

Le but de cette activité est d'apprendre à élaborer une **séquence réactionnelle de synthèse** d'une espèce à partir d'une **banque de réactions** ainsi que d'identifier les étapes de **protection** / **déprotection** et justifier leur intérêt.

### Doc. 1 Banque de réaction

Les réactions en chimie organiques sont nombreuses. Des **banques de réactions** regroupent les informations sur la réactivité des espèces organiques de différentes familles fonctionnelles en spécifiant les conditions expérimentales dans lesquelles les espèces réagissent ou ne réagissent pas.

### Doc. 2 Schéma de transformation

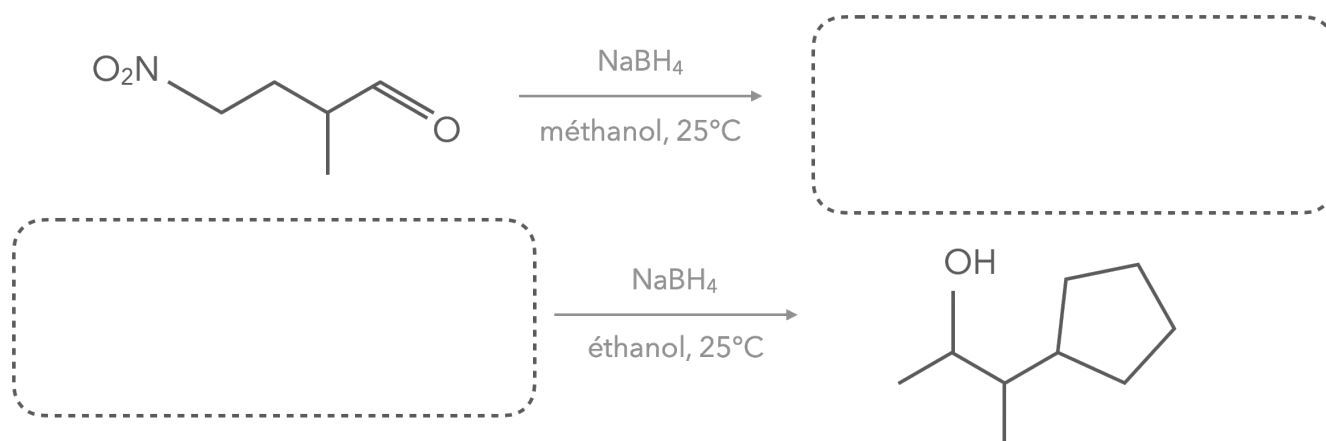
Dans cette activité, plutôt que des équations de réactions, on utilise des **schémas de transformation**. Un schéma de transformation mentionne uniquement l'espèce de départ et l'espèce cible, sans nécessairement traduire la conservation des éléments. Il est d'usage de mentionner des conditions opératoires sur une flèche représentant le sens de réalisation de la transformation.

Un schéma d'une transformation peut faire apparaître l'utilisation successive de conditions opératoires différentes. Dans ce cas, l'ordre de ces conditions est indiqué au moyen de numéros. Le composé formé intermédiairement n'est pas isolé expérimentalement et n'est pas représenté sur le schéma.

## A. Premiers pas

Un petit premier exemple pour se familiariser à l'utilisation d'une banque (ici très réduite).

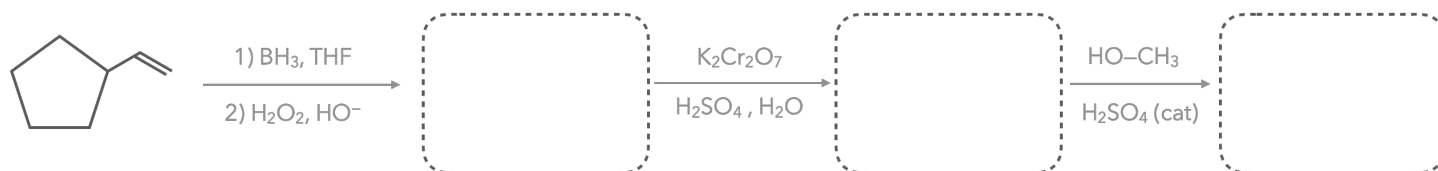
1. Proposer les formules topologiques des espèces manquantes lors des séquences suivantes :



Extrait de la banque de réactions : « Réduction des aldéhydes et cétones »

| précurseur | cible  | Exemple de schéma de réaction |         |
|------------|--------|-------------------------------|---------|
| aldéhyde   | alcool |                               | rdt 82% |
| cétone     | alcool |                               | rdt 85% |

2. Représenter les structures des espèces manquantes obtenues lors de la séquence de transformations suivante :



Extraits de la banque de réactions :

| Hydroboration, oxydation d'alcène |                    |   |
|-----------------------------------|--------------------|---|
| alcène                            | alcool             | <p>Le groupe « -OH » se fixe sur l'atome de carbone le moins encombré de la double liaison C=C.</p> |
| Estérification                    |                    |   |
| acide carboxylique                | ester              |   |
| Oxydation d'alcool                |                    |   |
| alcool                            | acide carboxylique |   |

## B. Élaborer une séquence de réactions

Proposer une séquence multi-étapes permettant de synthétiser, à partir de l'alcène, l'alcool dont la structure est représentée ci-dessous :

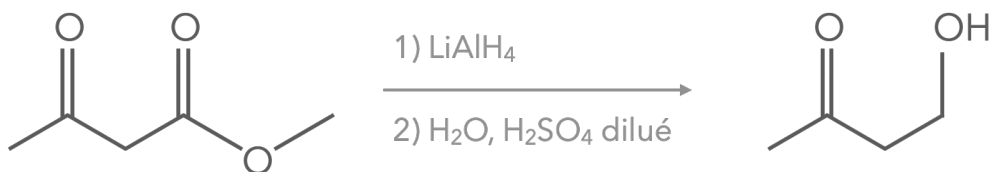


Extraits de la banque de réactions :

| Formation d'organomagnésien  |                 |   |
|--|-----------------|---|
| halogénoalcane   | organomagnésien |   |
| Formation d'alcool<br>sans rallongement de chaîne (réduction par NaBH <sub>4</sub> ) |                 |   |
| cétone   | alcool          |   |
| avec allongement de chaîne (réduction par un organomagnésien)                        |                 |   |
| cétone   | alcool          |   |
| Hydratation d'un alcène  |                 |   |
| alcène   | alcool          | <p>Le groupe –OH sur l'atome de carbone de la liaison C=C le plus substitué</p> |
| Formation d'halogénoalcane   |                 |   |
| alcool   | halogénoalcane  |   |

### C. Identifier la nécessité d'une protection de groupe caractéristique

La séquence de réactions suivantes peut-elle conduire à l'espèce dont la structure est représentée ci-dessous ? Si non, proposer une modification de la séquence.



Extraits de la banque de réactions :

| Réduction d'un ester par $\text{LiAlH}_4$             |                |  |
|---|----------------|--|
| ester   | alcool         | <chem>CC(=O)OC</chem> $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{LiAlH}_4}$ <chem>CCO</chem>                                   |
| ester   | alcool         | <chem>CC(=O)C(C(=O)OCC)C(=O)OC</chem> $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{LiAlH}_4}$ <chem>CC(O)C(C(O)CC)C(=O)OC</chem> |
| Réduction d'un aldéhyde par action de $\text{NaBH}_4$ |                |  |
| aldéhyde  | alcool         | <chem>OC(=O)CCCC1=CC=CC=C1C(=O)OC</chem> $\xrightarrow[\text{éthanol}]{\text{NaBH}_4}$ <chem>OC1=CC=CC=C1C(=O)OC</chem>  |
| Réduction d'une cétone par action de $\text{LiAlH}_4$ |                |  |
| cétone  | alcool         | <chem>CC(=O)CCC=O</chem> $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ dilué}]{1) \text{LiAlH}_4}$ <chem>CC(O)CCO</chem>                           |
| Formation d'un acétal                                 |                |  |
| cétone  | acétal         | <chem>CC(=O)CCC(=O)OC</chem> $\xrightarrow[\text{APTS}]{\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}}$ <chem>CC1(COC1CCC(=O)OC)OCCO</chem>                              |
| Hydrolyse d'un acétal                                 |                |  |
| acétal  | halogénoalcane | <chem>CC1(COC1CCCC1)OCCO</chem> $\xrightarrow[\text{acide}]{\text{H}_2\text{O}}$ <chem>CC(=O)C1CCCC1</chem> + <chem>OCCO</chem>  |

## D. Importance des conditions opératoires

Proposer une séquence de plusieurs réactions permettant de transformer l'aldéhyde dont la structure est représentée ci-dessous en alcène :

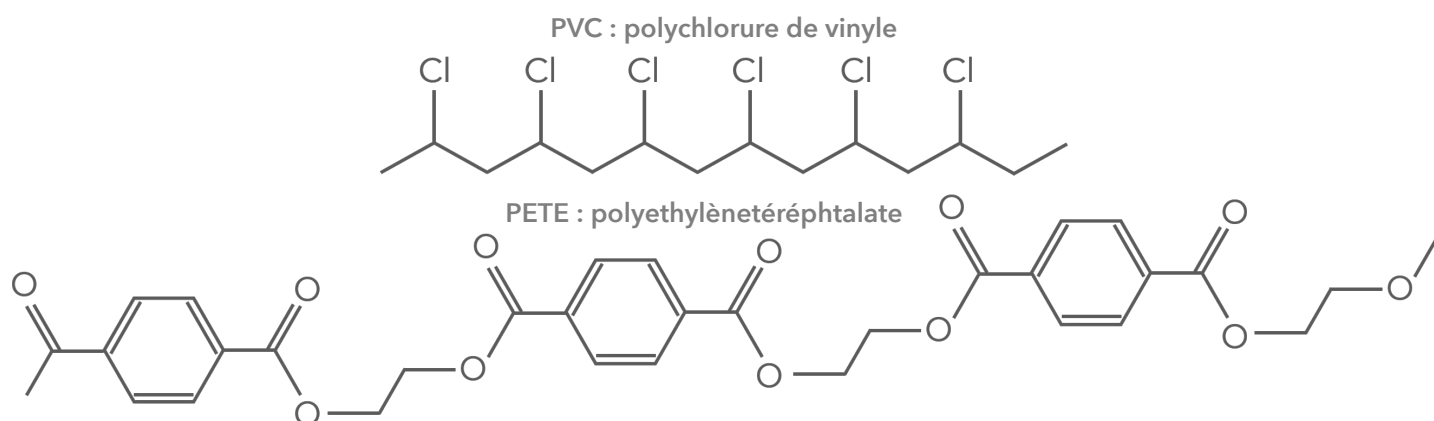


Extraits de la banque de réactions :

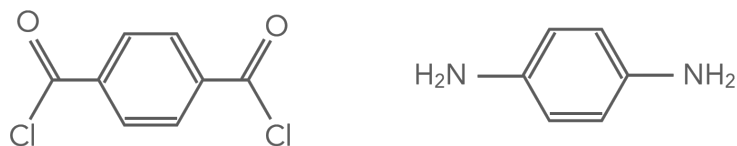
| Formation d'un alcène par élimination sur un halogénoalcane |                |             |
|---|----------------|-------------|
| halogénoalcane  | alcène         | <br>rdt 79% |
| Formation d'un halogénoalcane                               |                |             |
| alcool  | halogénoalcane | <br>rdt 73% |
| Substitution sur un halogénoalcane                          |                |             |
| halogénoalcane  | éther          | <br>rdt 91% |
| Réduction d'un aldéhyde                                     |                |             |
| aldéhyde  | alcool         | <br>rdt 85% |

## E. Synthèse de polymères

Les polymères sont formés de molécules de très grandes tailles (appelées aussi macromolécules) présentant la ou les mêmes unités de répétition. Ils entrent dans la composition de nombreuses matières plastiques. Les chaînes des macromolécules formant deux polymères, le PVC et le PETE, sont représentés ci-dessous.



- À partir de la banque de réactions, retrouver les structures des espèces réactives nécessaires pour les obtenir.
- Représenter la structure du Kevlar obtenu à partir des deux monomères représentés ci-après. Le kevlar entre dans la fabrication de gilets pare-balle, voiles de bateau, etc.



Extraits de la banque de réactions :

| Exemple d'estérification   |  |
|--|--|
| <p>Reaction of 3-methyl-2-butanone with <math>\text{NaBH}_4</math> in ethanol to form 3-methyl-2-butanol. Yield: rdt 85%.</p>  |  |
| Exemples de polycondensations  |  |
| <p>Two polycondensation reactions are shown. The first reaction involves allyl chloride and allyl phenyl ether, resulting in a polymer chain with alternating chloromethyl and phenyl groups. The second reaction involves allyl phenyl ether and allyl phenyl ether, resulting in a polymer chain with alternating phenyl groups.</p> |  |
| Exemple d'acylation d'une amine  |  |
| <p>Reaction of benzoic acid with methanol (<math>\text{CH}_3\text{OH}</math>) catalyzed by <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> (cat) and heating to form methyl benzoate. Yield: rdt 70%.</p>   |  |

## F. Synthèses écoresponsables

En vous appuyant sur les exemples présentés dans la banque de réactions ci-dessous, et en les complétant par des recherches personnelles, comparer les voies de synthèse proposées en termes de toxicité, de production de déchets, de consommation d'énergie et de rendement.

| Deux voies de synthèses proposées pour la formation de l'éthanoate de butyle  |  |
|---|--|
| <p>Reaction of acetic acid with 1-butanol (<math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math>) catalyzed by concentrated <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> for 30 min at <math>120^\circ\text{C}</math> to form butyl acetate and acetic acid. Yield: rdt 50%.</p> |  |
| <p>Reaction of acetic anhydride with 1-butanol (<math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}</math>) for 20 min at <math>60^\circ\text{C}</math> to form butyl acetate and acetic acid. Yield: rdt 90%.</p>  |  |
| Deux voies de synthèses proposées pour la formation de l'éthanoate de butyle  |  |
| <p>Reaction of 1-bromo-2-nitrobenzene with diethylamine (<math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math>) in toluene + eau, catalyzed by TBAB, for 1 h reflux to form 1-(diethylamino)-2,4-dinitrobenzene and HBr. Yield: rdt 48%.</p>                        |  |
| <p>Reaction of 1-bromo-2-nitrobenzene with diethylamine (<math>\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math>) in ethanol + eau, using micro-ondes for 5 min to form 1-(diethylamino)-2,4-dinitrobenzene and HBr. Yield: rdt 75%.</p>                              |  |