité alcool/ électrophile carbone ? oui.

6 Retour

Attention : pas dire nucléofugacité de l'alcool (pas lui qui part) Bien de se concentrer sur les alcools. But de méca. décrire ce qui se passe au niveau macro. Pas écrire la proposition du meca. Attention pas parce que polarisable que bon groupe partant Pas écrire k_1 , k_2 Etc mais k_{Cl} , k_I ... Bilans ajustés.