

Arnaud Le Diffon[†], DER de physique, ENS Paris-Saclay
Responsable du M2 FESup physique

Leçon à un niveau terminale STL SPCL, avec pour élément imposé : "Mettre en oeuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique."

Table des matières

1	Objectifs pédagogiques de la LC	1
2	Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)	1
3	Introduction générale de la leçon	2
4	Proposition de plan	2
4.1	Un mécanisme produisant deux diastéréoisomères	2
4.2	Production d'énantiomères et identification	2
5	Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon	3
6	Expériences illustratives et exploitation pédagogique	3
7	Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels	3
8	Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon	3
9	Bibliographie pour construire la leçon	3
10	Critique des choix pédagogiques de la leçon	3

1 Objectifs pédagogiques de la LC

- ▷ Les élèves doivent à l'issue du cours être à l'aise pour utiliser le formalisme des flèches courbes dans un mécanisme donné.
- ▷ Ils doivent pouvoir situer sans difficulté le(s) réactif(s), le(s) produit(s), les intermédiaires réactionnels ainsi que savoir reconnaître un catalyseur et son rôle dans une réaction.
- ▷ Ils doivent également savoir nommer les différentes réactions (addition, substitution, acide/base etc...) qu'ils sont déjà censé connaître mais ce cours vient tout regrouper.
- ▷ Savoir reconnaître un carbocation, et discuter qualitativement de sa stabilité.
- ▷ Ils doivent enfin avoir compris la notion de pouvoir rotatoire (vue en physique) et savoir ce qu'ils peuvent en tirer pour déterminer l'excès énantiomérique d'un mélange d'énantiomères.

2 Objectifs et messages forts de la LC (aspect disciplinaire)

- ▷ Cette leçon vient réutiliser de nombreux outils déjà abordés en classe de première (formalisme des flèches courbes, notion de catalyseur) sur des cas particuliers et introduire comment les utiliser dans des cas quelconques.
- ▷ Le catalyseur n'a pas encore été vu dans le mécanisme réactionnel, c'est donc à l'occasion de cette leçon que les élèves comprendront comment est-ce qu'il agit pour accélérer une réaction (Et pas seulement en tant qu'espèce n'apparaissant pas dans le bilan de la réaction).
- ▷ Les élèves doivent comprendre au cours de cette leçon comment les carbocations vont réagir et les implications qu'ils peuvent avoir sur la stéréochimie des produits obtenus.

[†]arnaud.le_diffon@ens-paris-saclay.fr

- ▷ Ils doivent pouvoir relier le pouvoir rotatoire et l'excès énantiomérique et donc avoir compris que les énantiomères ayant même propriétés (physiques et chimiques), c'est de cette manière qu'on peut les distinguer. Pour les diastéréoisomères, comme ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes, les manières de les séparer sont plus nombreuses et simples à expliquer (banc Kofler...).

3 Introduction générale de la leçon

Les élèves devront au cours de cette leçon réinvestir de nombreuses notions et outils qui vont être en même temps approfondis. Les élèves vont devoir utiliser les notions qu'ils ont sur l'électronégativité des éléments pour identifier les sites nucléophiles et électrophiles et ainsi pouvoir justifier n'importe quel mécanisme fournit, à l'aide du formalisme des flèches courbes. Ils vont à cette occasion pouvoir comprendre le rôle du catalyseur qui prend part au mécanisme sans être pour autant consommé. L'introduction des intermédiaires réactionnels et en particulier des carbocation va leur permettre de comprendre à quel point le choix des solvants, des catalyseurs est important vis-à-vis des produits obtenus. Il s'agira donc ici de réussir à leur rappeler ce qu'ils savent déjà en s'appuyant sur de nombreux exemples pour ensuite poser les nouveaux concepts de pouvoir rotatoire et d'excès énantiomérique qui devront arriver de façon naturelle comme moyen d'identification des produits.

Intro réelle : odeur caractéristique de barbecue due entre autre à la formation d'acroléine issue de la saponification des triglycérides des viandes dont le glycérol est ensuite déshydraté en acroléine, au parfum "caramélisé". Etudions alors cette réaction de déshydratation sur un exemple plus simple (car sans équilibre céto-énolique intermédiaire) : la déshydratation de l'acide malique en acide fumarique et maléique.

4 Proposition de plan

Plan à revisiter...

4.1 Un mécanisme produisant deux diastéréoisomères

► Déshydratation de l'acide malique

mécanisme, rôle du proton catalyseur, apparition d'un carbocation, qu'est-ce ?

► Carbocations et intermédiaires réactionnels

définition, géométrie, stabilité

► Séparation de deux diastéréoisomères

utilisation du banc Kofler

Transition didactique : Deux diastéréoisomères sont aisément séparables car ils ont des propriétés différentes. Qu'en est-il alors pour les énantiomères ?

4.2 Production d'énantiomères et identification

► Production d'un racémique

mécanisme de SN1 (non citée comme SN1 mais juste comme un mécanisme de substitution), capitalisation sur la notion de carbocation juste vue. Or on observe expérimentalement une rotation de l'axe de polarisation de la lumière pour le produit si le réactif était énantiopur, comment l'expliquer ?

► Pouvoir rotatoire et excès énantiomérique

loi de Biot

► Mécanisme en compétition

mécanisme de SN2, explication du pouvoir rotatoire observé. Quantification possible si le temps le permet de la quantification SN2/SN1 à partir de l'excès énantiomérique

5 Ouvertures possibles, prolongements et conclusion de la leçon

- ▷ Ouverture sur l'importance du choix du catalyseur dans la première réaction étudiée dans ce cours, on a utilisé H⁺ sans préciser de quel acide il provient (en pratique d'acide sulfurique typiquement). En effet il peut y avoir une substitution nucléophile avec de l'acide chlorhydrique et alors la réaction de déshydratation n'a pas lieu au profit d'une réaction de substitution. cf diapo.

▷
▷

6 Expériences illustratives et exploitation pédagogique

- ▷ Utilisation d'un banc Kofler pour constater que deux diastéréoisomères ont des températures de fusion différentes (ce qui peut permettre de les séparer).
- ▷ CCM pour différencier des diastéréoisomères, par exemple sur une réaction produisant un (E) (synthèse de chalcone par exemple).

▷

7 Subtilités de la leçon, remarques des correcteurs et points disciplinaires essentiels

- ▷ Maîtriser le cours sur les différents mécanismes et les contrôles cinétique et thermodynamique avec le postulat de Hammond que l'on passe sous silence dans cette leçon mais qui est ce qui nous permet de raisonner sur les intermédiaires réactionnels pour déterminer les produits majoritaires.
- ▷ Ne pas se soucier du fait que la température de fusion de l'acide malique qui ne correspond pas à la valeur tabulée, le produit n'est certainement pas pur. Et on peut tout de même conclure qu'ils n'ont pas même température de fusion puisque l'acide fumarique à un point de fusion non atteignable avec le banc Kofler (en fait si, mais tout de même nettement éloigné de celui de l'acide malique).

▷

8 Exercices de base et applications intéressantes pour la leçon

- ▷ possibilité de suivi cinétique de la solvolysse du chlorure de tertio-butyle pour mettre en évidence la compétition SN₂/SN₁ au travers de la détermination de la loi cinétique
- ▷ CCM pour différencier des diastéréoisomères, par exemple sur une réaction produisant un (E) (synthèse de chalcone par exemple).

▷

9 Bibliographie pour construire la leçon

- ▷ Pas de biblio... c'est un manque à la leçon...

▷
▷

10 Critique des choix pédagogiques de la leçon

Choix du plan non figée... La leçon pourrait aussi bien s'articuler seulement autour des carbocations et des carbanions. De façon générale, comme il n'est pas possible de traiter tous les attendus du programme il faut faire des choix assez drastiques et poser de bons prérequis, et donc être prêt à les défendre. Attention

à bien traiter les points détaillés dans le programme dans leur intégralité. Il est mal vu de parler que de carbocation quand l'item correspondant est : "carbocations, carbanions et radicaux"... Essayer autant que

possible de rajouter une autre expérience dans ce cours en plus du banc Kofler, qui serait considéré le jour J comme étant insuffisant.

Le plan proposé ici met en opposition diastéréoisomères/énantiomères et déshydratation/substitution au travers du découpage I. /II. ce qui peut introduire des confusions chez un élève.

- BONNE PRÉPARATION -