

L 23 Titre : Utilisation d'hétéroéléments en synthèse organique

Présentée par : Émile Escoudé

Correcteur : Jean-François Olivier

Date : 06/02/2020

Compte-rendu leçon correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Cette leçon porte sur la chimie du **B**, **P**, **Si** ou **S**. Il n'existe à priori aucune définition d'un hétéroélément au sens des chimistes organiciens. Il faut donc traiter des études de cas en se limitant au maximum à deux hétéroéléments. Le choix du bore et d'un des trois autres semble pertinent dans la mesure où il vous permet d'introduire deux types de réactivité relativement différente.

Une orientation possible à cette leçon est la **stratégie de synthèse**. Il ne faut alors pas hésiter à baser son discours sur la notion d'**umpolung** dès l'introduction, concept nullement nouveau puisqu'il est abordé dès la L1 avec l'exemple de la synthèse magnésienne ! Une simple introduction des électronégativités respectives suffit à justifier l'inversion de la réactivité naturelle du carbone.

Une synthèse totale peut être utilisée comme fil rouge avec des intitulés illustrant l'**inversion fonctionnel** ou la formation de **liaisons carbone-carbone**. Il ne faut pas hésiter à présenter les avantages qu'apporte ces hétéroéléments en comparant aux réactivités usuelles.

Dans l'éventualité où cette leçon serait placée à un niveau plus élevée (L3), on s'attend à ce que vous traitiez les effets spécifiques associés au $Si/S/P$ que sont l'effet α et β . Une part importante du discours devra être tournée

à la possibilité de **fonctionnaliser vos hétéroéléments** afin d'apporter une plus grande **régiosélectivité** (par l'encombrement, les effets donneurs-accepteurs) ou une **stéréosélectivité** (par l'assymétrie de la synthèse).

Attention, certaines de ces réactions ont été récompensées par un prix nobel. Il faut connaître le prix nobel de PN de **R. Brown & G. Wittig** en 1979.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples :

Pré-requis:

- **Organique** : S_N , Ad_N sur carbonyle, $NaBH_4$, $RMgX$, hydratation des alcènes
- **Thermochimie** : énergie de liaison
- **Chimie Orbitale** : OM/Réactivité

I/ Utilisation d'hétéroéléments pour la protection de fonctions

1. Silicium
2. Ether silylés
3. Mécanisme de la protection

II/ Hydratation des alcènes

1. Mécanisme de l'hydroboration
2. Contrôles

III/ Formation de liaison C-C

1. Mécanisme

Le plan est correct et le choix des réactions pertinent. De plus, un réel effort a été fait pour comparer les avantages des nouvelles réactivités vis-à-vis de ce qui est déjà **préconnu par un élève** (ex : AdE /Hydratation vs hydroboration). Cependant, l'ordre du plan me semble un peu malvenu. Bien que l'agrégatif l'ait justifié par la difficulté des réactions de niveau L1, il me semble que l'hydratation d'un alcène est du même ordre de difficulté qu'une acétalisation. De ce fait, il faudrait plutôt privilégier l'emploi d'un « ordre logique » vis-à-vis de la stratégie de synthèse en traitant la **fonctionnalisation**, puis l'**allongement de chaîne** et enfin la **protection** (dernier recours du chimiste de synthèse).

Il est tout à fait possible en le justifiant dans votre séquence pédagogique de n'aborder qu'un seul de ces trois items et exposant clairement que les deux autres aspects auraient été traités dans d'autres cours. Des plans sont proposés dans les rapports des années précédentes, notamment 2018-2019.

Lors de l'introduction des protections, il est attendu que vous fassiez référence aux méthodes usuelles de protection. L'agréatif a fait le choix de l'acétalisation des cétones. Le choix de l'**acétalisation des alcools** serait le plus pertinent, par exemple, en comparant à l'emploi de DHP (dihydropyrane) en milieu acide avec la protection au Silicium. Qui dit protection, dit conditions de protection/déprotection ainsi que les conditions de déprotection. Des ordres de grandeur d'énergie de liaison seront attendus pour justifier la réactivité.

Une attention particulière doit être portée à la présentation des contrôles dans l'hydroboration. En effet, le contrôle orbitalaire n'a de sens que dans un certain cadre théorique dont l'hypothèse de non-recroisement. Cette hypothèse impose que la réaction soit nécessairement **exothermique** afin d'obtenir un état de transition précoce, structurellement et énergétiquement proche des réactifs (**Postulat de Hammond**). Il ne faut donc pas hésiter à rappeler ces éléments proprement. Le choix des exemples doit illustrer l'effet combiné de l'**effet électronique** et **stérique** en montrant **deux séries de réactions homologues** où les deux effets sont découplés.

Cette réaction est aussi propice à une discussion sur la stéréosélectivité. L'emploi de ligand tels que le **borane de Masamune** et l'**emploi d' α -pinène** sont à avoir en tête.

Attention au choix de la **réaction de Wittig**, vous devez avoir conscience que le mécanisme n'est pas communément admis. Ceci peut conduire à un débat (l'**isolement des formes bétaines**). Cependant, cette réaction dans le cadre L2, offre peu de difficulté mais peu conduire à des questions sur :

- la définition d'un ylure stabilisé \rightarrow stabilité vis-à-vis de O₂
- les moyens de stabiliser un ylure \rightarrow groupements électroaccepteurs en alpha.
- la nature des autres ylures \rightarrow ylures de sulfonium / sulfoxonium

Des questions sur la nature électrocyclique de cette réaction peuvent être attendues et votre capacité à ressortir les états de transitions admis peuvent être requis. Pour une bonne discussion sur la réaction de Wittig, je vous invite à consulter l'extrait de livre ci-joint.

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Seuls les points qui ont porté difficulté sont abordés ici, principalement les questions de théorie.

ORBIMOL Si vous employez des ressources tel qu'orbimol, il est attendu que vous sachiez un minimum sur les méthodes employées. Il est conseillé de consulter *Chimie organique, Une approche orbitale, Appendices, Chaquin & Volatron* pour la méthode **Hartree-Fock**. Un résumé des éléments-clés est donnée de la manière suivante :

« La méthode Hartree-Fock est une méthode ab initio permettant de traiter des problèmes quantiques à N corps. La nature fermionique des électrons est prise en compte par l'emploi d'une fonction d'onde écrite sous la forme d'une produit antisymétrique de fonctions d'ondes monoélectroniques (mathématiquement, un déterminant). Cette méthode permet donc de prendre en compte deux types de corrélation : Coulomb (due à la singularité d'interaction de Coulomb en 0) & Fermi (due au fait que deux fermions ne peuvent occuper un même état quantique). Les fonctions de bases étant corrélées (la valeur d'une dépend de la valeur des autres), une méthode de résolution itérative auto-cohérente doit être employée pour faire converger la solution vers la solution exacte. »

Grosso modo, cette méthode traite en théorie le problème directement et permet de s'affranchir des termes empiriques introduits dans les méthodes type Hückel étendu (avec l'approximation de Wolfsberg-Helmholtz par exemple) ou des approximations de champ moyen (méthode d'Hartree).

HSAB La théorie Hard-Soft Acid Base est à éviter. Cependant, quelques explications sont données ci-dessous afin que vous ne soyez pas démunis dans le cas où on vous poserait une question dessus.

Elle est basée sur le concept de **dureté**, concept souvent mystérieux qui veut généralement tout et rien dire. Afin de fixer les idées, nous pouvons donner deux définitions thermodynamiques, la première associée à l'électronégativité absolue χ_e et la seconde à la dureté η . On a :

$$\chi_e = - \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{T,V} \quad \eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \right)_{T,V}$$

où n est le nombre d'électron, T et V étant la température et le volume.

L'électronégativité mesure la **capacité d'un composé à céder un électron**, tandis que la dureté mesure la **modification de l'électronégativité par l'ajout ou l'expulsion d'un électron**. Ces concepts sont quantique mais une analogie avec le moment dipolaire et la polarisabilité peut être faite.

La lecture de *Chimie des solides*, Marucco, Chp1 : *Propriétés atomiques et moléculaires des éléments* est fortement conseillée sur toutes les questions relatives aux grandeurs atomiques et de nombreux schémas expliquant les grandeurs introduites ci-dessus peuvent y être trouvés. Vous verrez qu'on peut les exprimer en fonction des **énergies d'ionisation** et de l'**attachement électronique**.

Concernant HSAB, le problème est que les échelles de dureté sont issues de la mesure de grandeurs qui sont fortement dépendante du milieu. Elles ne sont en générale pas vérifiées corrélables avec les mesures expérimentales (effet de solvant, etc). Je conseille fortement d'éviter l'emploi de cette théorie et de vous limiter à des interprétations basées sur la **polarisabilité** et à l'**état de charge effectif** de vos composés (induction, mésomérie, ...). Ceci s'inscrira davantage dans le cadre du programme officiel de CPGE.

Bibliographie :

PC/PC* Chimie Tout-en-un, JBB

Chimie organique : Une approche Orbitale, P. Chaquin

Chimie Organique, hétéroéléments, stratégies de synthèse et chimie organométallique, Nicolas Rabasso

Strategic Application of Named Reactions in Organic Synthesis, Laszlo Kürti

Introduction à la chimie organique, Jacques Drouin

Chimie organique, Clayden

Chimie organique avancée, Tome II, Carey & Sundberg