

Chapitre 14

Réaction de Wittig et métathèse

Ces réactions sont devenues hors-programme en 2023. Cependant, ces réactions étaient beaucoup présentes dans les annales "du monde d'avant", donc il est préférable de les connaître. Les questions en rapport avec ce chapitre seront toujours considérées comme bonus dans les divers devoirs surveillés arrivants dans l'année.

Le principe de ce chapitre peut se résumer en :

« On coupe et on raboute »

Pour la métathèse, Yves Chauvin parlait de la « danse avec changement de partenaire ».

I Réaction de Wittig

Découverte en 1954 par G. Wittig, elle permet la préparation régiosélective d'alcènes par action de composés phosphorés sur les aldéhydes ou les cétones. Pour ses travaux importants pour la synthèse organique, il s'est vu décerner le Prix NOBEL de chimie en 1979.

I.1 Présentation du phosphore

Comme pour d'autres éléments, cette partie sert principalement à comprendre la réactivité du phosphore, mais les valeurs ne sont pas à connaître.

- Configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, et il a la possibilité d'être hypervalent.
- Rayon (en Å) : 1.00 pour P, 0.65 pour N, 0.70 pour C
- Électronégativité (échelle de Pauling) : 2.2 pour P, 3.0 pour N, 2.5 pour C.

Conclusions :

- C'est un bon nucléophile car il a un grand rayon (= se déforme facilement) et est peu électronégatif (= peut facilement donner des électrons)
- C'est un meilleur nucléophile que N
- Liaisons (en kJ/mol) :

P-H	P-C	P-O	P=O
320	260	360-500	575

Conséquence : La force motrice de la plupart des réactions est la formation de cette liaison P=O.

- Phosphore peu abondant dans la croûte terrestre, mais abondant dans le vivant.
- C'est une base de Lewis, et un très bon ligand pour un métal.

I.2 Bilan (le plus important)

C'est selon cette forme que sera donnée la réaction de Wittig dans une réactionthèque.

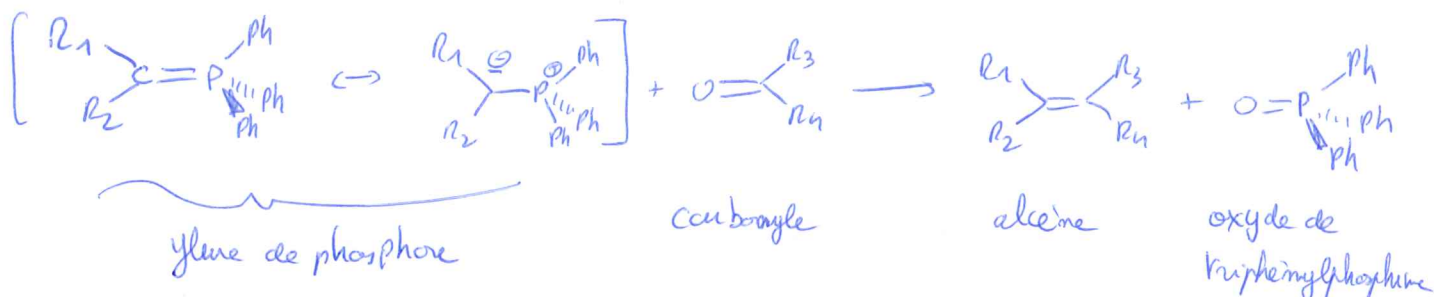
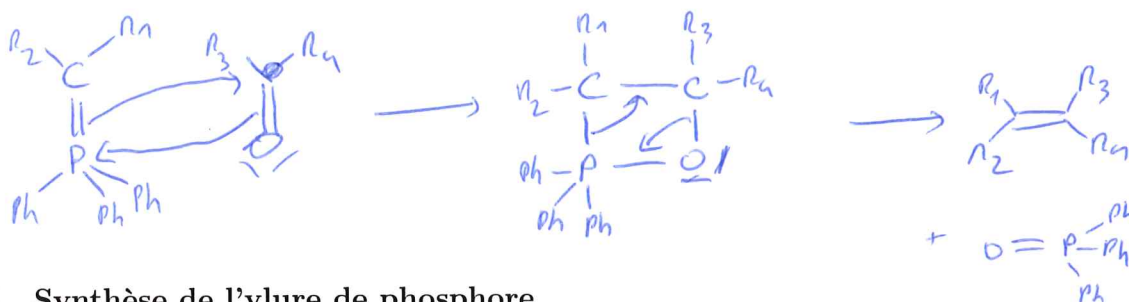


FIGURE 14.1 – Bilan de la réaction de Wittig

ou Z/E

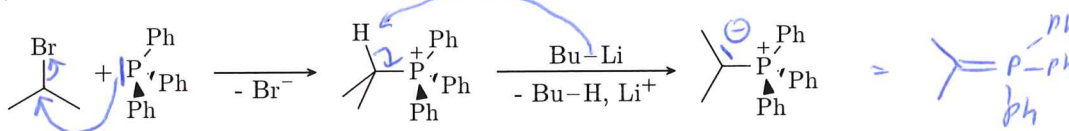
I.3 Mécanisme (UHP)



I.4 Synthèse de l'ylure de phosphore

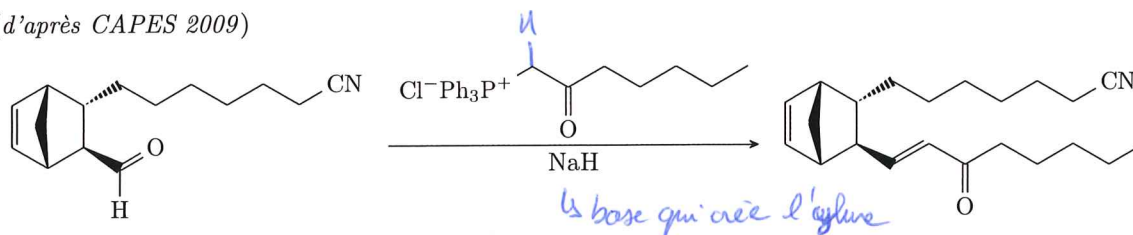
Cette réaction était parfois demandée dans les sujets.

Cette réaction est appelée réaction d'Arbuzov et se fait à partir de triphénylphosphine, d'un dérivé halogéné et d'une base forte.

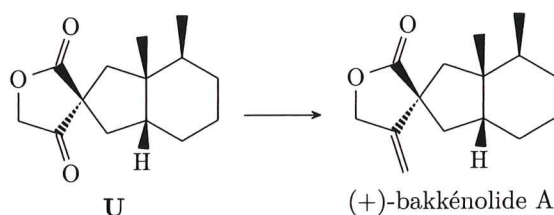


I.5 Exemples

1. (d'après CAPES 2009)



2. (d'après Mines-Ponts 2014) Quel est le réactif pour passer de U au (+)-bakkénolide A ?



II Métathèse des alcènes

Cette réaction a valu le prix Nobel à Grubbs, Schrock et Yves Chauvin (un français !) en 2005.

II.1 Bilan (le plus important)

C'est sous cette forme que sera donné la réaction dans une réactionthèque.



FIGURE 14.2 – Bilan de la métathèse des alcènes

orig 71E

II.2 Utilisation d'un cycle catalytique

Pour faire une métathèse, il faut un métal, typiquement du ruthénium (Ru) ou du molybdène (Mo).

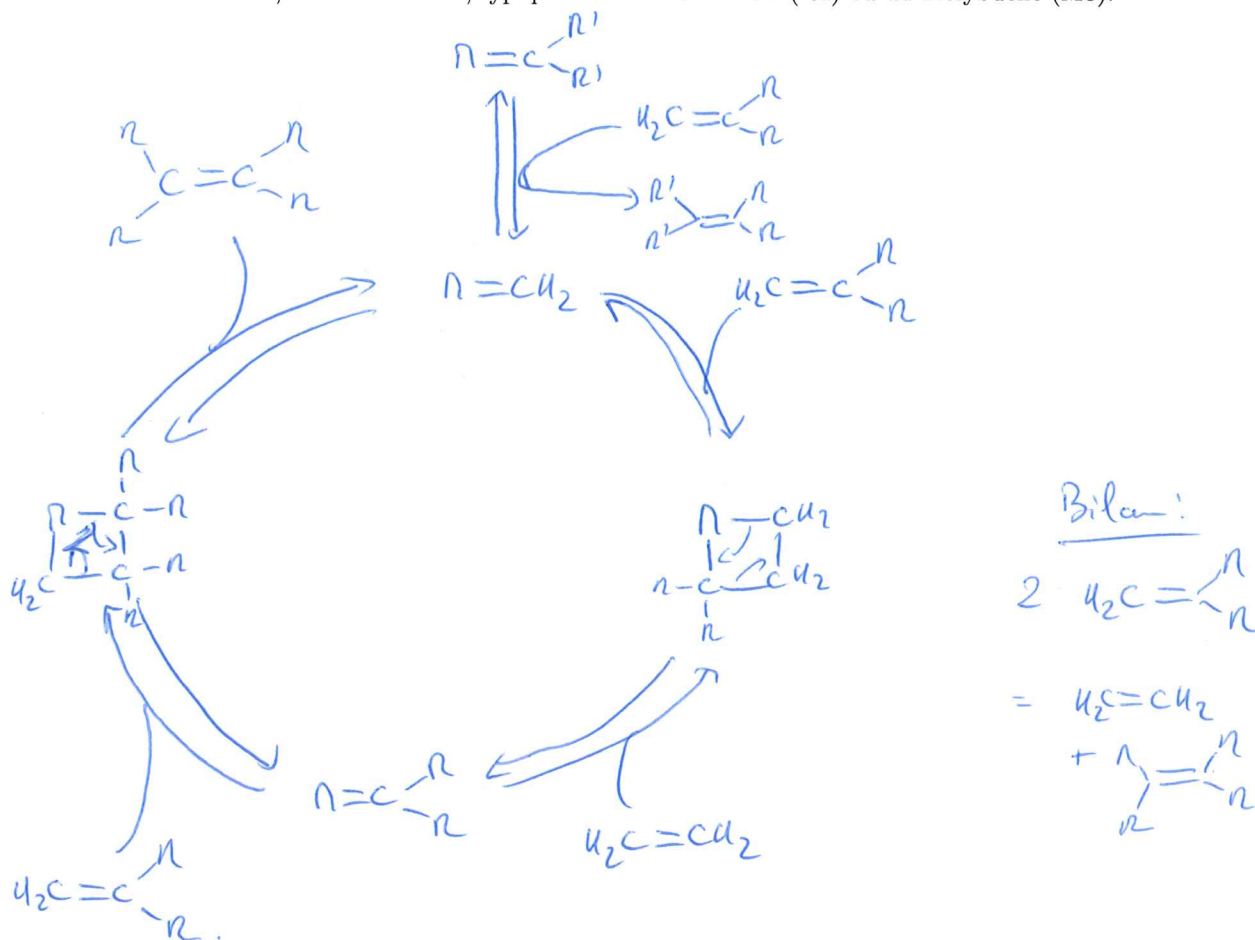
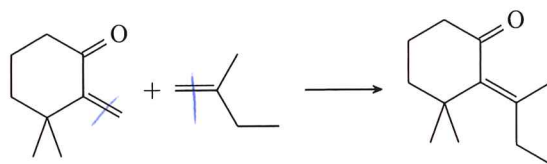


FIGURE 14.3 – Exemple de cycle catalytique

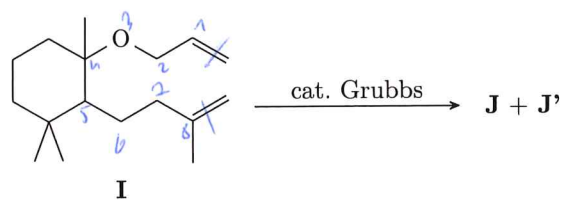
La connaissance du cycle catalytique n'est pas demandée, mais pour rappel, vous devez savoir analyser un cycle catalytique.

II.3 Exemples

1. (d'après oral CCP) Identifier le sous-produit.



2. (d'après oral CCP) Identifier **J** et **J'**.



métathèse cyclisante.

