

MC 1 - Synthèses en chimie moléculaire incluant les manipulations sous gaz inerte (aménagement fonctionnel, construction de squelettes hydrogénocarbonés, ...)

# Table des matières

|          |                                                                                                            |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Utilisation des hétéroatomes du bloc p</b>                                                              | <b>4</b>  |
| 1.1      | Les hétéroéléments dans la construction des squelettes carbonés . . . . .                                  | 4         |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 4         |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 4         |
| 1.2      | Aménagement fonctionnel et la réduction du composé d'intérêt . . . . .                                     | 5         |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 5         |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 5         |
| <b>2</b> | <b>Utilisation du fond chiral en chimie organique</b>                                                      | <b>6</b>  |
| 2.1      | Induction chirale . . . . .                                                                                | 6         |
| 2.2      | Dédoublment racémique . . . . .                                                                            | 6         |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 6         |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 6         |
| <b>3</b> | <b>Réactions radicalaires en chimie organique</b>                                                          | <b>8</b>  |
| 3.1      | Formation de radicaux libre par activation thermique pour initier une réaction de polymérisation . . . . . | 8         |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 8         |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 8         |
| 3.2      | Formation de radicaux par réaction rédox pour initier une réaction de dimérisation . . .                   | 10        |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 10        |
| 2        | Autour de la réaction . . . . .                                                                            | 10        |
| <b>4</b> | <b>Catalyse par des espèces métalliques</b>                                                                | <b>11</b> |
| 4.1      | Catalyse en chimie organique par des métaux . . . . .                                                      | 11        |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 11        |
| 2        | Autour de la réaction . . . . .                                                                            | 11        |
| 4.2      | Efficacité d'un catalyseur métallique : le cobalt . . . . .                                                | 12        |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 12        |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 12        |
| <b>5</b> | <b>Réactions d'oxydoréduction en chimie organique</b>                                                      | <b>13</b> |
| 5.1      | Aménagement de fonction par réactions d'oxydoréduction . . . . .                                           | 13        |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 13        |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 13        |
| 5.2      | Contrôle de la sélectivité des réactions d'oxydoréduction . . . . .                                        | 15        |
| 1        | Protocole . . . . .                                                                                        | 15        |
| 2        | Autour de la manipulation . . . . .                                                                        | 15        |

|           |                                                                                                 |           |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6</b>  | <b>Allongement du squelette carboné</b>                                                         | <b>16</b> |
| 6.1       | Allongement du squelette carboné par addition nucléophile . . . . .                             | 16        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 16        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 16        |
| 6.2       | Par couplage catalysé . . . . .                                                                 | 17        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 17        |
| 2         | Autour de la réaction . . . . .                                                                 | 17        |
| <b>7</b>  | <b>Utilisation des hétéroatomes du bloc p</b>                                                   | <b>19</b> |
| 7.1       | Utilisation d'un hétéroatome dans la construction de la chaîne carbonée . . . . .               | 19        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 19        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 19        |
| 7.2       | Utilisation d'un hétéroatome pour l'aménagement fonctionnel . . . . .                           | 21        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 21        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 21        |
| <b>8</b>  | <b>Réactions de substitution nucléophile</b>                                                    | <b>22</b> |
| 8.1       | Sur des carbones aliphatiques . . . . .                                                         | 22        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 22        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 22        |
| 8.2       | Sur des cycles aromatiques . . . . .                                                            | 22        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 22        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 22        |
| <b>9</b>  | <b>Eliminations en chimie organique</b>                                                         | <b>23</b> |
| 9.1       | Etude de deux mécanismes limites d'élimination : influence des conditions opératoires . . . . . | 23        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 23        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 23        |
| 9.2       | Vers une élimination en milieux basique . . . . .                                               | 23        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 23        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 24        |
| 9.3       | Vérification de la règle de Saytzev . . . . .                                                   | 24        |
| <b>10</b> | <b>Contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique</b>                                           | <b>25</b> |
| 10.1      | Réaction sous contrôle cinétique . . . . .                                                      | 25        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 25        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 25        |
| 10.2      | Compétition entre le produit thermodynamique et le produit cinétique . . . . .                  | 25        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 26        |
| 2         | Autour des manipulations . . . . .                                                              | 26        |
| <b>11</b> | <b>Protection de fonction</b>                                                                   | <b>27</b> |
| 11.1      | Stratégie de protection des alcools . . . . .                                                   | 27        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 27        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 27        |
| 11.2      | Protection par des alcools de dérivés carbonyles . . . . .                                      | 27        |
| 1         | Protocole . . . . .                                                                             | 27        |
| 2         | Autour de la manipulation . . . . .                                                             | 27        |
| 11.3      | Protection par d'autres éléments du bloc p . . . . .                                            | 28        |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>12 Polymères organiques et inorganiques</b>                         | <b>29</b> |
| 12.1 Vers les polymères organiques . . . . .                           | 29        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 29        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 29        |
| 12.2 Introduction aux polymères inorganiques . . . . .                 | 29        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 29        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 30        |
| <b>13 Réactions péricycliques</b>                                      | <b>31</b> |
| 13.1 Réaction de cycloaddition . . . . .                               | 31        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 31        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 31        |
| 13.2 Transposition sigmatropique : réaction [3 + 3] . . . . .          | 31        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 31        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 31        |
| <b>14 Aménagement fonctionnel</b>                                      | <b>32</b> |
| 14.1 Oxydation d'une fonction alcool - synthèse d'une cétone . . . . . | 32        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 32        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 32        |
| 14.2 Réduction d'une fonction cétone - synthèse d'un alcool . . . . .  | 32        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 33        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 33        |
| 14.3 Influence du réactif sur l'aménagement fonctionnel . . . . .      | 33        |
| 1 Protocole . . . . .                                                  | 33        |
| 2 Autour de la manipulation . . . . .                                  | 33        |

# Chapitre 1

## Utilisation des hétéroatomes du bloc p

### 1.1 Les hétéroéléments dans la construction des squelettes carbonés

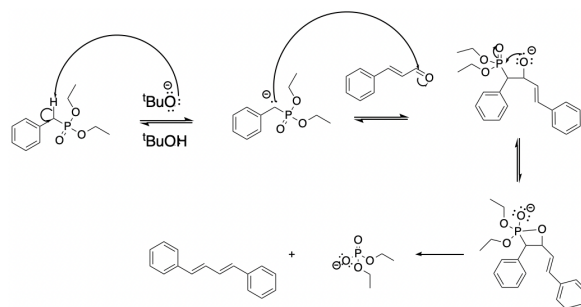
Réaction de HORNER-WADSWORTH-EMMONS (Blanchard p.375, polycopié de TP)

| **Remarque** – Gestes manipulateurs : Filtration, lavage, CCM, IR, point de fusion

#### 1 Protocole

Voir série TP1 ou p.375 du Blanchard

#### 2 Autour de la manipulation



**Figure 1.1** – Réaction de HWE

Petit point vocabulaire, on part d'un phosphite, on obtient un phosphonate (avec la réaction d'Arbuzov) que l'on transforme en ylure de phosphore (avec la base). On ajoute ensuite l'alpha énone et on obtient le produit. L'intermédiaire ouvert est la bétaine. Point intéressant à observer ici, stéréosélectivité.

## 1.2 Aménagement fonctionnel et la réduction du composé d'intérêt

Réduction du camphre par  $\text{NaBH}_4$  (Drouin manip. 17, TP1)

**Remarque** – Gestes manipulatoires : Lancement de la réaction, extraction liquide-liquide, lavage, CPV, CCM, IR, RMN

### 1 Protocole

Voir série de TP1 ou Drouin p.101.

### 2 Autour de la manipulation

Le bilan de la réaction total est celui présenté Figure ?? : Ici, bien articuler le discours, sur la

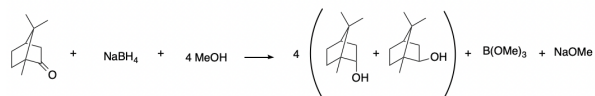


Figure 1.2 – Bilan de la réaction

réduction, sélectivité de celle-ci. Pour le mécanisme, mécanisme à 6 centres.

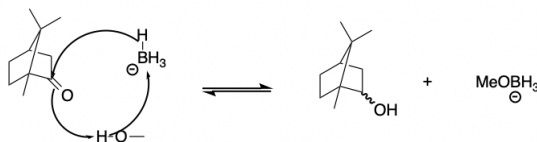


Figure 1.3 – Caption

On ne peut pas remplacer le méthanol par de l'éthanol, c'est beaucoup plus lent. C'est le solvant qui permet le mécanisme à 6 centres.

D'un point de vue mécanistique on a une approche qui est favorisée car on cherche à attaquer selon l'angle de Burgi-Dunitz ( $\approx 107^\circ$ ). A cause de l'encombrement stérique des méthyles, on a ici une approche endo favorisée et donc un produit exo. On réagit entre la BV de la cétone  $\pi^*\text{CO}$  et la HO de l'hydrure (1s).

On peut avoir plusieurs cycles, en effet  $\text{BH}_3(\text{OMe})^-$  est encore réactif. Par hyperconjugaison il y a peuplement de l'antiliante ce qui déstabilise la structure. Après il y a trop de contraintes stériques.

On travaille à basse température pour éviter que ce ne soit trop violent et pour éviter l'hydrolyse du  $\text{NaBH}_4$ .

## Chapitre 2

# Utilisation du fond chiral en chimie organique

### 2.1 Induction chirale

Corey, Bakshi, Shibata(Drouin manip. 98)

**Remarque** – Gestes manipulateurs : Prélèvement sous atmosphère inerte, lancement, CCM, polarimétrie, IR, indice de réfraction

Demande quelques modifications. Ne marche pas mais peut être intéressante. A garder sous le coude. Voir sur le site de Marie.

### 2.2 Dédoublément racémique

Synthèse et dédoublément racémique d'un complexe  $\text{Ni(phen)}_3^{2+}$  (Girard p.118, Marie)

**Remarque** – Gestes manipulateurs : Polarimétrie, Essorage, Ajout de solution, Préparation de solution : dissolution, lavages

## 1 Protocole

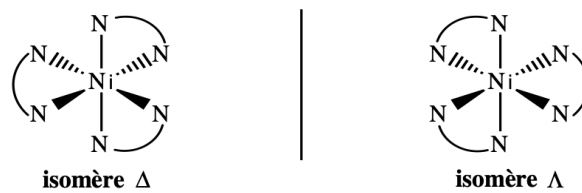
Girard p.118, Marie, <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2002-janv-249-Hoff-p.25.pdf>

## 2 Autour de la manipulation

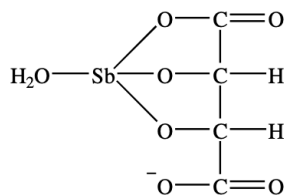
Attention, bien savoir parler de fac/mer et ( $\Lambda$ / $\Gamma$ ) des isomères du complexe présenté dans la Figure 2.1

On utilise l'agent dédoublant tartrate présenté dans la Figure 2.2

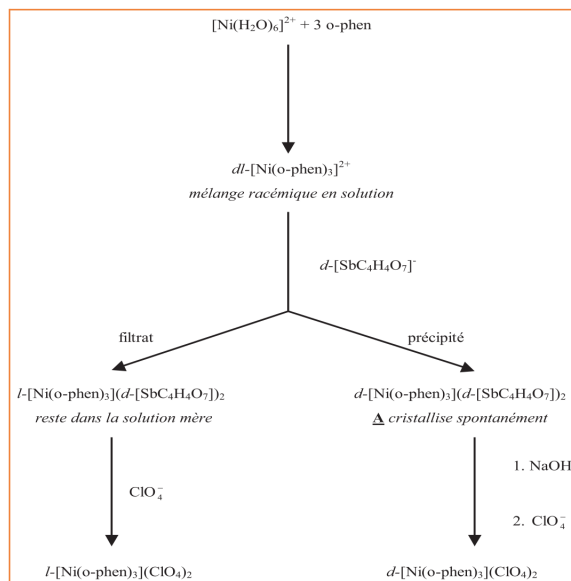
Le schéma global de la séparation est celui présenté dans la Figure 2.3. On s'appuie sur des processus de séparation physique. En effet, on sépare les sels diastéréoisomères  $(+)[A]-(+)[B]$  et  $(-)[A]-(+)[B]$ . Pratiquement, le choix de l'agent résolvant est dicté par une différence de solubilité suffisante entre les diastéréoisomères ainsi que par la nécessité de l'élimination complète de l'agent résolvant à la fin de la résolution.



**Figure 2.1** – Complexe de Cobalt



**Figure 2.2** – Tartrate avec de l'antimoine, d-tartroantimoniate de potassium



**Figure 2.3** – Plan de l'expérience



## Chapitre 3

# Réactions radicalaires en chimie organique

### 3.1 Formation de radicaux libre par activation thermique pour initier une réaction de polymérisation

**Polymérisation radicalaire en émulsion du styrène** (JFLM 2 p.112 (émulsion))(Drouin manip.41 p190 (si pas en émulsion))

**Remarque** — Gestes manipulateurs : Lavage/séchage du styrène, filtration, lavage, essorage, CCM, IR, Observation microscope

La détermination de la masse molaire peut être faite avec un viscosimètre. Technique présentée dans le Drouin p.79.

#### 1 Protocole

Drouin p.190 ou photocopié de TP de Bruno.

#### 2 Autour de la manipulation

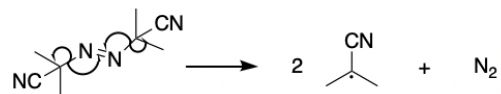
Attention, le styrène commercial contient un stabilisant qui est l'hydroquinone pour éviter la polymérisation spontanée. Le premier lavage permet de l'enlever sans quoi la réaction radicalaire ne peut pas se faire. Montrer ou dire selon le titre du montage.

L'avantage de faire la méthode avec les micelles est de pouvoir mieux contrôler la taille des polymères en ajoutant plus ou moins de SDS. Il peut être intéressant de montrer les deux pour comparer les résultats. On utilise l'AIBN comme initiateur. Le mécanisme est représenté ci-dessous (Figure 3.1 :

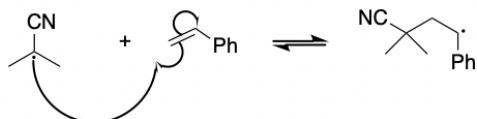
Attention, ce mécanisme peut entraîner la formation d'isomères. Néanmoins ils sont minoritaires car le radical est moins stable (pas de conjugaison).

La réactivité des radicaux est expliquée par la SOMO. Tous les radicaux ne sont pas très réactifs. En effet, certains composés aromatiques peuvent être stable (TEMPO), ce qui rajoute un aspect de contrôle.

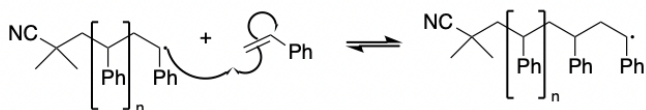
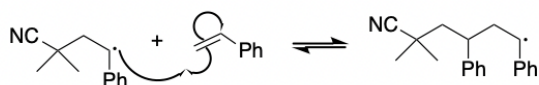
### Initiation



### Transfert

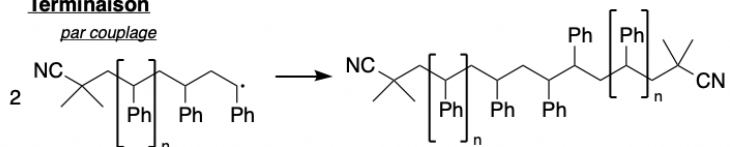


### Propagation



### Terminaison

*par couplage*



*par dismutation*

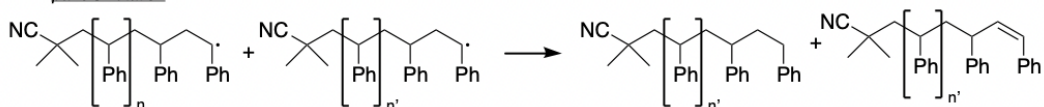


Figure 3.1 – Mécanisme Styrene

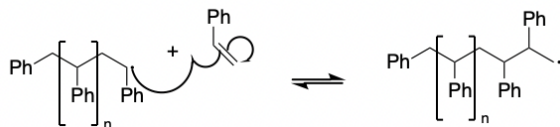


Figure 3.2 – Isomère du styrène

## 3.2 Formation de radicaux par réaction rédox pour initier une réaction de dimérisation

Couplage radicalaire de la vanilline par couplage enzymatique (Gruber p.370)

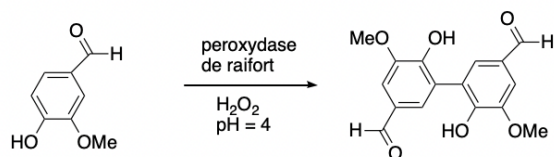
| **Remarque** – Gestes manipulateurs : Lavage, Essorage, RMN, lancement

### 1 Protocole

Gruber p.370

### 2 Autour de la réaction

Voir montage Lise. La réaction en elle-même : Attention, l'eau oxygénée ne fait jamais de radicaux



**Figure 3.3** – Equation de réaction de la Peroxydase du Raifort

tout seul. Une enzyme permet le contrôle de la réaction radicalaire et évite normalement d'avoir des ROS.

## Chapitre 4

# Catalyse par des espèces métalliques

### 4.1 Catalyse en chimie organique par des métaux

Couplage de Suzuki (Gruber p.392 + TP Thibault et Margaux)

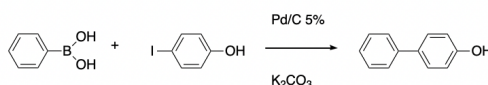
**Remarque** – Gestes manipulateurs : CCM, Essorage, Point de fusion, Filtration, IR, RMN, recristallisation

#### 1 Protocole

Gruber p.392 + TP Thibault et Margaux

#### 2 Autour de la réaction

Attention, il est intéressant de montrer qu'on re-utilise le catalyseur, pour un second cycle. L'équation bilan de la réaction est :



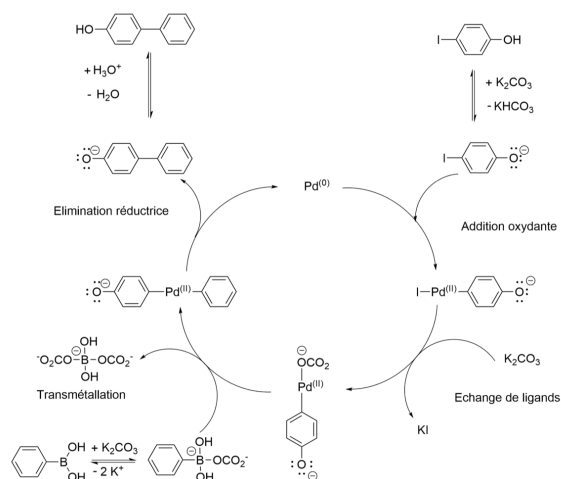
**Figure 4.1** – Reaction de Suzuki

Le tableau des réactifs est présenté à la Figure 6.3

| Réactifs                   | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | éq    | d | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité                                       |
|----------------------------|--------------------------|-------|---|---------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| Acide phénylboronique      | 121,93                   | 1,1   | - | 216                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 304+340 305+351+338 |
| 4-iodophénol               | 220,01                   | 1,0   | - | 92                  | -                    | H 302 312 314<br>P 280 305+351+338 310         |
| Carbonate de potassium     | 138,21                   | 3,1   | - | 891                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 305+351+338         |
| Palladium sur charbon à 5% | -                        | 0,003 | - | -                   | -                    | -                                              |

**Figure 4.2** – Tableau équivalent Suzuki

Point protocole, le produit est soluble dans l'éthanol mais pas dans l'eau. C'est sur quoi on joue à la dernière étape pour récupérer le solide. On ajoute de l'eau dans de l'éthanol donc on diminue la solubilité de celui-ci. Avant c'est soluble dans l'eau parce qu'on est en milieu basique (pKa du carbonate de potassium environ 10 et celui de l'alcool 9) du coup on a l'alcoolate et donc il y a possibilité de réaliser des liaisons ioniques ce qui augmente la solubilité dans l'eau.



**Figure 4.3** – Cycle catalytique de Suzuki : source [http://perso.ens-lyon.fr/marie.lucas1/fichiers/manip73\\_protocole.pdf](http://perso.ens-lyon.fr/marie.lucas1/fichiers/manip73_protocole.pdf)

## 4.2 Efficacité d'un catalyseur métallique : le cobalt

Oxydation du sel de Seignette (Artero p.135)

| **Remarque** – Gestes manipulateurs : Mise en place du système, suivi du volume, UV

### 1 Protocole

Artero p.135

### 2 Autour de la manipulation

Voir Fiche

## Chapitre 5

# Réactions d'oxydoréduction en chimie organique

### 5.1 Aménagement de fonction par réactions d'oxydoréduction

Oxydation du menthol avec l'acide hypochloreux (Porteu-de-Bucher p.320 + TP Vincent)

**Remarque** – Gestes manipulateurs : Titrage indirect, CCM, Extraction liquide-liquide, RMN, IR, Température de fusion

#### 1 Protocole

Voir TP Vincent

#### 2 Autour de la manipulation

Tableau des réactifs :

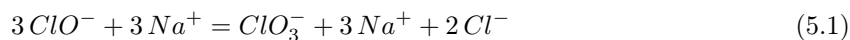
| Composés              | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | d    | m <sub>int</sub> (n <sub>int</sub> ) | T <sub>fus</sub> | T <sub>eb</sub> | Remarques |
|-----------------------|--------------------------|------|--------------------------------------|------------------|-----------------|-----------|
| HClO                  | 74.44                    | 1.05 | (3.9 g) (20 mL environ)32.0 mmol     | -24.5            | 111             |           |
| acide éthanoïque      | 60.05                    |      |                                      | 16               | 118             |           |
| thiosulfate de sodium | 158.11                   |      |                                      | 48               |                 |           |
| (-)-menthol           | 156.27                   | 0.77 | 25.0 mmol                            | 41-43            | 212             |           |
| cyclohexane           | 84.16                    |      |                                      | 6.5              | 81              |           |
| menthone              | 154.27                   |      |                                      |                  |                 |           |

Tableau 5.1 – Tableau des réactifs

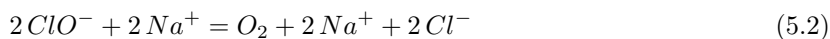
On réalise le titrage de l'eau de javel préalablement à la réaction pour connaître la quantité à mettre.

## Titration de l'eau de javel

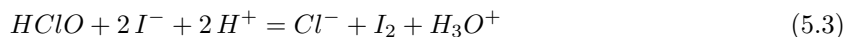
On doit titrer l'eau de javel parce qu'elle se décompose :



Ou encore :



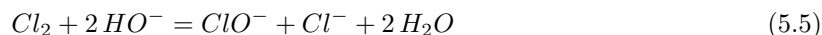
L'équation support de titrage indirect est :



et ensuite :



On met de l'empois d'amidon pour l'indicateur de fin de titrage. On peut utiliser du sulfite de sodium. On forme l'eau de javel avec le procédé chlore-soude.



On a ensuite besoin de quelques définitions.

**Définition – degré chlorométrique (°Chl) :** donne le pouvoir oxydant d'un litre d'eau de Javel, à 20°C, exprimé en litres de dichlore gazeux sous 1 bar et à 0°C. Il correspond au dichlore gazeux utilisé pour fabriquer l'eau de Javel. Cette définition était utilisée essentiellement dans les pays francophones.

**Définition – % de chlore actif :** au niveau européen, a été retenue cette définition, anglo-saxonne, du titre d'une eau de Javel. Il rend compte de la quantité totale de dichlore utilisé lors de la fabrication de l'eau de Javel. Toutefois, le % de chlore actif, pour une même qualité d'eau de Javel, dépend de la masse volumique de l'eau de Javel qui elle-même varie avec le mode de préparation de l'eau de Javel. En effet, l'eau de Javel préparée par dilution d'eau de Javel à 24 – 26 % de chlore actif est moins dense (une partie des ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> a été retirée) qu'une eau de Javel préparée directement

**Définition – % chlore actif :** désigne le chlore de l'hypochlorite, de nombre d'oxydation +I, qui est effectivement actif, mais aussi le chlore, de nombre d'oxydation -I, inactif comme oxydant, présent sous forme d'ions Cl<sup>-</sup>. L'expression chlore actif est donc, malgré son utilisation généralisée en Europe, impropre.

Pour passer de l'un à l'autre :

$$\% \text{Chlore actif} = 0,3165(\text{Chl}/d) \quad (5.6)$$

Pour plus d'information sur l'eau de javel aller sur le site de l'élémentarium.

## Autour de l'oxydation

L'équation bilan de la réaction est celui présenté dans la Figure 5.1 :

On peut également détailler le mécanisme réactionnel (Figure 5.2).

On utilise l'acide acétique pour pouvoir mettre en contact les différents composés i.e pour solubiliser les deux. Pour les CCM on doit réaliser des microextractions. On peut utiliser du papier iodo-amidoné pour voir s'il reste ou non de l'eau de javel.

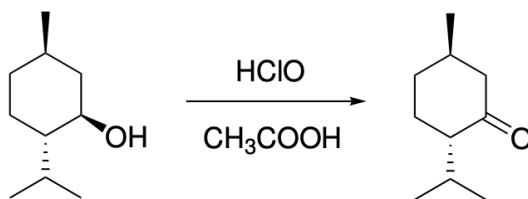


Figure 5.1 – Oxydation du menthol

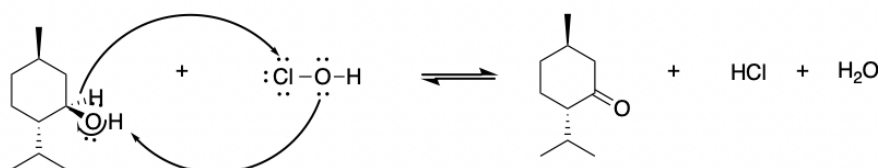


Figure 5.2 – Mécanisme d'oxydation du menthol

## 5.2 Contrôle de la sélectivité des réactions d'oxydoréduction

Réduction sélective de la 4-nitroacétophénone (Gruber p.247 + JCE 1975 vol.52 p.668)

**Remarque** – Gests manipulateurs : CCM/microextraction, Essorage + Lavage, Filtration sur célite, IR, RMN, indice de réfraction, extraction liquide-liquide, Température de fusion

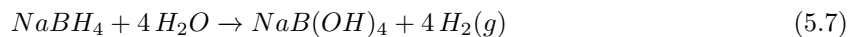
Il y a deux manip à faire ici pour pouvoir comparer les deux. Soit on réduit la cétone soit on réduit le groupement nitro.

### 1 Protocole

Voir (Gruber p.247 + JCE 1975 vol.52 p.668) + MC1 (moi)

### 2 Autour de la manipulation

L'indice de réfraction pour le para-nitrophénylméthylcarbinol est tabulé à 1.5621. On se place en excès de réducteur pour être sûr de tout réduire. L'utilisation du  $\text{NaBH}_4$  permet de parler de chimiosélectivité. En effet il est moins réducteur que le  $\text{LiAlH}_4$  par exemple et il ne réduit pas le groupe nitro (qui serait réduit par sinon). Lorsqu'on ajoute l'eau dans le milieu, la réaction se produisant est :



Cette étape peut être violente donc prévoir un bain de glace.

Attention avec  $\text{NaBH}_4$  il y a une émulsion importante lors de l'extraction liquide-liquide.



## Chapitre 6

# Allongement du squelette carboné

### 6.1 Allongement du squelette carboné par addition nucléophile

Organomagnésien (TP série 3 + Gruber p.419)

**Remarque** – Gestes manipulatoires : Dosage de l'organomagnésien, montage et prélèvement sous atmosphère inerte, CCM, extraction/lavage, IR, RMN

Trois manipulations sont possibles ici : formation de l'organomagnésien, titrage de l'organomagnésien (Fuxa p.49) et enfin réaction de l'organomagnésien. D'où l'intérêt de cette manipulation.

#### 1 Protocole

Voir TP série 3 + Gruber p.419

#### 2 Autour de la manipulation

Un élément particulièrement important est le broyage de du magnésium qui permet d'enlever la couche d'oxyde à la surface. Il faut qu'il soit bien brillant donc le broyer énergiquement pendant au moins 5 minutes.

##### Titration de l'organomagnésien

C'est la partie la plus "difficile" conceptuellement. En effet, ce titrage s'effectue en deux parties. On ajoute une première fois une petite quantité d'organomagnésien pour enlever toute l'eau du ballon. Et ensuite on titre réellement. D'abord l'équation de réaction : Détaillons le protocole :



**Figure 6.1** – Titrage de l'organomagnésien

— Dans un ballon tricol de 50 mL muni d'un barreau aimanté, maintenu sous atmosphère de diazote, et surmonté d'une burette graduée de 25 mL contenant une solution à 0,1 M d'alcool

benzylique dans le toluène anhydre, introduire 10 mL d'éther diéthylique anhydre et une pointe de spatule de 2,2'-bisquinoléine

- **Le problème étant qu'il peut y avoir de l'eau dans l'éther qui pourrait réagir avec l'organomagnésien et fausser le titrage**
- Ajouter quelques gouttes de la solution à titrer jusqu'à persistance de la coloration rose.
- **Quand on atteint persistance de la coloration rose, cela signifie que toute l'eau à l'intérieur du ballon a été consommée et qu'il ne reste plus que du magnésien d'où l'apparition de la couleur (complexe avec l'indicateur)**
- Additionner goutte-à-goutte la solution d'alcool benzylique jusqu'à décoloration. Noter le volume ajouté V0.
- **On détruit le magnésien restant dans le ballon pour partir de 0.**
- Introduire à l'aide d'une seringue 1,0 mL de la solution à titrer et ajouter la solution d'alcool benzylique jusqu'à une nouvelle décoloration. Noter le volume total ajouté V1.

La concentration est alors déterminée avec  $(V_1 - V_0) \times 0.1$  (0.1 étant la concentration de l'alcool benzylique).

## 6.2 Par couplage catalysé

Réaction de Suzuki(Gruber p.392 + TP Thibault et Margaux)

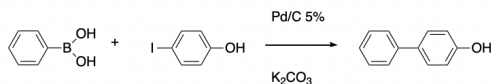
**Remarque** – Gestes manipulateurs : CCM, Essorage, Point de fusion, Filtration, IR, RMN, recristallisation

### 1 Protocole

Gruber p.392 + TP Thibault et Margaux

### 2 Autour de la réaction

Attention, il est intéressant de montrer qu'on re-utilise le catalyseur, pour un second cycle. L'équation bilan de la réaction est :



**Figure 6.2** – Reaction de Suzuki

Le tableau des réactifs est présenté à la Figure 6.3

| Réactifs                   | M (g.mol <sup>-1</sup> ) | éq    | d | T <sub>f</sub> (°C) | T <sub>eb</sub> (°C) | Sécurité                                       |
|----------------------------|--------------------------|-------|---|---------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| Acide phénylboronique      | 121,93                   | 1,1   | - | 216                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 304+340 305+351+338 |
| 4-Iodophénol               | 220,01                   | 1,0   | - | 92                  | -                    | H 302 312 314<br>P 280 305+351+338 310         |
| Carbonate de potassium     | 138,21                   | 3,1   | - | 891                 | -                    | H 315 319 335<br>P 302+352 305+351+338         |
| Palladium sur charbon à 5% | -                        | 0,003 | - | -                   | -                    | -                                              |

**Figure 6.3** – Tableau équivalent Suzuki

**Remarque** – Un autre plan qui peut se tenir peut être 1-Formation de liaison C-C (Suzuki) et 2-Formation de liaison C=C (Wittig).

# Chapitre 7

## Utilisation des hétéroatomes du bloc p

On fait le choix dans ce plan d'utiliser des éléments qui sont dans une même colonne pour avoir un fil rouge.

### 7.1 Utilisation d'un hétéroatome dans la construction de la chaîne carbonée

**Acylation de Friedel-Craft**(Drouin manip. 55 et 92, TP1)

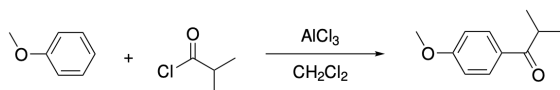
| **Remarque** – Gestes manipulateurs : Extraction liquide-liquide, CCM, IR, Indice de réfraction

#### 1 Protocole

Voir TP1 et Drouin manip. 55 et 92

#### 2 Autour de la manipulation

Le bilan de la réaction est montré en Figure 7.1 :



**Figure 7.1** – Bilan Friedel-Craft

Le tableau d'avancement est :

Cette manipulation n'est pas difficile d'un point de vue expérimental, il faut donc s'atteler à bien manipuler et absolument bien maîtriser tous les gestes. Ce qui est important c'est l'écriture des intermédiaires de Wheland et de l'état de transition (Figure 7.2). On discute de la stabilité de ceux-ci avec le groupement substituant.

Pendant la manipulation, on va avoir des couleurs qui vont apparaître. Cela va être dû à des effets push-pull qui diminuent l'écart HO-BV ce qui fait que la différence d'énergie est plus basse donc c'est dans le visible. C'est un effet de transfert de charge.

Pour la AlCl<sub>3</sub> on ne parle pas de catalyseur car il n'est pas régénéré, et la quantité n'est pas catalytique.

Le mécanisme est présenté dans la Figure 7.3.

| Composé                         | M(g.mol <sup>-1</sup> ) | d     | m <sub>int</sub>    | T <sub>fus</sub> | T <sub>eb</sub> | Remarque |
|---------------------------------|-------------------------|-------|---------------------|------------------|-----------------|----------|
| anisole                         | 108.14                  | 0.995 | 1.63 g(15.0 mmol)   | -37              | 154             |          |
| AlCl <sub>3</sub>               | 133.34                  | 2.44  | 2.20 g (16.5 mmol)  | 195              |                 |          |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 84.93                   | 1.325 |                     | -97              | 39-40           |          |
| chlorure d'isobutyryle          | 106.55                  | 1.017 | 1.90 mL (18.1 mmol) | -90              | 92-93           |          |
| produit                         | 176.69                  |       |                     |                  |                 |          |

Tableau 7.1 – Tableau des équivalents

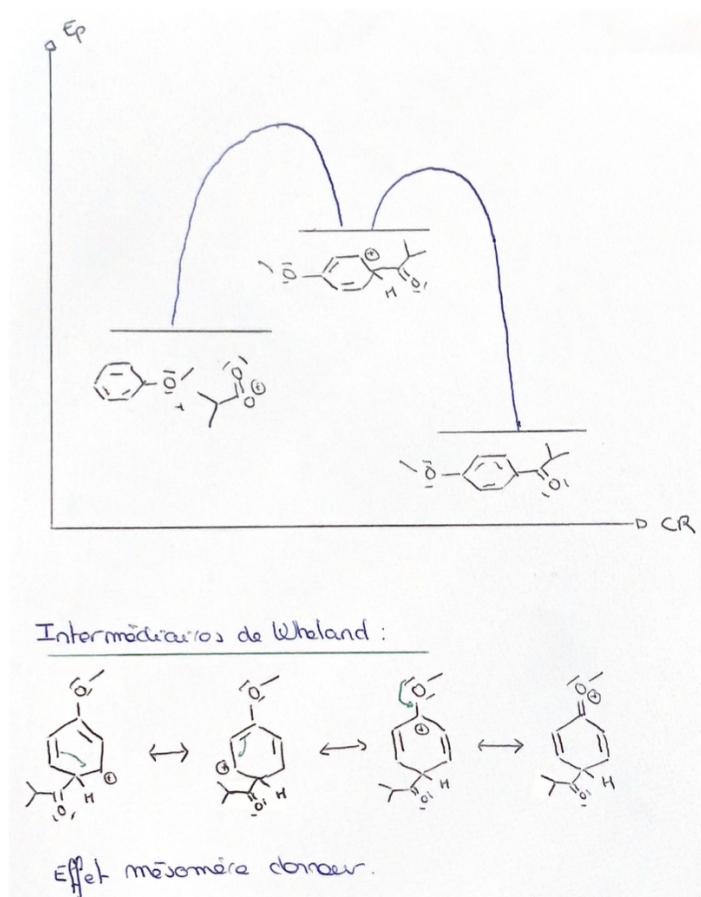


Figure 7.2 – Intermédiaires de Wheland et chemin réactionnel

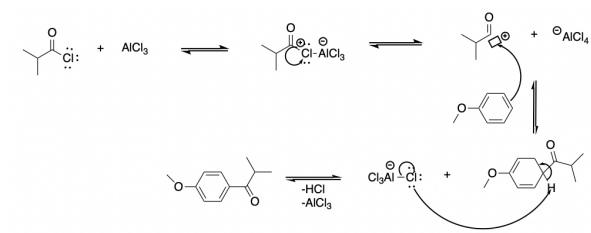


Figure 7.3 – Mécanisme de Friedel Craft

## 7.2 Utilisation d'un hétéroatome pour l'aménagement fonctionnel

Réduction du Camphre par  $\text{NaBH}_4$  (Drouin manip. 17, TP1)

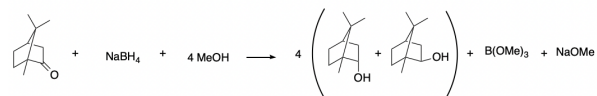
**Remarque** – Gestes manipulatoires : Lancement de la réaction, extraction liquide-liquide, lavage, CPV, CCM, IR, RMN

### 1 Protocole

Voir série de TP1 ou Drouin p.101.

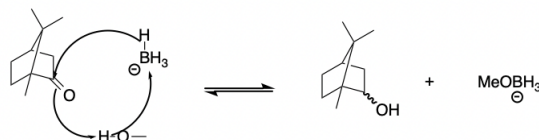
### 2 Autour de la manipulation

Le bilan de la réaction total est celui présenté Figure ?? : Ici, bien articuler le discours, sur la



**Figure 7.4** – Bilan de la réaction

réduction, sélectivité de celle-ci. Pour le mécanisme, mécanisme à 6 centres.



**Figure 7.5** – Caption

On ne peut pas remplacer le méthanol par de l'éthanol, c'est beaucoup plus lent. C'est le solvant qui permet le mécanisme à 6 centres.

D'un point de vue mécanistique on a une approche qui est favorisée car on cherche à attaquer selon l'angle de Burgi-Dunitz ( $\approx 107^\circ$ ). A cause de l'encombrement stérique des méthyles, on a ici une approche endo favorisée et donc un produit exo. On réagit entre la BV de la cétone  $\pi^*\text{CO}$  et la HO de l'hydrure (1s).

On peut avoir plusieurs cycles, en effet  $\text{BH}_3(\text{OMe})^-$  est encore réactif. Par hyperconjugaison il y a peuplement de l'antiliante ce qui déstabilise la structure. Après il y a trop de contraintes stériques.

On travaille à basse température pour éviter que ce ne soit trop violent et pour éviter l'hydrolyse du  $\text{NaBH}_4$ .

Pour ce montage on pourrait également utiliser la HWE qui rentrerait très bien mais

## Chapitre 8

# Réactions de substitution nucléophile

### 8.1 Sur des carbones aliphatiques

**Etherification avec zéolithe** (Gruber p.365)

Gestes manipulateurs : filtratio, lavages, CCM, Température de fusion, IR, RMN.

#### 1 Protocole

Gruber p.365

#### 2 Autour de la manipulation

Gruber p.365

### 8.2 Sur des cycles aromatiques

**Substitution nucléophile aromatique** (Gruber p.305)

Gestes manipulateurs : Colonne de silice, CCM, Température de fusion, UV-Vis, Fluorescopie.

#### 1 Protocole

Gruber p.305 + MC5 Lise. Attention à bien faire une petite couche de silice, sinon ça prend beaucoup de temps.

#### 2 Autour de la manipulation

Gruber p.305. L'intermédiaire par lequel on passe s'appelle l'intermédiaire de Meisenheimer

## Chapitre 9

# Eliminations en chimie organique

### 9.1 Etude de deux mécanismes limites d'élimination : influence des conditions opératoires

**Elimination décarboxylative d'un  $\beta$ -bromoacide**(Daumarie concours p.153 + Fiche Thibault)

Gestes manipulateurs : extraction liquide-liquide, CCM, IR, RMN, séchage de phase aqueuse.

#### 1 Protocole

Daumarie concours p.153 + Fiche Thibault

#### 2 Autour de la manipulation

Daumarie concours p.153 + Fiche Thibault

### 9.2 Vers une élimination en milieu basique

**Aldolisation croisée : réaction du cinnamaldéhyde sur la propanone** (Blanchard p.284 + Daumarie concours p.154)

**Gestes manipulateurs** : Lancement de la réaction, lavage, recristallisation, température de fusion, IR, RMN.

#### 1 Protocole

Blanchard p.284 + Daumarie concours p.154.

**Remarque** — On pourrait rajouter ici une phase de manipulation consistant à prélever dès qu'on ajoute la propanone pour voir si on a un intermédiaire où la crotonisation n'est pas encore faite. On peut faire une trempe.



## 2 Autour de la manipulation

Blanchard p.284 + Daumarie concours p.154

### 9.3 Verification de la règle de Saitzev

Déshydratation du 1-méthylcyclohexanol(Blanchard p.193)

**Gestes manipulateurs :** Distillation, CPV, extraction liquide-liquide, lavage, séchage, CPV

# Chapitre 10

## Contrôle cinétique vs contrôle thermodynamique

### 10.1 Réaction sous contrôle cinétique

**Friedel Craft**

ou

**Nitration du toluène**(Blanchard p.135)

Gestes manipulateurs : CCM, CPV, extraction liquide-liquide, IR, RMN.

#### 1 Protocole

Voir Blanchard p.135

#### 2 Autour de la manipulation

Voir Blanchard p.135

### 10.2 Compétition entre le produit thermodynamique et le produit cinétique

**Remarque** – Cette manipulation a été réalisée par Timothée Audinet et Pieuchon que je remercie du fond du coeur.

**Formation de semicarbazone sous contrôle cinétique ou thermodynamique**([http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition\\_thermo\\_cinetique/yennie2017.pdf](http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition_thermo_cinetique/yennie2017.pdf))

Gestes manipulateurs : essorage, lavage, point de fusion, IR, RMN

## 1 Protocole

[http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition\\_thermo\\_cinetique/Competition\\_controle\\_thermo\\_cinetique.pdf](http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition_thermo_cinetique/Competition_controle_thermo_cinetique.pdf)

## 2 Autour des manipulations

[http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition\\_thermo\\_cinetique/Competition\\_controle\\_thermo\\_cinetique.pdf](http://perso.ens-lyon.fr/timothee.audinet-de-pieuchon/Manip/Competition_thermo_cinetique/Competition_controle_thermo_cinetique.pdf)

# Chapitre 11

## Protection de fonction

### 11.1 Stratégie de protection des alcools

**Etherification catalysée par une zéolithe**(Gruber p.365) ou

**Synthèse d'un éther par transfert de phase** (Blanchard p.169 + Bayle p.226)

Gestes manipulateurs : IR, CCM, distillation, extraction.

#### 1 Protocole

Voir Gruber p.365 ou Blanchard p.169 + Bayle p.226

#### 2 Autour de la manipulation

Voir Gruber p.365 ou Blanchard p.169 + Bayle p.226

### 11.2 Protection par des alcools de dérivés carbonylés

**Réaction de cétylation**(Blanchard p.190)

Gestes manipulateurs : Dean Stark, lavage, extraction liquide-liquide, séchage de solution, distillation sous pression-réduite.

#### 1 Protocole

Voir Blanchard p.190

#### 2 Autour de la manipulation

Voir Blanchard p.190

## 11.3 Protection par d'autres éléments du bloc p

Protection par un groupement silylé(Drouin p.235)

**Remarque** – Cette manipulation n'a pas d'intérêt puisqu'on protège tous les alcools du sucre. On peut éventuellement dire qu'en déprotection on aura des différences de réactivité. On ne fait vraiment que si on est obligé

## Chapitre 12

# Polymères organiques et inorganiques

### 12.1 Vers les polymères organiques

On appuie sur le fait d'obtenir des matériaux fonctionnels. On doit mettre au centre la notion de contrôle.

**Polymérisation du styrène (les deux voies de synthèse)**(JFLM p111, Drouin p.190 + Drouin p.79 pour la CCM)

Gestes manipulateurs : Extraction liquide-liquide, CCM, Essorage, viscosimétrie.

#### 1 Protocole

Voir JFLM p111, Drouin p.190 + Drouin p.79 (pour la CCM)

#### 2 Autour de la manipulation

Voir JFLM p111, Drouin p.190 + Drouin p.79 (pour la CCM)

| **Remarque** – Changements de couleur : rouge = catéchol déprotonné, jaune = oligomères

On doit appuyer sur le contrôle. La traitement à la saumure on casse les micelles. Le ration d'activateur introduit permet de contrôler la taille. Plus on ajoute plus ça va être petit.

### 12.2 Introduction aux polymères inorganiques

**Synthèse de la silice mésoporeuse**(Fiche à moi)

Gestes manipulateurs :Filtration, IR, Test caractéristique, contrôle du pH.

#### 1 Protocole

Fiche à moi

## 2 Autour de la manipulation

Fiche à moi.

**Remarque** — On peut faire la synthèse du gel par précipitation toute simple en qualitatif pour voir l'aspect. Pour laver on peut rajouter un peu de soude pour laver le CTAB.

Le pH permet ici de contrôler la taille.

# Chapitre 13

## Réactions péricycliques

### 13.1 Réaction de cycloaddition

**Réaction de Diels–Alder du 2,4- Hexadien-1-ol avec l’anhydride maléique**(JCE McDaniel Vol. 74 No. 12 December 1997 + Fiche de Marie Réaction de Diels–Alder du 2,4- Hexadien-1-ol avec l’anhydride maléique)

Gestes manipulateurs : Modélisation informatique, CCM, essorage, recristallisation, RMN, IR, Point du fusion.

#### 1 Protocole

Voir Fiche Marie

#### 2 Autour de la manipulation

Voir Fiche Marie

| **Remarque** – On peut faire en 2 plein d’autres manipulations

### 13.2 Transposition sigmatropique : réaction [3 + 3]

**Transposition de Claisen (sigmatropique [3,3])**(Drouin p.215)

#### 1 Protocole

Voir Drouin p.215 + Fiche Lise

#### 2 Autour de la manipulation

Voir Drouin p.215 + Fiche Lise

| **Remarque** – Ne marche pas très bien. Attention aux phases de lavage. On ne re-rassemble pas les phases organiques.



# Chapitre 14

## Aménagement fonctionnel

**Remarque** – Pour ce montage, il y a beaucoup de possibilités. J’ai choisi ici de me focaliser principalement sur les réactions d’oxydoréductions. On peut s’intéresser ici à un type d’interconversion : alcool/cétone. Montrer l’influence du réactif peut être intéressant quitte à faire un plan en III partie.

### 14.1 Oxydation d’une fonction alcool - synthèse d’une cétone

**Oxydation du menthol**(Porteu de Bucher p.320 + TP série 1 p.16)

Gestes manipulateurs : Titrage indirect, suivi CCM, extraction liquide-liquide, IR, RMN.

#### 1 Protocole

Voir TP 1 + Fiche

#### 2 Autour de la manipulation

Voir TP 1 + Fiche

### 14.2 Réduction d’une fonction cétone - synthèse d’un alcool

**Remarque** – Je pense qu’il est intéressant de faire les 2 réductions pour montrer l’influence des réactifs pour faire de l’aménagement fonctionnel. Ça permet en plus de varier les phases de manipulation (sinon on se retrouve avec deux extractions liquide-liquides).

**Réduction de la 4-nitroacétophénone**(Gruber p.247 + Fiche)

Gestes manipulateurs : CCM/microextraction, Essorage + Lavage, Filtration sur célite, IR, RMN, indice de réfraction, extraction liquide-liquide, Température de fusion

## 1 Protocole

Voir Fiche + Gruber p.247

## 2 Autour de la manipulation

Voir Fiche + Gruber p.247

# 14.3 Influence du réactif sur l'aménagement fonctionnel

**Réduction de la 4-nitroacétophénone par  $\text{NaBH}_4$ (JCE + Fiche)**

Gestes manipulateurs : CCM/microextraction, Essorage + Lavage, Filtration sur célite, IR, RMN, indice de réfraction, extraction liquide-liquide, Température de fusion

## 1 Protocole

Voir Fiche + JCE

## 2 Autour de la manipulation

Voir Fiche + JCE