

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

Table des matières

1	Catalyse par des ions métalliques	3
1.1	Utilisation de la catalyse en chimie organique	3
1	Protocole	3
2	Autour de la réaction	3
1.2	Mesure de grandeurs caractéristiques d'un catalyseur	4
1	Protocole	4
2	Autour de la manipulation	4
2	Activation photochimique de transformations chimiques	5
2.1	Réaction par activation photochimique	5
1	Protocole	5
2	Autour de la manipulation	5
2.2	Activation des propriétés physiques	5
1	Protocole	5
2	Autour de la manipulation	6
3	Activation de fonctions en chimie organique	7
3.1	Activation nucléophile des alcools	7
1	Protocole	7
2	Autour de la manipulation	7
3.2	Activation électrophile des alcools	7
1	Protocole	7
2	Autour de la manipulation	7
4	Activation de fonctions (bis)	8
4.1	Activation de l'électrophilie d'une fonction par ajout d'activateur en quantité stoechiométrique	8
1	Protocole	8
2	Autour de la manipulation	8
4.2	Activation d'une liaison par catalyse	9
1	Protocole	10
2	Autour de la réaction	10
5	Solvant	12
5.1	Le solvant comme solubilisateur d'espèces	12
1	Protocole	12
2	Autour de la manipulation	12
5.2	Activation de fonction en utilisant le solvant comme agent de transfert de phase	12
1	Protocole	12
2	Autour de la manipulation	12
5.3	Influence du solvant sur l'obtention du produit : stabilisation des états de transition . . .	13

1	Protocole	13
2	Autour de la manipulation	13
5.4	Le solvant comme agent de purification	13
1	Protocole	13
2	Autour de la manipulation	13
5.5	Le solvant comme agent de la réaction	13
1	Protocole	13
2	Autour de la manipulation	14
6	Acides de Lewis	15
6.1	Utilisation des acides de Lewis pour l'activation	15
1	Protocole	15
2	Autour de la manipulation	15
6.2	Les acides de Lewis comme agent d'umpollung	15
1	Protocole	15
2	Autour de la manipulation	15
3	Protocole	16
4	Autour de la manipulation	16
7	Acides de Lewis et de Bronsted	17
7.1	Couplage catalytique mettant en jeu un acide de Lewis : le palladium	17
7.2	Réaction nécessitant une catalyse en milieu acide : utilisation de l'APTS	17
1	Protocole	17
2	Autour de la manipulation	17
8	Influence et optimisation des conditions opératoires	18
8.1	Influence du solvant sur la cinétique d'une réaction	18
1	Protocole	18
2	Autour de la manipulation	18
8.2	Influence du solvant sur le produit de la réaction	19
1	Protocole	19
2	Autour de la manipulation	19
8.3	Influence du chauffage sur l'équilibre d'une réaction, Déplacement d'équilibre	19
1	Protocole	19
2	Autour de la réaction	19
9	Composés aromatiques	20
9.1	Activation rédox de synthèse de composé aromatique	20
1	Protocole	20
2	Autour de la manipulation	20
9.2	Réaction sur un composé aromatique par activation avec un acide de lewis	20
1	Protocole	20
2	Autour de la manipulation	20

Chapitre 1

Catalyse par des ions métalliques

1.1 Utilisation de la catalyse en chimie organique

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 :

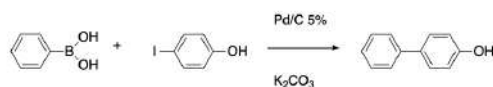


Figure 1.1 – Reaction de Suzuki

Le tableau des réactifs est présenté à la Figure 4.5

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

Figure 1.2 – 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.

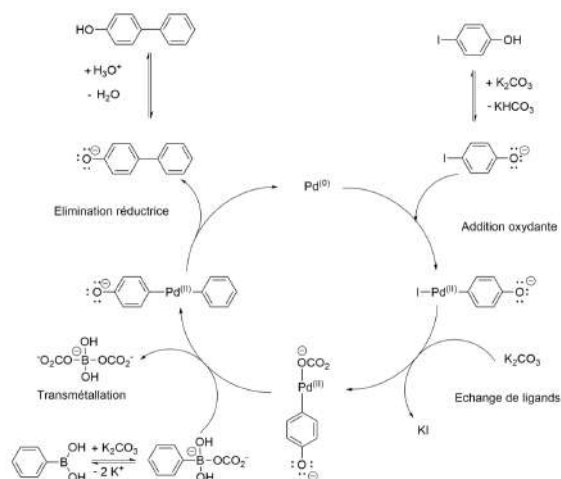


Figure 1.3 – Cycle catalytique de Suzuki : source http://perso.ens-lyon.fr/marie.lucas1/fichiers/manip73_protocole.pdf

1.2 Mesure de grandeurs caractéristiques d'un catalyseur

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 2

Activation photochimique de transformations chimiques

2.1 Réaction par activation photochimique

Isomérisation de l'acide maléique(Blanchard p.99)

Remarque – Gestes manipulateurs : Lancement de la manipulation, prélèvement, caractérisation

1 Protocole

Voir Blanchard p.99

2 Autour de la manipulation

Remarque – Un point très important est de bien protéger les yeux de tout le monde. On se place donc sous des baches noires avec des lunettes de protection UV et bien s'assurer que tout le monde les garde pendant la manipulation.

2.2 Activation des propriétés physiques

Luminescence d'un complexe d'Europium(Gruber p.157 + http://perso.ens-lyon.fr/gabriel.balavoine/Lu/fichiers/Manipulations/luminescence_europium.pdf)

1 Protocole

Voir Gruber p.157 mais modifié par Gabriel et Timothée, donc http://perso.ens-lyon.fr/gabriel.balavoine/Lu/fichiers/Manipulations/luminescence_europium.pdf

Remarque – Gestes manipulateurs :CCM, Essorage, fluorimètre, UV-Vis.

2 Autour de la manipulation

Manipulation riche et complexe, bien étudier le compte rendu avant d'en parler.

Chapitre 3

Activation de fonctions en chimie organique

3.1 Activation nucléophile des alcools

Etherification catalysée par une zéolithe(Gruber p.365)

| **Remarque** – Gestes manipulateurs : CCM, Filtration, Lavage, IR, Température de fusion

1 Protocole

Voir Gruber p.365

2 Autour de la manipulation

Ne fonctionne pas, il faudrait passer la zéolithe au four.

3.2 Activation électrophile des alcools

Synthèse de Williamson(Fuxa p.190)

1 Protocole

Voir le Fuxa p.190 + Marion

2 Autour de la manipulation

Très toxique et pas ouf.

Chapitre 4

Activation de fonctions (bis)

4.1 Activation de l'électrophilie d'une fonction par ajout d'activateur en quantité stoechiométrique

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 9.1 :

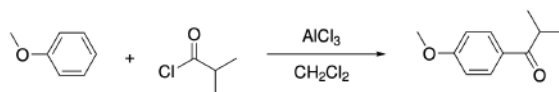


Figure 4.1 – Bilan Friedel-Craft

Le tableau d'avancement est :

Composé	M(g.mol ⁻¹)	d	m _{int}	T _{fus}	T _{eb}	Remarque
anisole	108.14	0.995	1.63 g(15.0 mmol)	-37	154	
AlCl ₃	133.34	2.44	2.20 g (16.5 mmol)	195		
CH ₂ Cl ₂	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 4.1 – Tableau des équivalents

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 9.2). 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_3 on ne parle pas de catalyseur car il n'est pas régénéré, et la quantité n'est pas catalytique.

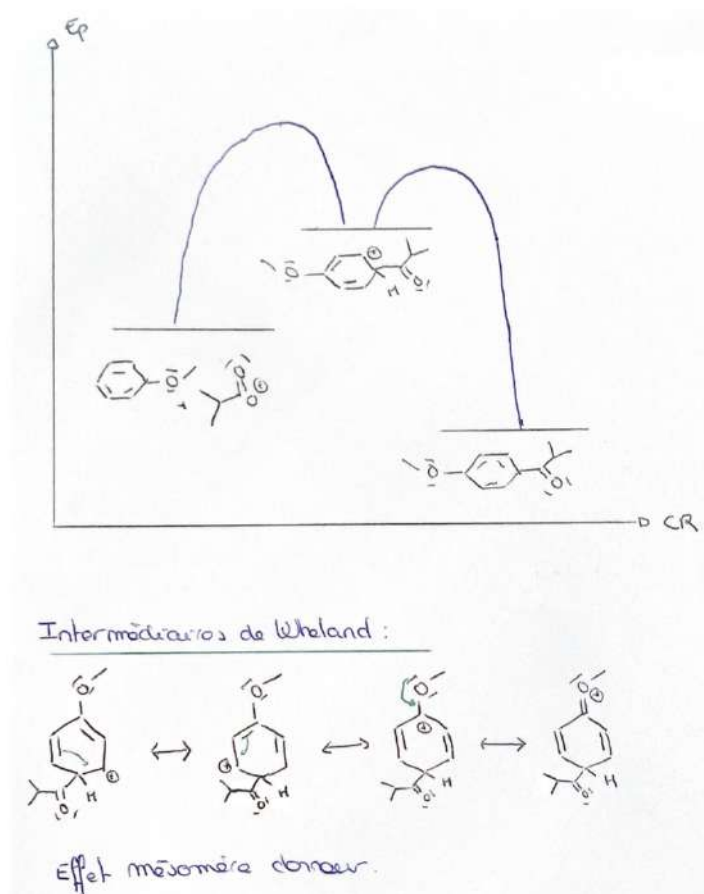


Figure 4.2 – Intermédiaires de Wheland et chemin réactionnel

Le mécanisme est présenté dans la Figure 9.3.

4.2 Activation d'une liaison par catalyse

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

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

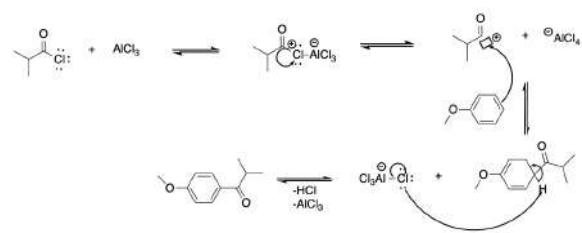


Figure 4.3 – Mécanisme de Friedel Craft

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 :

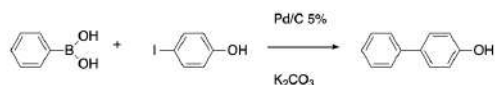


Figure 4.4 – Reaction de Suzuki

Le tableau des réactifs est présenté à la Figure 4.5

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

Figure 4.5 – 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.

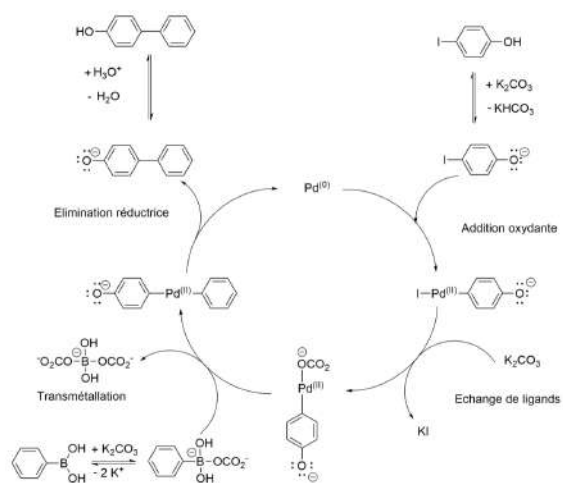


Figure 4.6 – Cycle catalytique de Suzuki : source http://perso.ens-lyon.fr/marie.lucas1/fichiers/manip73_protocole.pdf

Chapitre 5

Solvant

5.1 Le solvant comme solubilisateur d'espèces

Solubilité du Diode(Daumarie p.126)

1 Protocole

Daumarie p.126

2 Autour de la manipulation

Daumarie p.126

| **Remarque** – Je pense que cette manipulation ne rentre pas dans le sujet

5.2 Activation de fonction en utilisant le solvant comme agent de transfert de phase

Synthèse d'un éther par transfert de phase(Blanchard p.169)

Gestes manipulatoires : Extraction liquide-liquide, CCM, spectre IR.

1 Protocole

Voir Blanchard p.169 + http://perso.ens-lyon.fr/naia.corbineau/naia/fichiers/MC2_solvant.pdf

2 Autour de la manipulation

Voir Blanchard p.169 + http://perso.ens-lyon.fr/naia.corbineau/naia/fichiers/MC2_solvant.pdf

5.3 Influence du solvant sur l'obtention du produit : stabilisation des états de transition

Élimination décarboxylante de l'acide 2,3-dibromo-3-phénylpropanoïque (Daumarie p.153)

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

1 Protocole

Voir Daumarie p.153 + Fiche Thibault

2 Autour de la manipulation

Daumarie p.153 + Fiche Thibault

5.4 Le solvant comme agent de purification

Condensation aldolique : obtention d'une chalcone (Gruber p.254)

Gestes manipulateurs : Recristallisation, CCM, essorage, spectres IR, température de fusion.

1 Protocole

Voir Gruber p.254

2 Autour de la manipulation

Voir Gruber p.254 + http://perso.ens-lyon.fr/naia.corbineau/naia/fichiers/MC2_solvant.pdf

5.5 Le solvant comme agent de la réaction

Réduction du Camphre par NaBH_4 (Drouin manip. 17, TP1)

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

1 Protocole

Voir série de TP1 ou Drouin p.101.

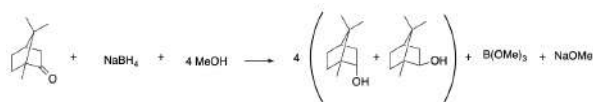


Figure 5.1 – Bilan de la réaction

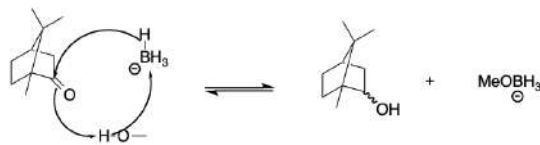


Figure 5.2 – Caption

2 Autour de la manipulation

Le bilan de la réaction total est celui présenté Figure ?? : Ici, bien articuler le discours, sur la réduction, sélectivité de celle-ci. Pour le mécanisme, mécanisme à 6 centres.

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 π^*CO et la HO de l'hydruure (1s).

On peut avoir plusieurs cycles, en effet $BH_3(OMe)^-$ 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 $NaBH_4$.

Remarque – On appuie ici beaucoup sur les effets de solvant qui jouent sur la vitesse. On lance les deux manipulations et on regarde la vitesse d'apparition d'un produit.

Chapitre 6

Acides de Lewis

6.1 Utilisation des acides de Lewis pour l'activation

Friedel Craft

1 Protocole

2 Autour de la manipulation

6.2 Les acides de Lewis comme agent d'umpollung

Organomagnésien (TP série 3 + Gruber p.419)

Remarque – Gestes manipulateurs : 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 :

— 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



Figure 6.1 – Titrage de l'organomagnésien

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 V_0 .
- **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 V_1 .

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

3 Protocole

4 Autour de la manipulation

Chapitre 7

Acides de Lewis et de Bronsted

7.1 Couplage catalytique mettant en jeu un acide de Lewis : le palladium

Réaction de Suzuki

7.2 Réaction nécessitant une catalyse en milieu acide : utilisation de l'APTS

Synthèse de l'acétate de Benzyle(Gruber p.403)

1 Protocole

Voir Gruber p.403.

2 Autour de la manipulation

Fiche manip sur le site de Naia http://perso.ens-lyon.fr/naia.corbineau/naia/fichiers/MC10_ORGA/MC10_Synthese_Acetate_de_benzyle_ESTERFICATION/FICHE_NAIA.pdf + bien décrit dans le Gruber

Chapitre 8

Influence et optimisation des conditions opératoires

8.1 Influence du solvant sur la cinétique d'une réaction

Réduction du camphre par NaBH_4 (Drouin manip. 17, TP1)

Remarque – Gestes manipulateurs : 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

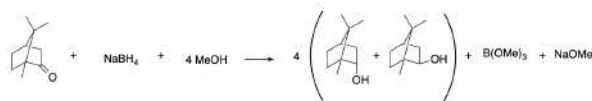


Figure 8.1 – Bilan de la réaction

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

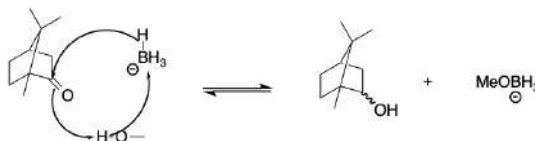


Figure 8.2 – Caption

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'hydruure (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 NaBH_4 .

| **Remarque** — On reprend le protocole en changeant le méthanol et l'éthanol

8.2 Influence du solvant sur le produit de la réaction

Elimination décarboxylative d'un β -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

8.3 Influence du chauffage sur l'équilibre d'une réaction, Déplacement d'équilibre

Réaction multicomposante de Biginelli (AC 2009 330 p.42-49)

ou

Synthèse de l'acétate de benzyle (Gruber p.403 + Lise)

1 Protocole

Voir http://perso.ens-lyon.fr/raphael.rullan/pperso/fichiers/Ressources/Manipulations/Fiche_Biginelli_compressed.pdf

2 Autour de la réaction

Voir http://perso.ens-lyon.fr/raphael.rullan/pperso/fichiers/Ressources/Manipulations/Fiche_Biginelli_compressed.pdf

L'économie d'atomes est de l'ordre de 0.88. Tout est dans le JCE.

Chapitre 9

Composés aromatiques

9.1 Activation rédox de synthèse de composé aromatique

Synthèse de l'anthracène(Gruber p.292)

1 Protocole

Voir Gruber + Montage Lise

2 Autour de la manipulation

9.2 Réaction sur un composé aromatique par activation avec un acide de lewis

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 9.1 :

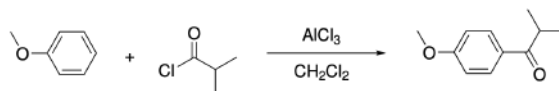


Figure 9.1 – Bilan Friedel-Craft

Le tableau d'avancement est :

Composé	M(g.mol ⁻¹)	d	m _{int}	T _{fus}	T _{eb}	Remarque
anisole	108.14	0.995	1.63 g(15.0 mmol)	-37	154	
AlCl ₃	133.34	2.44	2.20 g (16.5 mmol)	195		
CH ₂ Cl ₂	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 9.1 – Tableau des équivalents

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 9.2). 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 AlCl₃ 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 9.3.

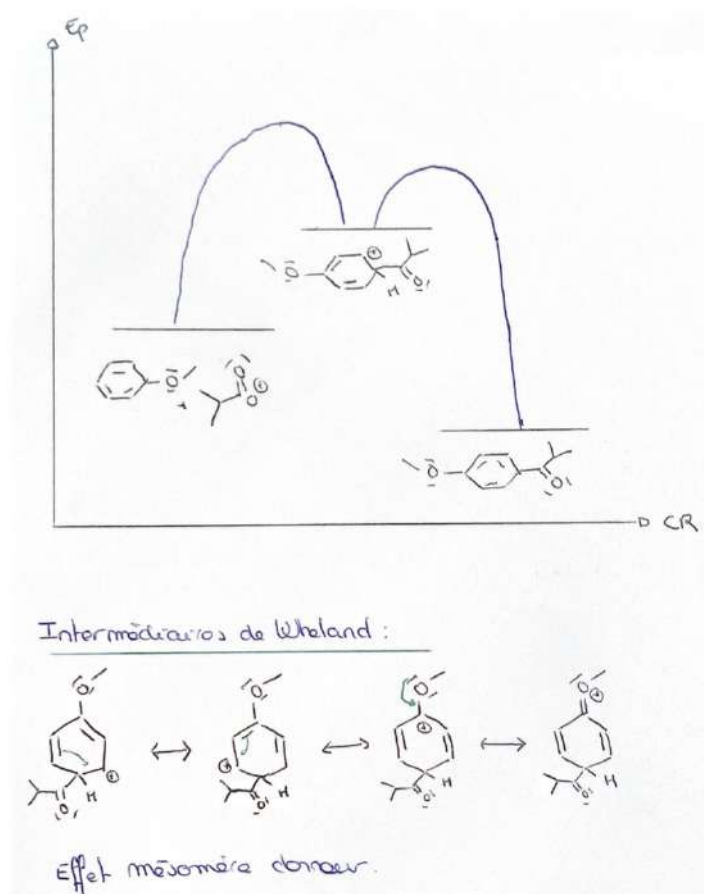


Figure 9.2 – Intermédiaires de Wheland et chemin réactionnel

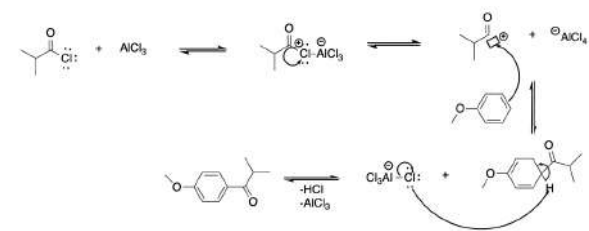


Figure 9.3 – Mécanisme de Friedel Craft