

Stratégies et sélectivité en synthèse organique

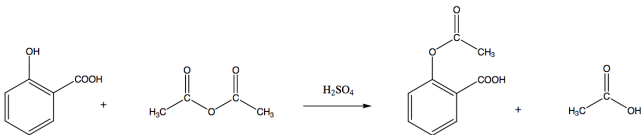
Niveau : lycée

Pré-requis :

- ▶ transformations en chimie organique
- ▶ nomenclature
- ▶ représentation des molécules
- ▶ techniques expérimentales en chimie organique
- ▶ spectroscopies IR et RMN

Expérience : synthèse de l'aspirine

▫ Equation de réaction



▫ Protocole

Réaliser la synthèse de l'aspirine en chauffant pendant 20 min à une température comprise entre 55 et 65 °C un mélange d'acide salicylique, d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique.

Choisir les quantités de réactifs en prenant en compte des préoccupations liées au développement durable.

Source : eduscol

Synthèse du produit brut réalisée en préparation ; devant le jury, lancer une CCM.

I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

1) Avant la synthèse : protocole et paramètres de la synthèse

Déterminer le protocole → choix :

- ▶ des réactifs et de leur quantités
- ▶ du solvant adapté
- ▶ du catalyseur
- ▶ des conditions expérimentales (température, durée de la réaction...)
- ▶ du montage approprié : ici, montage à reflux.

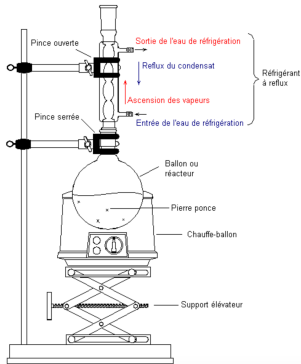
On cherche à avoir le meilleur rendement possible...

I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

1) Avant la synthèse : protocole et paramètres de la synthèse

...mais il faut respecter certaines contraintes :

- ▶ la sécurité,
- ▶ les coûts,
- ▶ l'impact environnemental.



I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

2) Traitement et analyse du produit

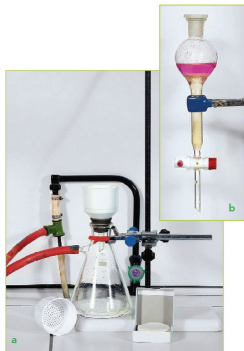
Isolement : étape qui consiste à séparer le produit d'intérêt du reste des espèces chimiques présentes (sous-produits, catalyseur, réactifs en excès)

Produit brut : ce qui est obtenu après la séparation.

Méthodes de séparation :

- ▶ Pour les solides : filtration sur Büchner. Principe : cf. expérience.
- ▶ Pour les liquides : extraction liquide-liquide. Principe : transférer sélectivement des espèces présente dans un solvant vers un autre solvant non miscible avec le premier, dans lequel elles sont plus solubles.

Expérience : filtration sur Büchner de l'aspirine



Pour récupérer le plus de produit possible : bien rincer le ballon et laver le solide avec un liquide froid (pour limiter la solubilité)

Source : Physique-Chimie Tle S, Durupthy et Dulurans, Hachette, 2012

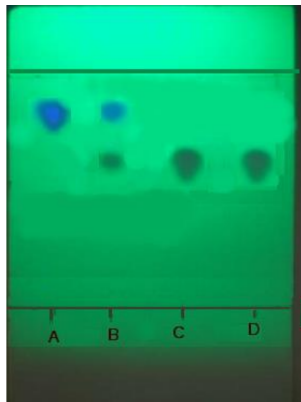
I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

2) Traitement et analyse du produit

Caractérisation : on veut vérifier

- ▶ que le produit synthétisé est le bon,
 - ▶ CCM
 - ▶ spectroscopie (IR ou RMN)
- ▶ que sa pureté est acceptable
 - ▶ mesure de la température de fusion (banc Koffler)
 - ▶ mesure de l'indice de réfraction.

Expérience : caractérisation du produit brut par CCM



Source : fmarchand67.com

Dépôts :

- ▶ A : acide salicylique pur
- ▶ B : produit brut
- ▶ C : produit purifié
- ▶ D : aspirine commercial

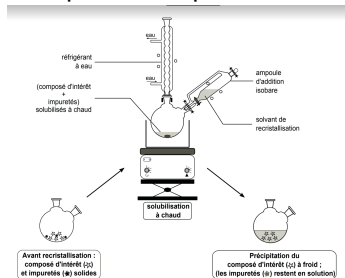
I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

2) Traitement et analyse du produit

Purification : étape qui permet d'éliminer les impuretés résiduelles dans le brut pour aboutir au produit **purifié**.

Méthodes :

- ▶ pour les solides : recristallisation. Expérience : recristallisation de l'aspirine.
- ▶ pour les liquides : distillation.



Source : Techniques expérimentales en chimie, Anne-Sophie Bernard, Sylvain Clède, Matthieu Emond, Hélène Monin-Soyer,

I. Conception et optimisation d'un procédé chimique

3) Rendement d'une synthèse, discussion des résultats

Rendement : rapport de la quantité de produit obtenue sur la quantité maximale possible :

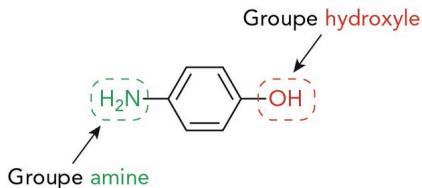
$$\eta = \frac{n_{\text{produit}}}{n_{\text{max}}}$$

- ▶ Chaque étape diminue le rendement : compromis entre rendement et pureté.
- ▶ N'est pas un paramètre à optimiser indépendamment des autres : peut diminuer la rentabilité.

Expérience : calcul du rendement pour la synthèse de l'aspirine.

II. Sélectivité en chimie organique

1) **Composés polyfonctionnels** Un composé polyfonctionnel contient plusieurs groupes caractéristiques. Exemple : le **para-aminophénol**

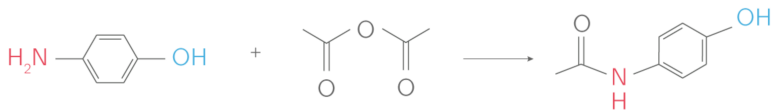


Source : Physique-Chimie Tle S, Durupthy et Dulurans, Hachette, 2012

II. Sélectivité en chimie organique

2) Chimiosélectivité et synthèse sélective

Synthèse du paracétamol :



Définition : une réaction est dite sélective lorsque parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elles réagit préférentiellement avec le réactif considéré, qui est alors dit *chimiosélectif*.

Propriété : le caractère sélectif ou non d'une réaction dépend des conditions expérimentales.

II. Sélectivité en chimie organique

3) Protection de fonction

Lorsqu'on ne peut pas utiliser de réactif chimiosélectif, on peut provoquer la chimiosélectivité : protection de fonction.

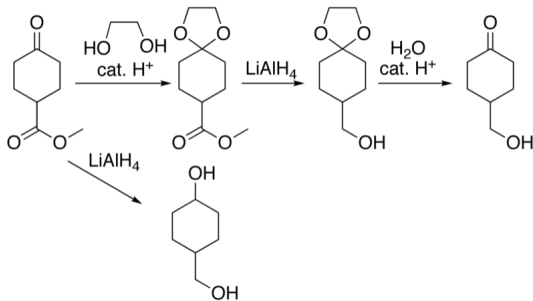
On appelle **groupe protecteur** un groupe caractéristique volontairement créé dans une molécule polyfonctionnelle, dans le but de bloquer la réactivité de l'une de ses fonctions. En pratique, on transforme temporairement une fonction réactive en une autre fonction non réactive.

Le groupe protecteur doit avoir les propriétés suivantes :

- ▶ il doit réagir sélectivement avec la fonction à protéger,
- ▶ il doit être stable lors des étapes suivantes,
- ▶ il doit pouvoir être enlevé facilement et de façon sélective lorsque la protection n'est plus nécessaire.

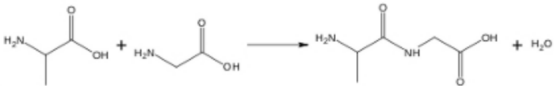
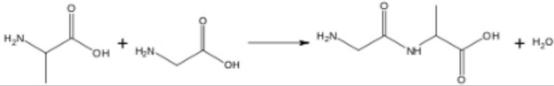
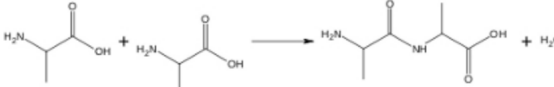
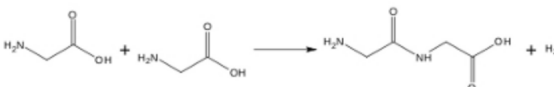
II. Sélectivité en chimie organique

3) Protection de fonction



II. Sélectivité en chimie organique

4) Protection de fonction : application à la synthèse peptidique

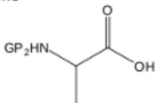
Dipeptide	Equation de la réaction
Ala-Gly	
Gly-Ala	
Ala-Ala	
Gly-Gly	

Source : culturescience.chimie.ens.fr

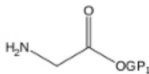
II. Sélectivité en chimie organique

4) Protection de fonction : application à la synthèse peptidique

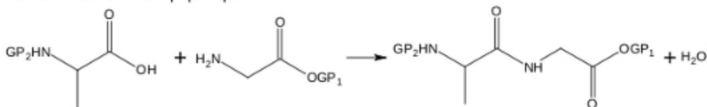
▫ Alanine protégée sur sa fonction amine



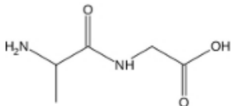
▫ Glycine protégée sur sa fonction acide carboxylique



▫ Formation de la liaison peptidique



▫ Dipeptique déprotégé



Source : culturescience.chimie.ens.fr