

# **MC 2 Activations moléculaires en chimie (catalyse, photochimie, oxydo-réduction, ...)**

## **Titre : Acido-basicité en chimie organique**

### **Manipulation imposée : Extraction de la caféine du RedBull**

Présenté par R. Rullan et corrigé par T. Fogeron et L. Bonneviot

Si vous avez des questions n'hésitez pas à nous contacter.

#### **Plan proposé :**

##### **I) Acide de Lewis comme agent d'umpollung pour la formation de liaison C-C**

Synthèse et utilisation d'un organomagnésien

##### **II) Catalyse en milieu acide : utilisation de l'APTS**

Synthèse de l'acétate de benzyle

#### **Manipulation imposée**

#### **Remarques générales**

Le point essentiel qui a manqué dans ce montage est le lien avec le thème : l'activation qui devait être au centre du discours mais aussi des choix des manipulations. Il n'y a pas de problème à choisir des manipulations classiques qui peuvent servir dans plusieurs montages, mais il faut donner le sentiment qu'elles ont parfaitement leur place dans le thème défini par le titre. De même essayer de faire en sorte de pouvoir faire un lien entre ce que vous choisissez de montrer comme gestes expérimentaux et la partie du thème que vous cherchez à illustrer.

Une définition est essentielle dans ce montage :

L'activation : c'est l'exaltation d'une réactivité, il s'agit d'une notion essentiellement cinétique.

Bien distinguer les deux concepts importants dans ce montage chacun faisant intervenir deux notions : les notions de nucléophilie/électrophilie qui relèvent de la cinétique et d'acides/bases de Lewis de la thermodynamique. Notez que les deux concepts sont liés puisqu'on va utiliser par exemple des acides pour exalter l'électrophilie qui, nous insistons sur ce point, sont par nature fondamentalement différents.

Vous n'êtes pas obligés d'entamer vous-même cette discussion, mais il faut vous attendre à vous faire taquiner dessus par le jury. Il faut donc avoir les idées claires. Il est d'ailleurs probablement

mieux d'axer le plan sur activation acide/activation basique plutôt que sur activation par un acide de Lewis/ par un acide de Brønsted.

D'un point de vue expérimental, essayez de faire varier plus possible le type de geste à montrer au jury. Si vous êtes bloqués parce qu'il vous semble que vous avez que les mêmes types de traitements à présenter, agrémenter de caractérisations que vous commentez en présentant d'autres gestes. Dans le cadre des passages en conditions réelles, prenez le temps de faire un point devant chaque manipulation pour vous assurer que tout le matériel est présent, le jour « J » vous n'aurez pas vos collègues pour vous dépanner en verrerie et vous ne connaîtrez pas la salle pour trouver cela rapidement.

## Retour détaillé

### Introduction (3')

Il fallait ici bien définir l'activation en jeu puis expliquer pourquoi les acides et les bases sont intéressantes pour cela.

### I) Acide de Lewis comme agent d'umpollung pour la formation de liaison C-C d'adsorption (27')

Gestes manipulateurs : Lancement de la synthèse du magnésien avec prélèvement sous atmosphère inerte, extraction post addition sur énone et traitement acide

Commentaires : Pour nous cette manipulation n'a pas sa place dans ce montage :

- Du côté activation, c'est limite, vu que dans les conditions normales le carbone n'est pas nucléophile. Ça peut se défendre mais il faut être prêt à se battre avec un puriste de la définition.
- Dans tous les cas la réaction d'insertion du magnésium est une réaction réd-ox et pas acido-basique. Le magnésien est bien un acide de Lewis mais ce n'est pas central ici

Quelques questions posées : Nombreuses questions sur les réactions parasites et les précautions à prendre ou prises. / Justifier le choix de nombre d'équivalent. / Évolution du D.O. du carbone lors de la réaction.

**Transition** : Acide de Lewis -> Acide de Brønsted

### II) Catalyse en milieu acide : utilisation de l'APTS (31')

Gestes manipulateurs : CCM/Extraction/séchage/filtration

Commentaires : La manipulation est parfaitement adaptée mais la notion d'exaltation de l'électrophilie par protonation devait venir spontanément et dès le début.

Faire la comparaison de la synthèse avec et sans acide est une **très bonne idée, à garder absolument**.

L'interprétation de la RMN de l'alcool benzylique a posé problème, pensez à chercher des spectres sur internet en cas de doute.

Quelques questions posées : Principe de la CCM, différence électrophilie/acidité, interprétation des spectres IR et RMN.

## **Conclusion (1')**

### **Manipulation imposée : Extraction de la caféine du RedBull**

Gestes manipulatoires : Basification du milieu (+ discussion CPV)

Commentaires : La manipulation n'a pas permis de mettre en avant des gestes très différents notamment car la partie CPV ne pouvait pas être exploitée à fond (sans les paramètres de base manquant dans le protocole, ce n'est effectivement pas évident de les trouver dans le temps imparti).

Quelques modifications ont été apportées pour corriger des éléments douteux du protocole, c'est une très bonne initiative. Cependant il aurait fallu aller plus loin en prenant du NaOH pour s'assurer de la déprotonation de la caféine en choisissant la bonne concentration pour y arriver rapidement.

La discussion sur place de cette manipulation dans un programme était bien menée.

### **Autres manipulations possibles :**

#### **Activation acides :**

Synthèse de l'aspirine

[http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations\\_fiche.php?id\\_manipulation=313](http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations_fiche.php?id_manipulation=313)

Acylation de Friedel et Craft

[http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations\\_fiche.php?id\\_manipulation=394](http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations_fiche.php?id_manipulation=394)

Nitration du toluène

[http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations\\_fiche.php?id\\_manipulation=220](http://perso.ens-lyon.fr/martin.verot/listes/manipulations_fiche.php?id_manipulation=220)

#### **Activation basiques :**

Synthèse d'une coumarine (plusieurs activations basiques au cours de la réaction)

[Travaux pratiques de chimie : de l'expérience à l'interprétation : classes préparatoires PC et BCPST, CAPES, agrégation, IUT, BTS, licence](#) page 27

N'importe quelle synthèse de Williamson

Réaction de HWE (Série III TP) (c'est un peu limite en activation mais ça peut passer)