

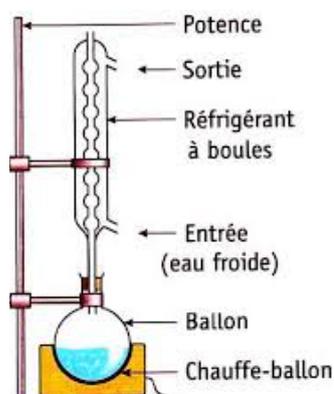
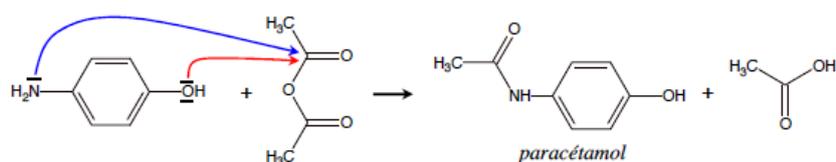


Spécialité Tale

C7

Synthèse organique

- I. Molécules organiques
- II. Stratégies de synthèse



C7 - SYNTHÈSE ORGANIQUE

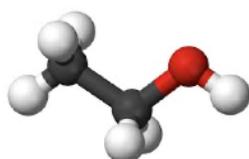
I. Molécules organiques

1. Formule topologique

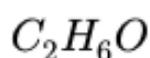
Rappel :

Ethanol

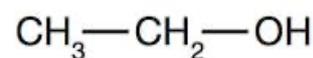
Modèle
moléculaire



Formule
brute



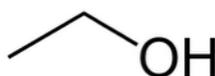
Formule
semi-développée



Pour visualiser rapidement la structure d'une espèce chimique, on dispose de sa **formule topologique** qui permet de simplifier la formule semi-développée. On applique les règles suivantes :

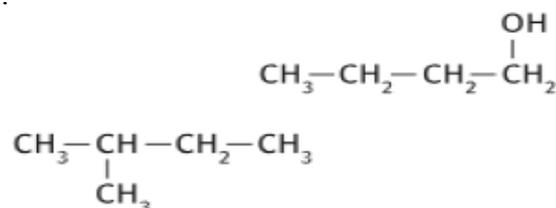
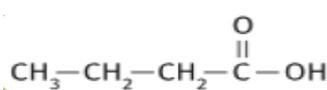
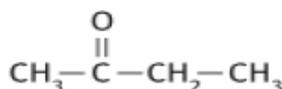
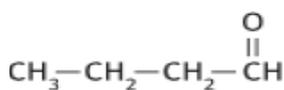
- Les liaisons carbone-carbone C-C sont représentées par un trait plein.
- Les carbones C sont implicites et se situent aux extrémités des traits pleins.
- Les liaisons X-H n'apparaissent pas.
- Les hydrogènes H liés à un carbone n'apparaissent pas, ils sont implicites.
- Tous les autres atomes apparaissent ainsi que leurs liaisons.

Formule topologique de l'éthanol



Application :

- Ecrire les formules topologiques des molécules suivantes :



2. Nomenclature

Pour nommer une molécule, il faut :

- Repérer la chaîne carbonée principale (elle contient le carbone fonctionnel) puis la numéroter de façon à ce que cet atome de carbone fonctionnel ait le plus petit indice de position, utiliser correctement les règles de nomenclature relatives à la nature de la fonction présente dans la molécule.
- Inversement, à partir du suffixe du nom, déterminer la nature de la fonction organique puis représenter la chaîne carbonée en plaçant correctement le groupe fonctionnel..

Rappel des familles fonctionnelles vue en première spécialité :

Groupe d'atomes		
Nom du groupe	Hydroxyle	Carbonyle
Famille	Alcool	Aldéhyde
Groupe d'atomes		
Nom du groupe	Carbonyle	Carboxyle
Famille	Cétone	Acide carboxylique

Nouvelles familles fonctionnelles à connaître :

Groupe d'atomes		
Nom du groupe	Ester	Amine
Famille	Ester	Amine
Groupe d'atomes		
Nom du groupe	Amide	Halogéno
Famille	Amide	Halogénoalcane

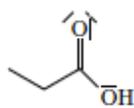
Application :

- Compléter le tableau N°1 du diaporama.

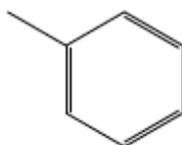
3. Squelettes carbonés insaturés et cycliques

Chaque cycle et/ou liaison multiple (double ou triple) dans une molécule constitue ce que l'on appelle une **insaturation** du squelette carboné. Chaque insaturation nécessite la suppression de deux atomes d'hydrogène du squelette carboné.

Exemples :



Acide propanoïque



Toluène

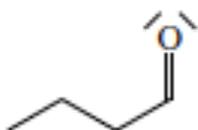


Hept-1,3,5-triène

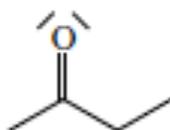
4. Isomérisie de constitution

Deux molécules sont **isomères de constitution** si et seulement si elles possèdent la même formule brute, mais une formule semi-développée (et donc topologique) différente.

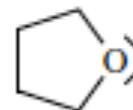
Exemples : Les molécules suivantes ont toutes pour formule brute C_4H_8O



Butanal



Butanone

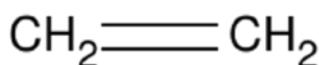


Tétrahydrofurane

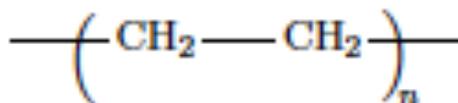
5. Polymères

Un polymère est une **macromolécule**, c'est-à-dire un assemblage en chaîne de motifs chimiques élémentaires identiques appelés monomères. La synthèse de telles molécules est appelée polymérisation.

Exemple : Le plastique le plus courant est constitué d'un polymère : le polyéthylène, dont le motif élémentaire est l'éthène (ou éthylène).



Ethylène



Polyéthylène

Application :

- Compléter le tableau N°2 du diaporama.

II. Stratégies de synthèse

1. Optimisation d'une étape de synthèse

Lorsque l'on réalise une synthèse organique, il apparaît crucial d'optimiser toutes les étapes. Les facteurs pris en compte pour optimiser une synthèse sont la durée de la synthèse, l'amélioration du rendement, la minimisation du coût et l'impact environnemental.

On s'intéresse ici aux leviers d'action dont on dispose pour **optimiser la vitesse d'une réaction chimique**, ainsi que son **rendement**.

a. Optimisation de la vitesse de réaction

Comme vu dans le chapitre C4, il existe trois facteurs cinétiques sur lesquels on peut jouer pour augmenter la vitesse volumique de formation d'un produit :

- **La température**
- **La concentration des réactifs**
- **L'utilisation d'un catalyseur**

Remarques :

- Augmenter la température accélère la réaction chimique, mais il faut tenir compte du coût énergétique requis pour chauffer, ainsi que de l'impact environnemental (notamment à l'échelle industrielle). Il faut trouver le bon compromis.
- Par définition, un catalyseur n'intervient pas dans l'équation bilan de la réaction, il n'est qu'un intermédiaire. Ainsi, il suffit d'en utiliser une petite quantité qui va se régénérer à l'issue de la réaction chimique. Il est réutilisable, et son coût est quasi nul.
- Selon la nature de la réaction, le choix du catalyseur peut s'avérer plus ou moins simple (conditions expérimentales, solvants, réactions multiples en compétition etc...).

b. Optimisation du rendement de la réaction

Le rendement η d'une réaction chimique est le rapport (éventuellement exprimé en pourcentage) entre l'avancement final x_f de produit obtenu, et celle maximale x_{max} que l'on aurait pu obtenir si la réaction est totale :

$$\eta = \frac{x_f}{x_{max}}$$

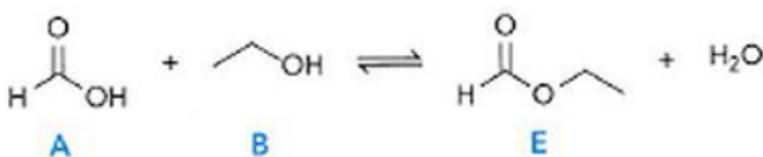
η : Rendement
 x_f : Avancement final (mol)
 x_{max} : Avancement maximal (mol)

Une réaction chimique, selon la composition initiale du système, est équilibrée avec un certain taux d'avancement τ fixé. Il est possible de provoquer un déplacement d'équilibre (dans le sens direct a priori) pour augmenter ce taux d'avancement. Les deux manières de procéder sont les suivantes :

- Augmenter la quantité d'un réactif pour le mettre en excès.
- Éliminer un produit de la réaction au fur et à mesure de sa formation.

Application :

- Déterminer le rendement de la réaction suivante :



Espèce chimique	Risques	M (g·mol ⁻¹)	θ_{eb} (°C)
Acide méthanoïque A	Corrosif	46,0	100,7
Éthanol B	Nocifs et inflammables	46,0	78,5
Ester E		74,0	54,3
Eau	-	18,0	100,0

Dans le cas d'une synthèse s'effectuant en plusieurs étapes, le rendement total est égal produit des rendements de chaque étape.

Ainsi, si une seule étape a un mauvais rendement, la synthèse aura un mauvais rendement.

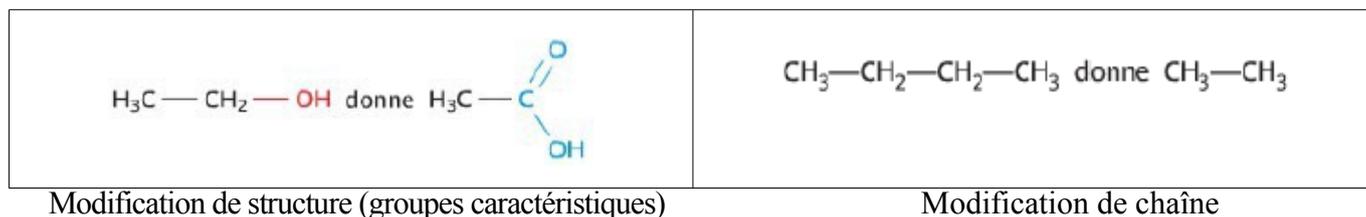
Il est donc souvent nécessaire de faire appel à des procédés permettant d'optimiser la stratégie.

2. Stratégie de synthèse multi-étapes

a. Catégories de réaction

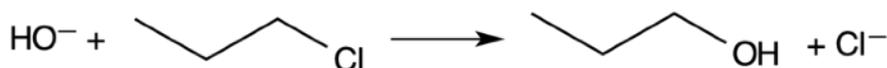
En chimie organique, on distingue plusieurs catégories de réactions. Certaines d'entre elles peuvent modifier la chaîne carbonée et/ou les groupes caractéristiques portés par la molécule.

Exemple :



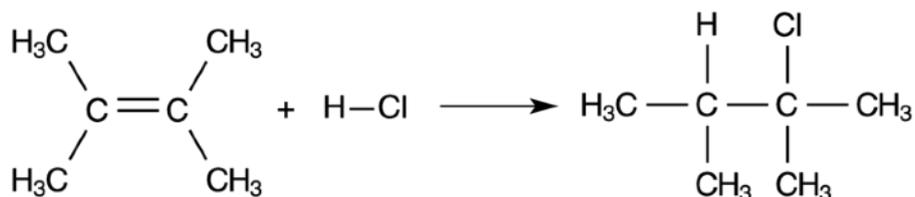
- ★ Les réactions d'**oxydoréduction** consistent en un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple oxydant/réducteur et l'oxydant d'un autre couple.
- ★ Les réactions **acido-basiques** consistent en un transfert d'ion H^+ entre l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple.
- ★ Une réaction de **substitution** est une réaction chimique au cours de laquelle un groupe d'atome, dit **groupe sortant** est remplacé par un autre groupe d'atome, dit **groupe entrant**.

Exemple : Substitution d'un atome de chlore par un groupe hydroxyle



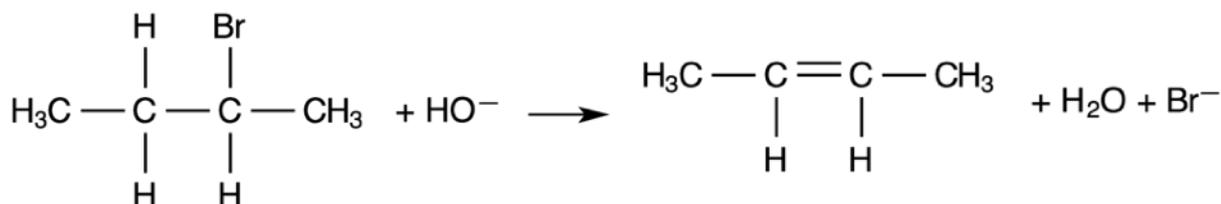
- ★ Une réaction d'**addition** est une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes viennent se fixer sur des atomes initialement liés entre eux par une double ou une triple liaison, sans départ d'autres groupes d'atomes.

Exemple : Addition de chlorure d'hydrogène sur un alcène



- ★ Une réaction d'**élimination** est une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes portés par des atomes voisins sont retirés d'une molécule sans arrivée d'un autre groupe d'atomes. Il se forme alors une liaison multiple ou insaturation (liaison double, liaison triple ou cyclisation).

Exemple : Synthèse d'un alcène à partir d'un dérivé halogéné



- ★ Une réaction de **polymérisation** est une réaction chimique au cours de laquelle un monomère, petite molécule organique, réagit avec elle-même en très grand nombre. Il se forme alors des macromolécules appelées polymères.

b. Sélectivité de la réaction

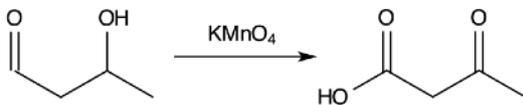
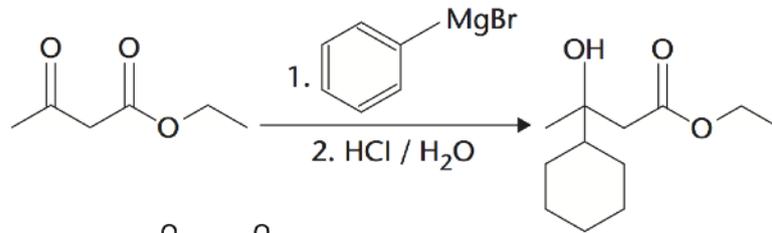
En synthèse organique on utilise souvent des composés polyfonctionnels. Ainsi, lors d'une réaction chimique, les différentes fonctions d'une même molécule sont susceptibles de réagir.

Pour ne faire réagir qu'une fonction de la molécule polyfonctionnelle, on utilise un **réactif chimiosélectif** qui réagira préférentiellement avec une des fonctions de la molécule.

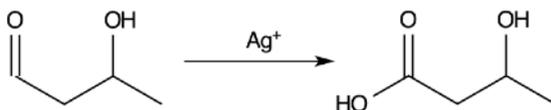
Une réaction est dite sélective lorsqu'elle aboutit à la formation majoritaire d'un produit parmi tous les produits possibles

Remarque : On peut souvent diriger la réaction vers la formation du produit d'intérêt en jouant sur les paramètres expérimentaux tels que la température, le solvant, le pH du milieu, etc

Exemples :



Réaction d'oxydation non sélective



Réaction d'oxydation sélective

c. Protection/déprotection de fonctions

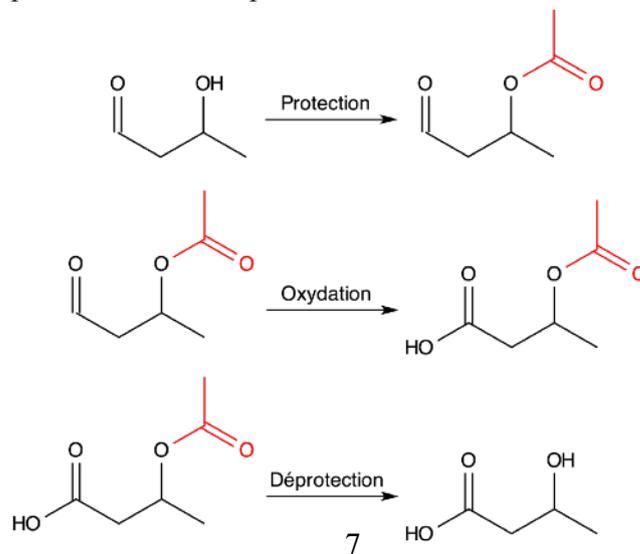
Lors de certaines synthèses au cours desquelles on ne peut recourir à une réaction sélective, il est alors nécessaire, **pour empêcher un groupe fonctionnel de réagir, de protéger ce groupe fonctionnel.**

La protection consiste à transformer temporairement un groupe fonctionnel en un autre groupe fonctionnel ne réagissant pas, appelé groupe protecteur. Le groupe protecteur est ensuite clivé : il s'agit de la déprotection.

Le composé servant à créer le groupe protecteur doit :

- réagir sélectivement avec la fonction à protéger
- être stable lors des réactions suivantes
- pouvoir être enlevé (clivé) facilement une fois la réaction terminée
- être tel que les étapes de protection et de déprotection aient un très bon rendement (2 étapes supplémentaires)

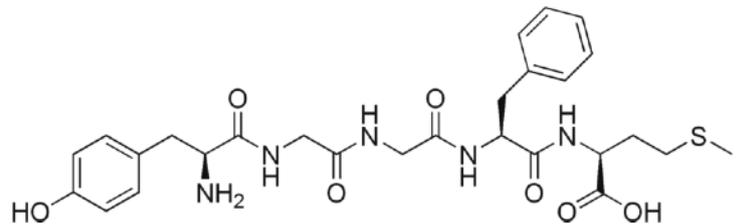
Exemple :



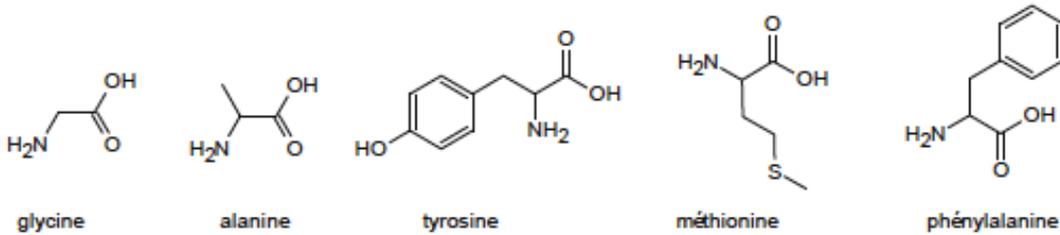
Application : Le cas des acides α -aminés et des liaisons peptidiques

La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α -aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs. Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.

Nous allons montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et de mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Metenképhaline dont la formule topologique est donnée ci-après :

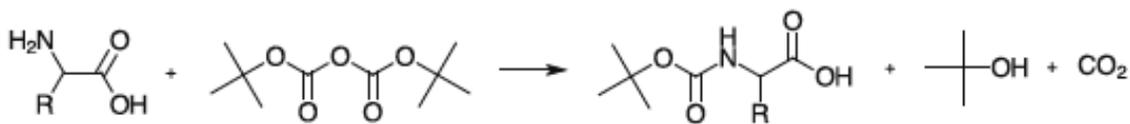


Document 1 : Exemples d'acides α -aminés présents dans l'organisme

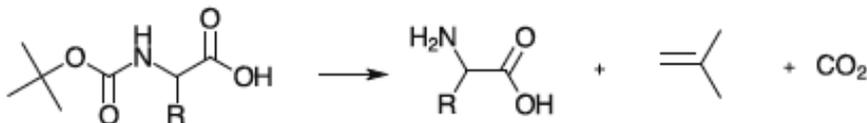


Document 2 : Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine

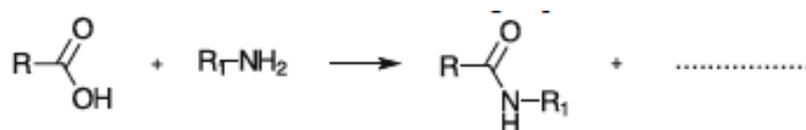
Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :



La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.



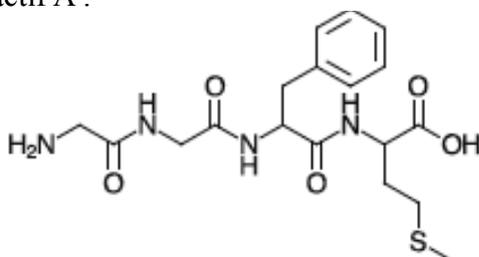
- À quoi reconnaît-on que les molécules du document 1 sont bien des acides aminés
- Identifier les 4 acides α -aminés différents nécessaires à la synthèse de la Met-enképhaline.
- Compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel obtenu.



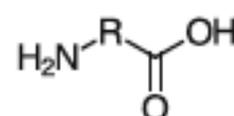
- En déduire s'il est possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir deux acides α -aminés différents ensemble sans précaution particulière. Justifier simplement.

On envisage la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants.

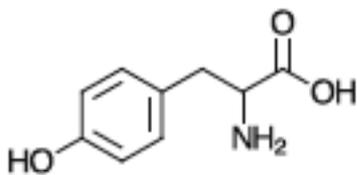
Réactif A :



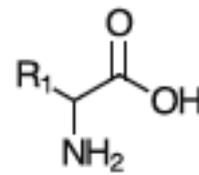
que l'on notera



Réactif B :



que l'on notera



Il est possible d'obtenir 4 pentapeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous.

e. Donner celles des deux autres.

Pentapeptide 1 (Met-enképhaline)	Pentapeptide 2

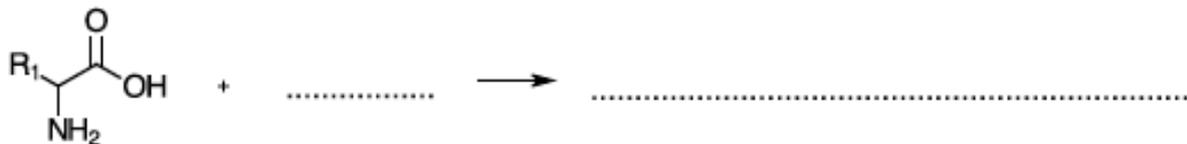
f. Déduire de la question précédente quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline.

g. À l'aide des documents, compléter le document ci-après présentant la suite de transformations chimiques à mettre en place afin de réaliser la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

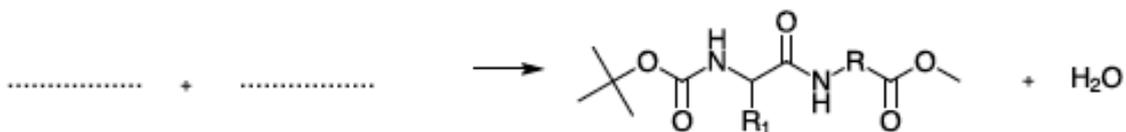
1. Protection du réactif A



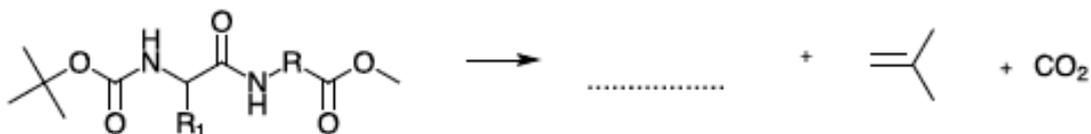
2. Protection du réactif B



3. Réaction entre le réactif A protégé et le réactif B protégé :



4. Déprotection de la fonction amine :



5. Déprotection de la fonction acide carboxylique :



Source : d'après Bac Nouvelle Calédonie, 2013

d. Synthèse écoresponsable

Un des **principaux enjeux actuels** est la prise en compte des conséquences de l'activité humaine sur l'environnement :

- Une **chimie durable et vivable** peut apporter des solutions : utilisation d'agroressources, choix de solvants et de réactifs moins toxiques, production de nouveaux matériaux à partir de plantes abondantes (sacs plastiques en amidon de maïs par exemple), économie d'atomes (limitation des déchets), traitement des déchets par transformation chimique pour stocker sous une forme inoffensive une espèce en vue d'un recyclage, etc...

- Une synthèse écoresponsable tendra également à **limiter la consommation énergétique** pour limiter non seulement les coûts de production mais aussi l'impact environnemental.

- Le rendement de la synthèse à lui seul ne permet pas de rendre compte de ces différents aspects pourtant prépondérants.



Application :

- Donner un exemple simple de produits ou de méthodes, illustrant les principes 1, 2, 3, 5, et 11 de la Chimie Verte