

MC 32 : Construction de squelettes hydrogénocarbonés en chimie organique

Plan et transition

I- Stabilisation de carbanion par l'utilisation d'hétéroéléments

Dupont-Durst p. 478 : HWE (manip 259)

Phase de manip : **Essorage, lavage + IR**

Note : $T_{\text{fus}} = 153^{\circ}\text{C}$

Tr : Ici, on forme un carbanion grâce à la stabilisation apportée par la présence du phosphore. Néanmoins, il est possible de faire un carbone nucléophile en polarisant une liaison avec un métal électropositif

II- Utilisation d'élément métallique pour faire une inversion de polarité

A) En tant que réactif

Grüber p. 379 : synthèse d'un organomagnésien et addition nucléophile (manip 334)

Phase de manip : **Traitement + indice de réfraction**

Note : Verser 2-3 mL de l'halogéno-alcane pour le lancement

$\chi(\text{Mg}) = 1,2$ et $\chi(\text{C}) = 2,5$ sur l'échelle de Pauling

Tr : L'utilisation d'espèce métallique en tant que réactif et donc en proportion stœchiométrique doit être substituée par l'utilisation de catalyseur métallique.

B) En tant que catalyseur

Synthesis 2010 n°20 p. 3461 : Homocouplage oxydant (manip 484)

Phase de manip : **lancement + CCM + T_{fus}**

Discours

Introduction :

- ◆ 2 objectifs en synthèse totale :
 - **Construction du squelette carboné**
 - **Aménagement fonctionnel**
- ◆ Création d'une liaison => réaction entre **électrophile et nucléophile**
- ◆ **Carbone électrophile** assez facile : **carbone en α d'un oxygène, d'un azote..**
Carbone nucléophile c'est plus dur
⇒ Il faut donc trouver des moyens de faire des carbones nucléophiles
- ◆ Nombreuses avancées dans la matière et nombreux Prix Nobel

Manip 1 :

- $\chi(P) = 2,1$ et $\chi(C) = 2,5$
- Hydrogène en α de P acide $pK_a = 7-14$ car stabilisé (non stabilisé : 20-23)
- Formation de **OPPh₃** qui **déplace l'équilibre**
- Recristallisation possible dans le méthylcyclohexane ou toluène/méthanol
- IR : disparition de la liaison C = O

Support : réaction et équivalent, spectres

Manip 2 :

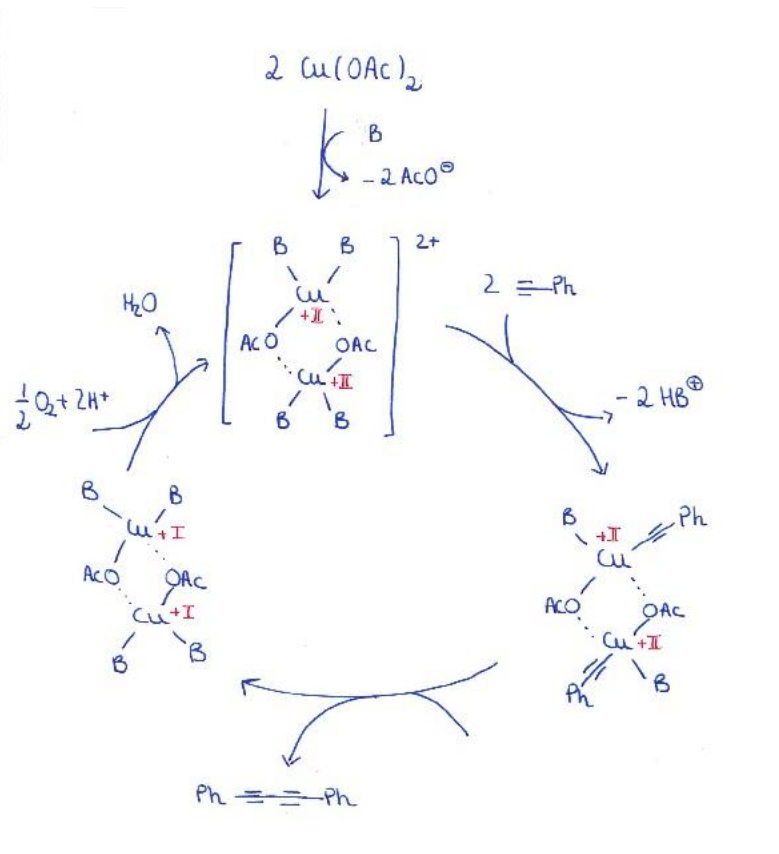
- Métaux plus électropositif que C => liaison **C-M polarisée** et C de charge partielle δ^-
- **Chimie organométallique**
- Exemple historique : **réactifs de Grignard** (ou organomagnésien), **PN en 1912**
- Conditions anhydre car RMgX très réactif
- Réactions parasites : Couplage de **Würtz** (avec RX), réaction A/B (avec H₂O)
- Addition nucléophile sur le carbonyle => **C est nucléophile**

Support : Équations de réaction avec équivalent, mécanisme

Manip 3:

- $pK_a(\text{phénylacétylène}) = 28,7$ et $pK_a(\text{pyrrolydine}) = 11$
- Changement facile de DO = > utilisé comme catalyseur
- **Alternative** : catalyse avec **Pd(0)/Cu(I)** mais plus coûteux
- **Conditions de réaction douces et métal peu coûteux**
- **Mécanisme inspiré de la réaction de Glaser**
- Nécessite une base organique car soluble dans le DCM
- Protocole initial : **3h** à temp ambiante => **91% de rendement**

Support : Réaction et équivalent, proposition de mécanisme



Conclusion : On a vu durant le montage 3 méthodes différentes afin de **former des liaisons C-C ou C=C**. L'**utilisation d'hétéroélément** permettent d'accéder plus facilement à des carbones nucléophiles, soit par **stabilisation d'un carbanion** en α soit par **polarisation de la liaison C-M**

Ouverture : On peut également passer par des **réactions concertées** telles que la réaction de **Diels-Alder** (PN en 1950) permettant la formation de cycle