

MC 37 : Activation de fonctions en chimie organique

Plan et transition

I- Activation électrophile

A) Activation in-situ

BUP 925 p.671 : réaction de Friedel-Crafts (manip 394)

Phase de manip : **Lancement et CCM**

Tr : On peut faire l'activation d'une fonction en rajoutant dans le milieu un réactif afin de former in-situ un composé plus réactif. Mais il est possible également de synthétiser au préalable un composé présentant une fonction activée

B) Activation ex-situ **

Mesplède p. 127 + Daumarie Florilège p. 53 : Synthèse de l'aspirine (manip 313)

Phase de manip : **Essorage et T_{fus}**

Note : bien contrôler le pH avec un pH-mètre

Essayer en partant de l'acide

Tr : Dans les deux cas, nous avons seulement changé la réactivité de l'électrophile. Mais dans certains cas, il est possible aussi d'activer la nucléophilie d'un des réactifs

II- Activation nucléophile

Grüber p. 329 : Epoxydation du citral (manip 14)

Phase de manip : **Extraction et IR**

Note : A essayer sans la soude

Discours

Introduction :

- ◆ Réaction entre 2 composés via leur fonction chimique
- ◆ Le **groupe fonctionnel** est un atome ou un **groupe d'atomes** qui **possède des propriétés chimiques similaires chaque fois** qu'il se produit dans des composés différents. Il **définit les propriétés physiques et chimiques caractéristiques des familles de composés organiques**.
- ◆ 2 types de **réactivité** :
 - **Nucléophile** : réactif qui se lie à son partenaire de réaction (l'électrophile) en faisant **don d'électrons** de liaison
 - **Électrophile** : réactif qui se lie à son partenaire de réaction (le nucléophile) en **acceptant des électrons** de liaison de ce partenaire de réaction.
- ◆ Mais parfois, composés pas assez réactif
⇒ **Activation = exacerbation de la réactivité d'un composé**
- ◆ Activation de 2 types :
 - **In-situ** : le réactif activé est **formé dans le milieu réactionnel**
 - **Ex-situ** : le réactif activé est **synthétisé et isolé avant** d'être mis à réagir

Manip 1 :

- Agent activant : **acide de Lewis** AlCl_3
- Rôle de catalyseur pour la formation de l'ion acylium
Ion acylium => carbone plus électrophile
- Complexation sur le dérivé carbonyle
= > utilisation de 1,1 éq

Support : Réaction et équivalents, mécanisme

Manip 2 :

- Substance active de nombreux médicaments antalgique, anti-inflammatoires ou antipyrétique
- **Consommation annuelle de 40 000 t** => production à très grande échelle
- **Acide salicylique** présent naturellement **dans la saule**
- Réaction d'estérification (équilibrée)
- Réaction sous contrôle frontalier :
 $E_{\text{BV}}(\text{anhydride}) = 0,28572 \text{ eV} < E_{\text{BV}}(\text{acide}) = 0,974712 \text{ eV}$
- Activation électrophile **in-situ** : **acide catalyseur**

Support : Réactions, équivalents et mécanisme, BV

Manip 3 :

- Réaction sous **contrôle frontalier** :
 $E_{OH}(HOO^-) = -0,81 \text{ eV} > E_{OH}(HOOH) = -12,352071 \text{ eV}$
OH de l'hydroperoxyde et BV du citral
- Preuve de la chimiosélectivité : IR
Réactif : liaison **C=O** **affaiblie** (σ plus faible)
Produit : liaison **C=O** d'un **aldéhyde**
- Avec **m-CPBA** : **époxydation** de la liaison la plus riche en e- => **l'autre liaison**

Support : Réaction, équivalents, mécanisme et diagramme d'orbitales

Conclusion : On a vu qu'il existait **plusieurs méthodes d'activation**, les activations **in-situ et ex-situ**. Celles-ci peuvent être faite sur des électrophiles comme sur des nucléophiles. Les **activations électrophiles** sont cependant **faites majoritairement**.

Ouverture : Il est également possible de **créer une réactivité** là où il n'y en avait pas grâce notamment aux métaux, exemple des **réactions pallado-catalysées**.