

MC 35 : Utilisation d'hétéroéléments du bloc p en chimie organique

Plan et transition

I- Les hétéroéléments au service de l'allongement du squelette carboné

A) Activation électrophile d'une fonction

BUP 2010 n°925 p. 671 : Acylation de Friedel-Crafts (manip 394)

Phase de manip : **lancement de manip + indice de réfraction + CCM**

Note :

Tr : Ici, l'hétéroélément permet l'activation de la fonction sans changement de réactivité. Néanmoins, la variation d'électronégativité des éléments du bloc p permet d'obtenir une nouvelle réactivité

B) Umpolung au service de la formation de liaison C=C **

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

Phase de manip : **Filtration/essorage + T_{fus}**

Note : T_{fus} = 153°C

Tr : Grâce à la polarisation de la liaison C-P, le carbone porte un caractère nucléophile. On peut utiliser le même effet pour former des hydrures utilisés en réduction

II- Les hétéroéléments au service de l'aménagement fonctionnel chimiosélectif

Grüber p. 247 + JCE 1975 n°52 p. 668 : Réduction sélective du p-nitroacétophénone (manip 40)

Phase de manip : **lavage + IR**

Note :

Discours

Introduction :

- ◆ Le bloc p = ensemble **des colonnes de 13 à 17**. Orbitales atomiques de **valence** des éléments de type **np** (à [montrer sur le tableau](#))
- ◆ Def **hétéroélément** : **tout éléments qui n'est pas C ou H**
- ◆ En orga : principalement des **hydrocarbures**, composés de C et de H, mais **aussi groupes fonctionnels** tels que carbonyles ou amines
- ◆ Hétéroéléments utilisés durant la synthèse pour la construction du squelette car propriétés qui divergent de celles du carbone
- ◆ **Variabilités d'électronégativité mais aussi de valence** mises à profit lors de la synthèse pour l'allongement du squelette carboné comme pour l'interconversion de fonction
- ◆ Durant le montage : Al, P, B, Sn et Si utilisés (à [montrer sur le tableau](#))

Manip 1 :

- **Rôle de catalyseur** pour la formation de l'ion acylium
- **Complexation** sur le dérivé carbonylé
=> **utilisation de 1,1 éq** et on parle d'activateur
- Hydrolyse pour rompre le complexe => Al^{3+} dans le milieu

Support : Réaction avec Al mis en avant

Manip 2 :

- $\chi(\text{P}) = 2,1$ et $\chi(\text{C}) = 2,5$
- Hydrogène en α de P acide $\text{pK}_a = 7-14$ car stabilisé (non stabilisé : 20-23)
- Formation de **OPPh_3** qui **déplace l'équilibre**
- Recristallisation possible dans le méthylcyclohexane ou toluène/méthanol
- IR : disparition de la liaison $\text{C}=\text{O}$

Support : réaction et équivalent, spectres

Manip 3 :

- Deux fonctions potentiellement réduites : carbonyle et nitro
- **NaBH_4** réduit sélectivement la **cétone**
- **SnCl_2** réduit sélectivement le **nitro**
- Recristallisation avec filtration à chaud car **impuretés insolubles à chaud**
- C'est plutôt **SnCl_2 qui réagit**
- Réaction radicalaire, **contrôle cinétique** => réduction seulement du nitro
- Attention SnCl_4 est toxique
- $E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0,14\text{V}$; $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15\text{V}$
- IR pour distinguer les 2 fonctions :
Cétone à 1700 cm^{-1}
Nitro : deux bandes à 1510 et 1350 cm^{-1}

Support : Réaction et équivalents

Conclusion : Il est indispensable d'utiliser des hétéroéléments lors de la synthèse pour les propriétés apporter en terme de réactivité. On peut également utiliser d'autres éléments non présentés comme le **souffre pour la réaction d'oléfination de Julia** ou le **silicium pour la protection d'alcool**.

Ouverture : utilisation des **métaux en catalyse**