

## Stratégie de synthèse multi-étapes en chimie organique

## I. Les réactions de base de la synthèse en chimie organique

La chaîne carbonée d'une molécule est modifiée s'il y a création ou rupture de liaison carbone-carbone.

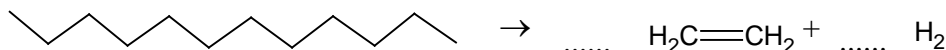
Dans le cas contraire il y a modification d'un ou plusieurs groupes caractéristiques.

## 1 Les craquages

Le **craquage catalytique** permet, en chauffant (500°C) et en présence d'un catalyseur, de **raccourcir une longue chaîne carbonée**.



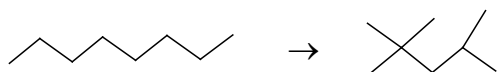
Le **vapocraquage** permet, en présence de vapeur d'eau et en chauffant plus fort (800°C), de **favoriser la formation d'alcènes** par craquage.



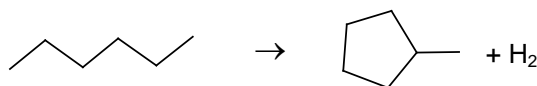
## 2 Le reformage

Le **reformage** est réalisé à haute température et à pression élevée en présence d'un catalyseur. Cette réaction modifie la chaîne carbonée de la molécule sans la craquer.

- Isomérisation (formation isomères avec ramifications)



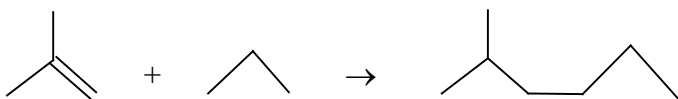
- Cyclisation



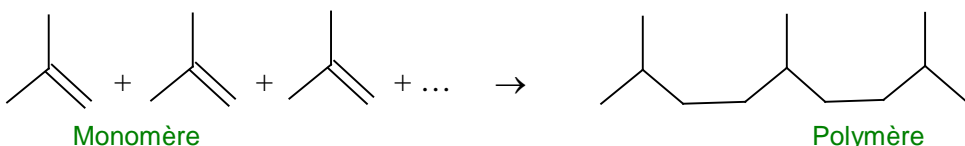
### 3 Allongement de chaîne

A l'inverse du craquage on peut allonger une chaîne carbonée par **alkylation** ou par **polymérisation** :

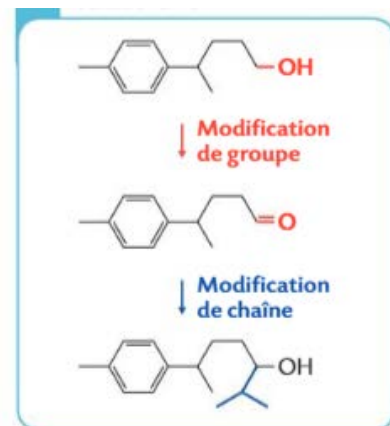
- Alkylation



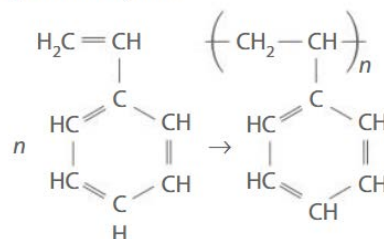
- Polymérisation



L'indice de polymérisation  $n$  est le nombre de motifs de monomères qui forment le polymère obtenu.



**EXEMPLE** La polymérisation du polystyrène à partir du styrène :



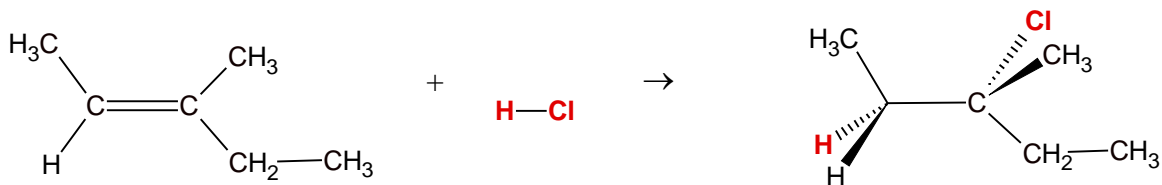
#### 4 Réaction de substitution

Une substitution est une réaction au cours de laquelle un atome ou un groupe d'atomes est remplacé (substitué) par un autre atome ou groupe d'atomes.



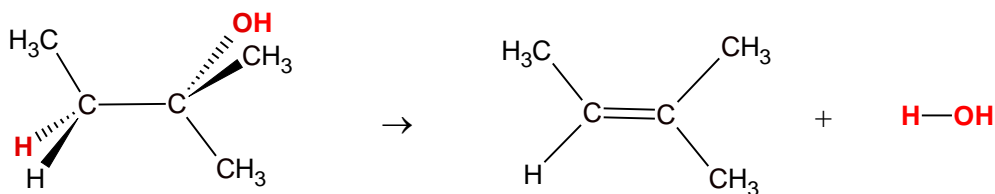
#### 5 Réaction d'addition

Une addition est un ajout d'atomes ou de groupes d'atomes sur une molécule possédant au moins une liaison multiple (molécule insaturée)



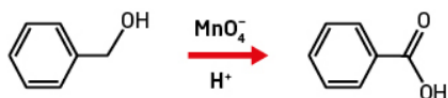
#### 6 Réaction d'élimination

Une élimination est un retrait d'atomes ou de groupes d'atomes sur une molécule conduisant à la formation d'une liaison double ou triple.



#### 7 Réaction d'oxydoréduction

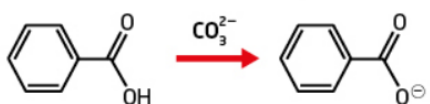
Oxydation de l'alcool benzylique en acide benzoïque



(couples oxydant-réducteur  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 / \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$  et  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ )

#### 8 Réaction acide-base

Transformation de l'acide benzoïque en ion benzoate

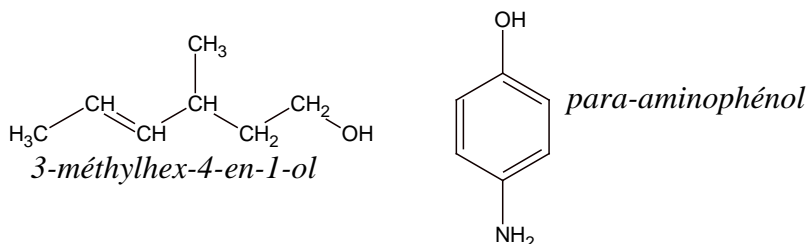


(couples acide-base  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 / \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$  et  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ )

## II. Sélectivité d'une réaction

### 1 Les composés polyfonctionnels

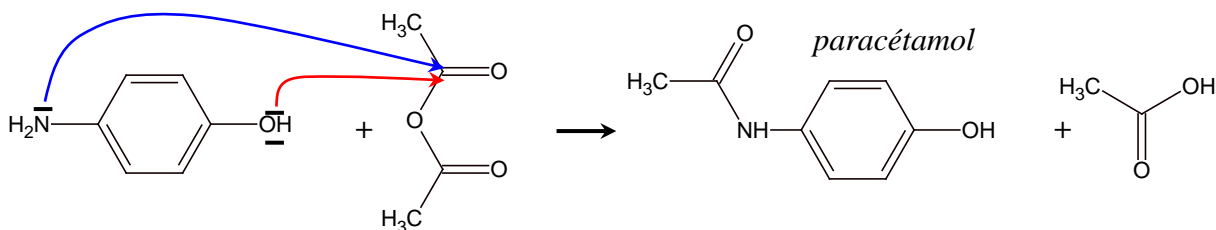
Un composé est dit **polyfonctionnel** s'il possède **plusieurs groupes caractéristiques** :



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.

Exemple : synthèse du paracétamol



L'anhydride acétique est chimiosélectif car il réagit préférentiellement avec une des deux fonctions présentes dans le para-aminophénol.

Une réaction est sélective lorsque, parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elle réagit préférentiellement avec le réactif considéré. Ce réactif est alors dit chimiosélectif.

## 2 Protection de fonction

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.**

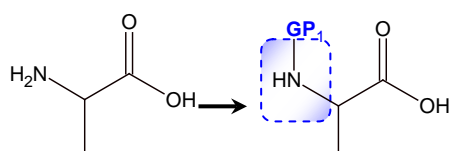
Cette protection consiste à transformer temporairement ce groupe fonctionnel en un autre groupe fonctionnel ne réagissant pas, appelé **groupe protecteur**.

Le composé servant à créer le groupe protecteur doit :

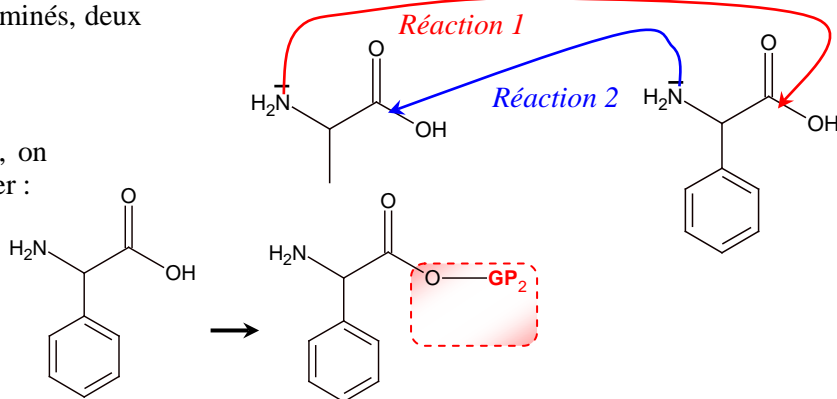
- réagir sélectivement avec la fonction à protéger
- être stable lors des réactions suivantes
- pouvoir être enlevé (clivé) une fois la réaction terminée
- être tel que les étapes de protection et de déprotection aient un très bon rendement (2 étapes supplémentaires)

Exemple : Lorsqu'on présente deux acides  $\alpha$ -aminés, deux réactions peuvent avoir lieu :

Pour en empêcher une au bénéfice de l'autre, on protège les fonctions que l'on souhaite préserver :

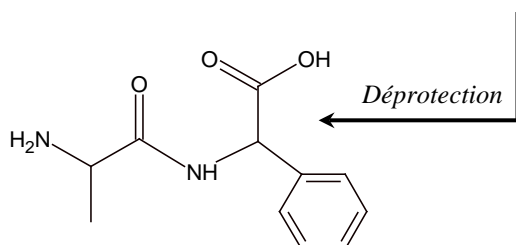
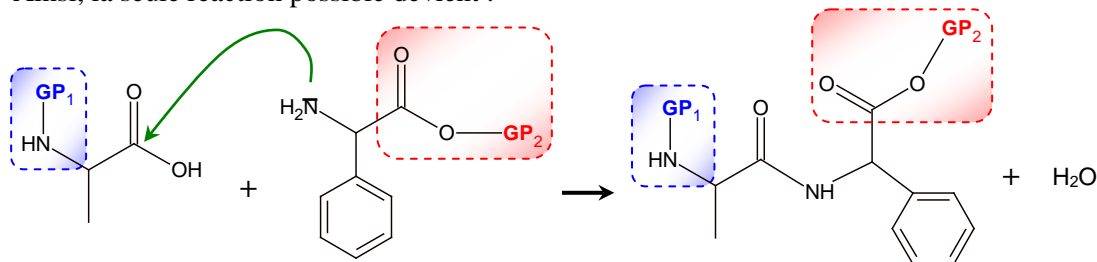


Protection du groupement amine



Protection du groupement carboxyle

Ainsi, la seule réaction possible devient :



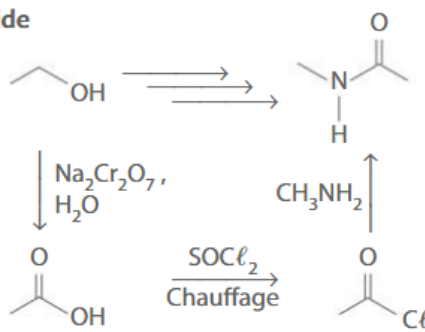
Pour finir cette synthèse, les deux groupes protecteurs sont ensuite **clivés** de leur position et on récupère le produit final.

### III – Synthèse multi-étapes.

Le chimiste ne parvient pas toujours à fabriquer une molécule à partir d'une autre en une seule étape. Beaucoup de synthèses chimiques passent par la formation de produits intermédiaires et se font en plusieurs étapes. Le chimiste puise dans sa banque de réactions pour élaborer son protocole.

**EXEMPLE** La synthèse du N-méthyléthanamide à partir de l'éthanol fait intervenir trois étapes

**Étape 1**  
L'éthanol est transformé en acide éthanoïque par une réaction d'oxydation. La fonction alcool se transforme en fonction acide carboxylique.



**Étape 2**  
L'acide éthanoïque est transformé en chlorure d'éthanyle.  
Le groupe hydroxyle est remplacé par un atome de chlore : c'est une réaction de substitution.

**Étape 3**  
Le chlorure d'éthanyle est transformé en N-méthyléthanamide. L'atome de chlore est remplacé par le groupe  $\text{CH}_3\text{—NH—}$ . C'est une réaction de substitution.