



Partie 4. Création de liaisons CC

4.5. Création de liaisons doubles C=C

Objectifs du chapitre

→ Notions à connaître :

- Réaction de Wittig
- Métathèse des alcènes

→ Capacités exigibles :

- Identifier le dérivé carbonylé et le dérivé halogéné, précurseur de l'ylure, mis en œuvre dans la création d'une liaison C=C par une réaction de Wittig.
- Identifier des précurseurs possibles pour synthétiser un alcène par métathèse.
- Reconnaître réactifs, produits, catalyseur et précurseur de catalyseur dans le ou les cycles catalytiques décrivant le mécanisme d'une métathèse.

Rappeler les modes d'obtention de liaisons doubles carbone-carbone déjà rencontrés dans le programme. Donner des exemples.

En termes de rendement, quelle difficulté posent les β -éliminations lorsqu'elles se déroulent selon un mécanisme E1 ou E2 ?



Problématiques :

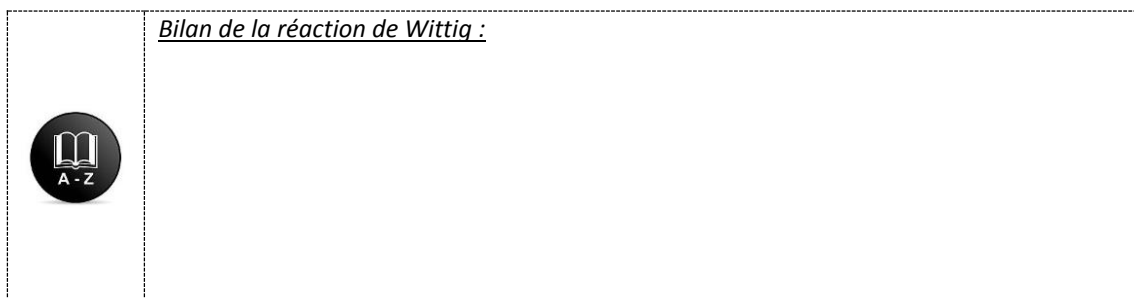
Comment former des doubles liaisons en contrôlant sa position dans le produit ?

1. Réaction de Wittig

1.1. Bilan de la transformation

Wittig a reçu le prix Nobel en 1979 pour son travail sur l'utilisation du phosphore en chimie organique. Il a partagé ce prix avec Brown, récompensé pour ses travaux sur l'utilisation du bore (réduction des carbonylés par NaBH_4 , hydroboration des alcènes par BH_3 , ...).

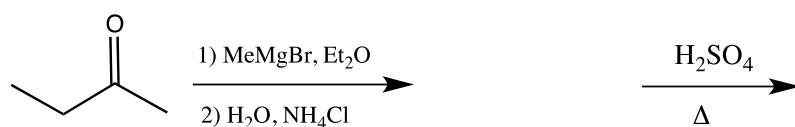
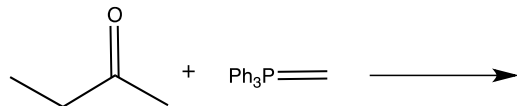
La réaction de Wittig (Allemagne, 1897-1987) est utilisée en synthèse organique pour **former des doubles liaisons C=C à partir de composés carbonylés et d'un yluore de phosphore.**



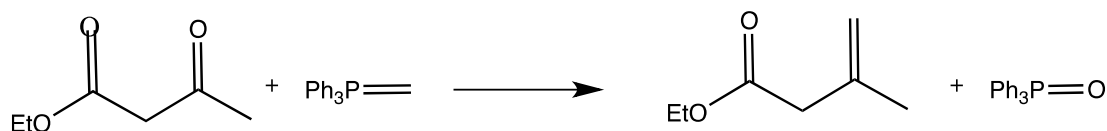
Expl :



Déterminer les composés manquant dans les séquences suivantes. Commenter l'intérêt de la réaction de Wittig.



Quelle caractéristique de la réaction de Wittig peut-on déduire de l'exemple suivant ?



1.2. Réalisation de la réaction

Les ylures de phosphore n'existent pas à l'état naturel. Ils sont formés in situ, juste avant de les faire réagir avec le composé carbonylé. La réaction de Wittig est donc réalisée en deux temps :

1. Formation de l'ylure de phosphore :

- S_N2 de la triphénylphosphine PPh_3 sur un dérivé halogéné, généralement primaire.
- Puis action d'une base très forte pour former l'ylure de phosphore **stabilisé par délocalisation électronique**.

Quelles bases utiliser pour arracher l'atome d'hydrogène du sel de phosphonium ?

Donnée : pK_A (phosphonium/ylure) ~ 23 (comme pour les carbonylés)

Que dire de l'état physique des acides conjugués de ces bases ? En quoi est-ce intéressant ?

2. Réaction de Wittig :

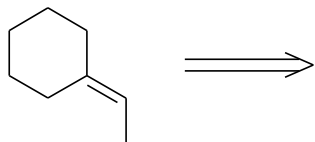
- *Addition nucléophile de l'ylure de phosphore sur le carbonylé, puis réarrangement :*
Mécanisme (hors-programme, indiqué pour montrer qu'il s'agit bien d'une addition nucléophile sur le carbonylé)

Quelle est la force motrice de cette réaction ?

Donnée : $D_{P=O} = 575 \text{ kJ.mol}^{-1}$

1.3. Entraînement à la rétro-synthèse

Proposer une synthèse complète du composé ci-dessous à partir du cyclohexène et de l'éthène.

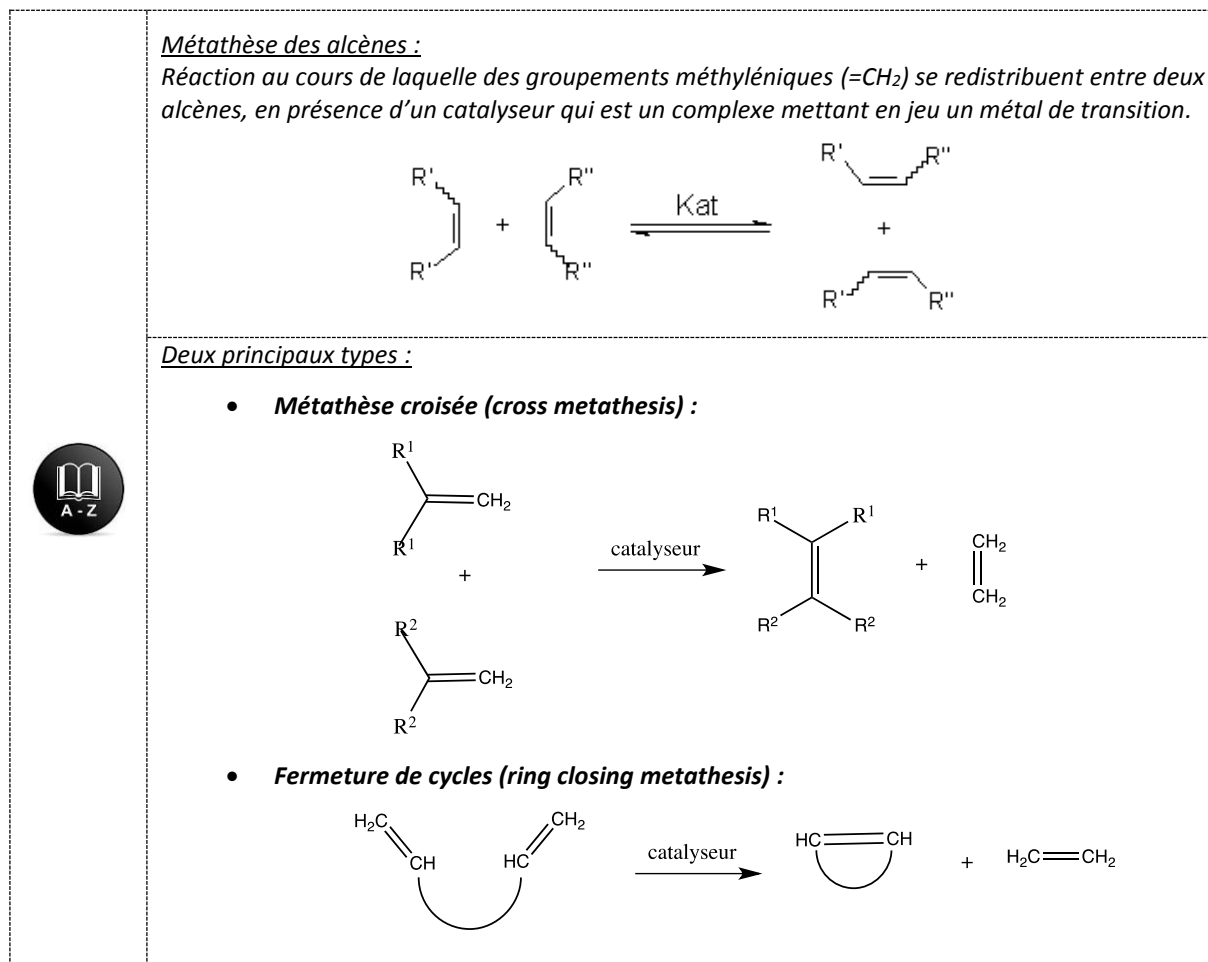


2. Métathèse des alcènes

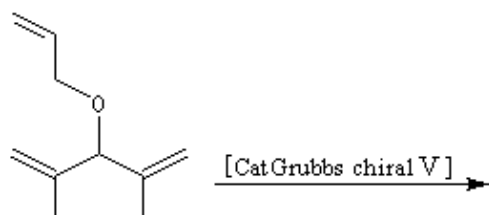
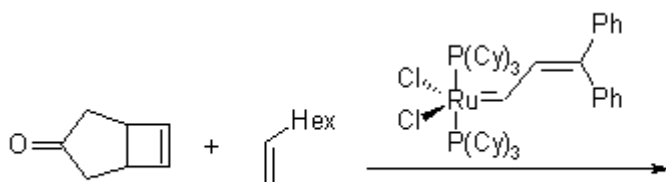
2.1. Principe

Alors que la réaction de Wittig nécessite de fonctionnaliser les sites réactionnels, la métathèse permet de former des liaisons doubles carbone-carbone à partir de simples alcènes.

Origine étymologique : meta changer et tera place.

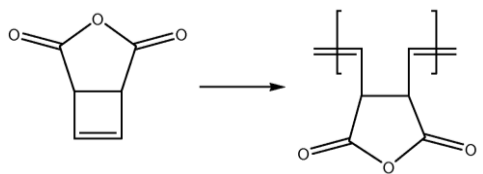


Déterminer les formules des produits obtenus lors des transformations suivantes :



Bien que cela ne soit pas nécessaire, les organiciens utilisent en synthèse presque exclusivement les alcènes terminaux (double liaison en bout de chaîne). Pourquoi ?

A partir de l'exemple suivant, prévoir un domaine d'application majeur de la réaction à l'échelle industrielle :



La réaction de métathèse est souvent associée au concept de chimie verte. Pourquoi ?

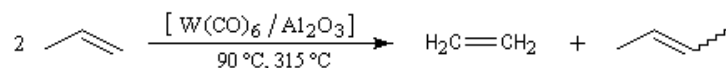
2.2. Entraînement à la rétro-synthèse

Trouver le(s) précurseur(s) possible(s) pour synthétiser par métathèse les alcènes suivants : le but-2-ène ? le cyclohexène ?

2.3. Catalyse homogène

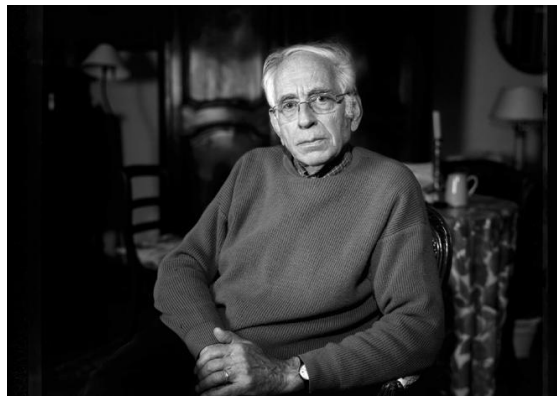
Repères historiques :

- Première découverte de la réaction dans les années 1930, il faut attendre 1964 pour la première réalisation avec catalyseur (Banks & Bailey)



- Première proposition de mécanisme réactionnel en 1971 : Yves Chauvin (prix Nobel 2005, voir encadré).
- Essor important dans les années 1980 : d'abord délaissé, le mécanisme de Chauvin a permis de mieux comprendre comment choisir le catalyseur. Grubbs et Schrock développent alors des catalyseurs efficaces pour la réaction.

Hommage publié le 4 février 2015, une semaine après le décès d'Yves Chauvin (28 janv. 2015) - CNRS Journal (Carpentier, Bruneau, Dixneuf)



Une réaction majeure en pétrochimie

Yves Chauvin a compris et publié en 1971 le mécanisme de la métathèse des oléfines. C'est ce travail fondamental, réalisé à l'Institut français du pétrole (IFP), qui l'a conduit à obtenir le prix Nobel de chimie en 2005. La métathèse des oléfines est une réaction catalytique majeure qui s'est développée industriellement à partir des années 1960. Elle a d'abord permis la transformation à basse énergie de molécules dérivées du pétrole en grands intermédiaires pour l'industrie. Elle permet aujourd'hui la préparation, à moindre coût, de molécules et matériaux à plus haute valeur ajoutée : des polymères techniques à propriétés multiples, comme des polyamides issus de la biomasse ou des polymères utilisés dans diverses activités sportives, des matériaux moléculaires comme pour la réflexion de la lumière, mais aussi des médicaments, des tensioactifs et des dérivés de produits naturels pour l'industrie des cosmétiques. Les applications de cette réaction sont maintenant multiples et nécessitent la création de catalyseurs toujours plus efficaces.

Une découverte passée inaperçue

Pendant près de vingt ans, le mécanisme de la métathèse des oléfines n'a pas été compris, si bien que ses catalyseurs ne pouvaient être améliorés de façon rationnelle. La découverte révolutionnaire d'Yves Chauvin en 1971 sur la catalyse de métathèse faisait intervenir des intermédiaires qu'on appelle métal-carbène. Ces derniers venaient d'être mis en évidence par E. O. Fischer, en 1963, à Munich. Yves Chauvin, qui suivait toutes les grandes avancées scientifiques, a alors pensé que ces espèces pouvaient intervenir en catalyse homogène.

Les scientifiques du monde entier ont toutefois ignoré pendant plusieurs années le mécanisme d'Yves Chauvin jusqu'à ce qu'un jeune professeur américain de l'université Madison (Wisconsin), Charles Casey, en démontre l'intérêt. Dès lors, tout s'est emballé ! De nouveaux catalyseurs très efficaces ont été préparés, notamment par Richard R. Schrock, avec des dérivés du molybdène, puis par Robert H. Grubbs, avec des dérivés du ruthénium – deux chercheurs qui ont partagé le prix Nobel avec Yves Chauvin en 2005. Ces nouveaux catalyseurs ont ouvert de nouvelles applications tous azimuts pour les médicaments et les matériaux polymères.

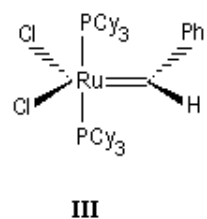
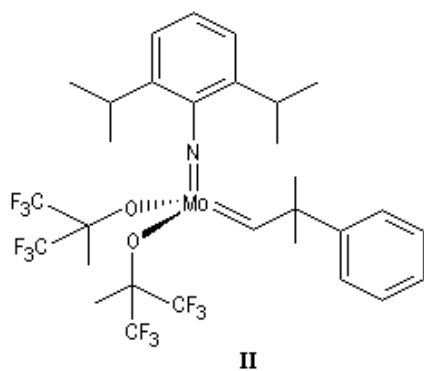
Un chercheur prolifique

Yves Chauvin ne s'est pas arrêté à sa découverte sur la métathèse. À l'IFP, il avait pour mission de trouver de nouveaux catalyseurs homogènes à base de métaux pour des procédés industriels permettant la valorisation des produits du pétrole, un domaine traditionnellement réservé à la catalyse hétérogène. Il a ainsi développé les procédés Dimersol et Alphabutol, qui transforment par catalyse organométallique de petites oléfines en de plus grandes. Ces procédés, que l'IFP a pu transférer en unités de production sur de nombreux sites pétrochimiques, augmentent l'indice d'octane des carburants et sont utilisés dans la fabrication de plastifiants. Il a par la suite continué à explorer des processus de catalyse permettant une meilleure sélectivité des réactions et un recyclage aisé du catalyseur. Sa contribution scientifique pionnière marque encore ce domaine. Il est remarquable qu'une centaine d'unités de production industrielle dans le monde entier fonctionnent sur la base des procédés IFP de catalyse homogène découverts initialement par Yves Chauvin.

Les catalyseurs utilisés sont des carbènes métalliques $[M]=CR_2$ où M est un métal de transition : molybdène, palladium et surtout ruthénium.

n = 5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
-------	----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	---------	----------

Repérer le motif carbène dans les deux catalyseurs représentés ci-dessous :



2.4. Mécanisme

Cette partie sera plus développée dans un chapitre relatif aux mécanismes en catalyse homogène par les métaux de transition. On peut malgré tout donner un mécanisme simplifié dont la mémorisation n'est pas exigée.

Reconnaître les réactifs, le catalyseur et les produits dans le mécanisme suivant :

