

Stratégie et sélectivité en chimie organique

Introduction :

La synthèse de molécules organiques complexes, ayant des propriétés désignées à l'avance, reste un défi majeur pour les chimistes. Ainsi, le chemin de synthèse permettant d'obtenir une molécule cible passera souvent par plusieurs étapes, on parle alors de synthèse multi-étapes.

Ce cours présentera tout d'abord une panoplie de réactions chimiques permettant d'élaborer une séquence réactionnelle de synthèse. Ensuite, nous traiterons les conditions expérimentales et leur influence sur les réactions. Enfin, nous aborderons la notion de synthèse chimique écoresponsable et en exposerons quelques principes.

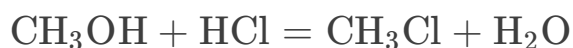
1 | Les réactions organiques

En chimie organique, une réaction chimique fait intervenir très souvent plusieurs molécules. Il est d'usage de désigner la molécule « principale » par le terme **substrat** et « réactif » celle qui permet de modifier le substrat.



Exemple

Prenons l'exemple du méthanol réagissant avec l'acide chlorhydrique, afin de mieux appréhender la notion de substrat et de réactif en chimie organique.



Ici, nous voulons transformer cet alcool en dérivé chloré et non donner de l'eau.

L'alcool est bien le substrat (molécule principale) et **HCl** est le réactif ayant permis la modification du substrat.

a. Les réactions modifiant le réactif

Une molécule organique peut subir différents types de réactions qui provoquent une modification de sa chaîne carbonée ou de ses éventuels groupements fonctionnels.

Cinq types de réactions organiques sont détaillées ci-dessous.

1 Les réactions de substitution



Définition

Réaction de substitution :

Une réaction de substitution est un type de réaction organique durant laquelle un atome ou un groupe d'atomes du groupement fonctionnel est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.

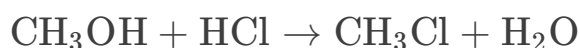


© SCHOOLMOUV



Exemple

Voici l'équation chimique de la synthèse du dérivé chloré :



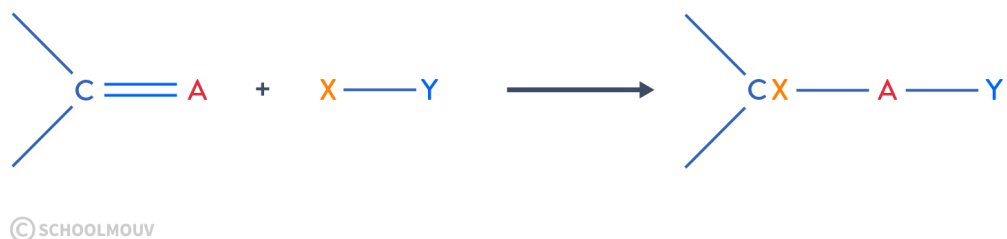
2 Les réactions d'addition



Définition

Réaction d'addition :

Une réaction d'addition est un type de réaction organique durant laquelle un réactif s'additionne sur une liaison multiple pour donner un seul produit par ouverture de cette liaison multiple. Une réaction d'addition peut s'appliquer sur une chaîne carbonée insaturée ou sur certains groupements fonctionnels.



À retenir

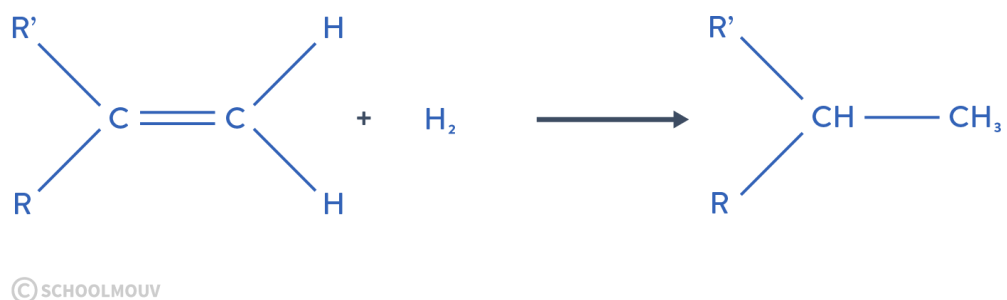
Suite à une réaction d'addition :

- le produit formé possède une liaison double, si le réactif avait une liaison triple ;
- le produit formé possède une liaison simple, si le réactif avait une liaison double.

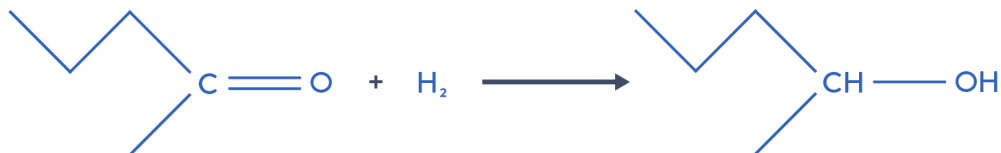


Exemple

- Voici l'équation chimique de la transformation d'un alcène en alcane, suite à l'addition du dihydrogène sur la double liaison :



- Voici l'équation chimique de la transformation d'une cétone en alcool, suite à l'addition du dihydrogène :



© SCHOOLMOUV

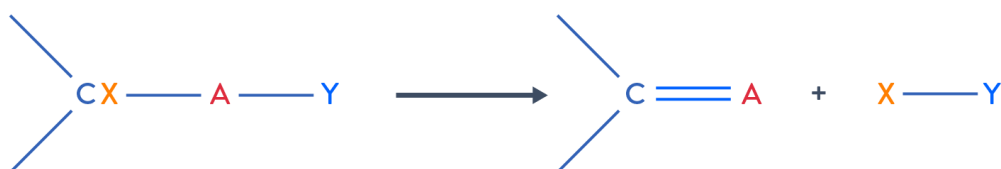
3 Les réactions d'élimination



Définition

Réaction d'élimination :

Une réaction d'élimination est un type de réaction organique durant laquelle une liaison simple se transforme en une liaison double par élimination de deux substituants.



© SCHOOLMOUV



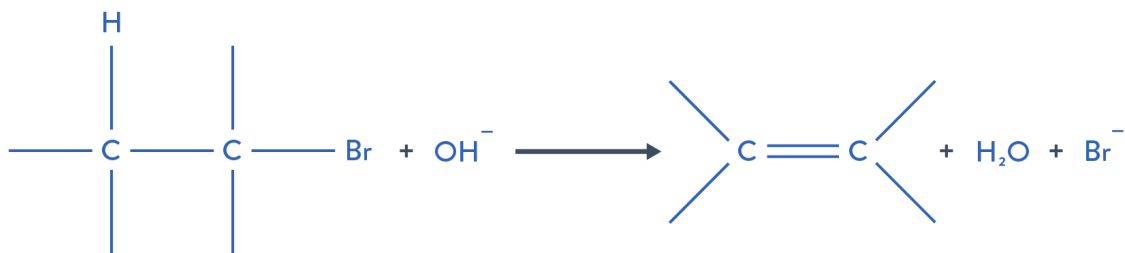
À retenir

Une réaction d'élimination est l'inverse d'une réaction d'addition.



Exemple

Voici l'équation chimique de la transformation d'un dérivé halogéné en alcène en présence d'une base forte :



© SCHOOLMOUV

4 Les réactions d'oxydoréduction



Définition

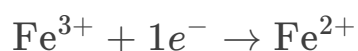
Réaction d'oxydoréduction :

Une réaction d'oxydoréduction est un type de réaction organique durant laquelle il y a un échange d'un ou plusieurs électrons. L'oxydant capte un ou plusieurs électrons pour former le réducteur.



Exemple

Voici l'équation chimique de la transformation d'un ion Fer(III) en Fer(II) :



5 Les réactions acide/base



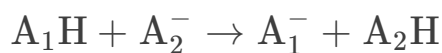
Définition

Réaction acide/base :

Une réaction acido-basique est un type de réaction organique durant laquelle il y a un échange d'un ou de plusieurs protons (H^+). L'acide libère un ou plusieurs protons, captés par la base.

Ainsi, il y a une réaction entre l'acide A_1H d'un couple et la base A_2^- d'un

autre, pour former les espèces conjuguées, selon l'équation chimique suivante :



Exemple

Une réaction acido-basique se produit lorsque l'acide acétique est mis en présence de soude. Voici les deux couples mis en jeu ici :



Ainsi, l'équation chimique de la réaction d'un acide acétique avec la soude donne l'ion acétate correspondant et l'eau :



© SCHOOLMOUV

b.

Les réactions de polymérisation



Définition

Réaction de polymérisation :

La réaction de polymérisation est un type de réaction durant laquelle des molécules, appelées monomères, s'assemblent en de longues chaînes macromoléculaires, appelées polymères.

Ainsi on distingue deux façons d'obtenir des polymères : la polyaddition et la polycondensation.

Polyaddition et polycondensation :

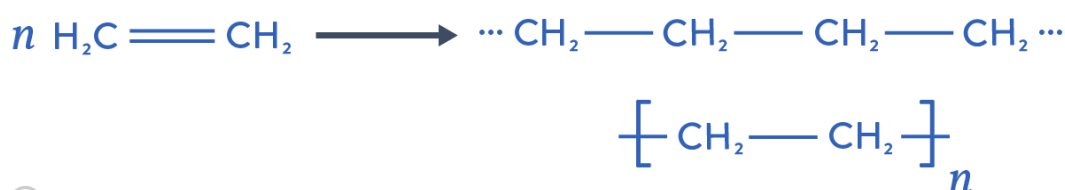
- 1 La polyaddition est une réaction de polymérisation en chaîne. Par addition d'un seul monomère **A**, on obtient un polymère, noté $[-A-]_n$, sans élimination de molécule.
- 2 La polycondensation est une réaction de polymérisation par étapes. Plusieurs monomères réagissent entre eux pour former un polymère, que l'on peut noter $[-A - B-]_n$, avec élimination de petites molécules.



Les monomères possèdent un ou plusieurs **centres réactifs** permettant de créer une liaison covalente avec une autre molécule. Ces centres réactifs peuvent être une liaison multiple capable de s'ouvrir ou un groupement fonctionnel réactif.



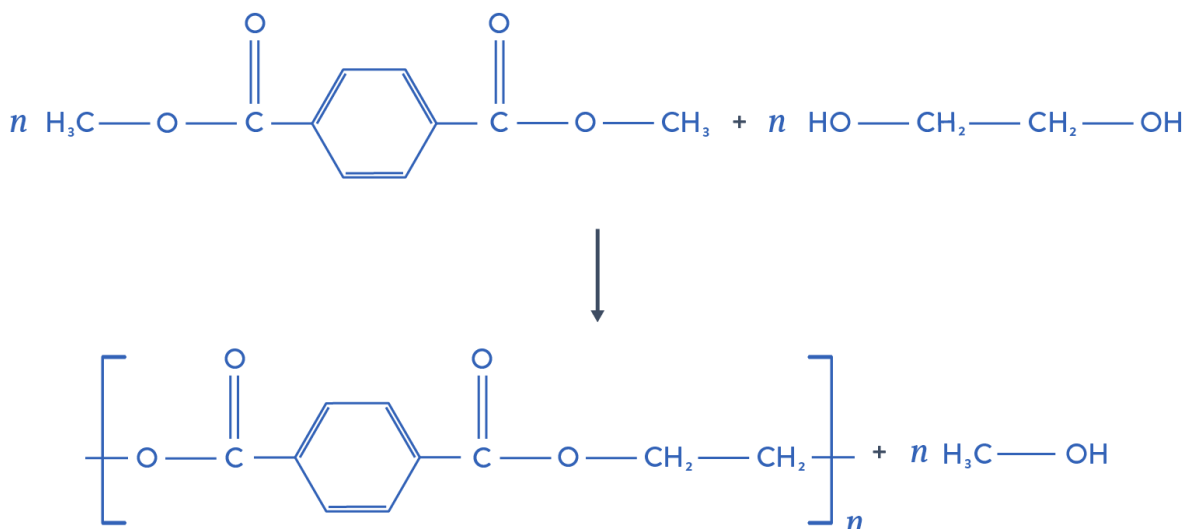
- 1 Voici l'équation chimique de la polymérisation de l'éthylène en polyéthylène ;



© SCHOOLMOUV

→ Le centre réactif est la double liaison.

- 2 Voici l'équation chimique de la polymérisation d'un ester et d'un alcool en polyéthylène téréphtalate :



© SCHOOLMOUV

→ Nous remarquons ici deux centres réactifs, conduisant à une estérification.

2 | Les conditions expérimentales et leur influence sur les réactions

La synthèse d'un produit organique désiré résulte d'une étude approfondie de la réactivité des réactifs et de l'influence des conditions expérimentales.

La **vitesse d'une réaction** est déterminée en fonction d'une réaction donnée, d'un milieu donné et d'un protocole expérimental donné, c'est-à-dire les méthodes et les étapes utilisées pour mener à bien l'expérience en laboratoire.

Tout abord, il est possible d'augmenter la vitesse en faisant varier les facteurs cinétiques expérimentaux d'une réaction, c'est-à-dire en y ajoutant un catalyseur, en augmentant la température ou la pression, ou encore en augmentant la concentration de certains réactifs.

a. L'influence du catalyseur

En chimie organique, des réactifs peuvent donner plusieurs produits différents puisque plusieurs réactions peuvent avoir lieu simultanément. Pour accélérer une réaction organique, un **catalyseur** peut être utilisé.



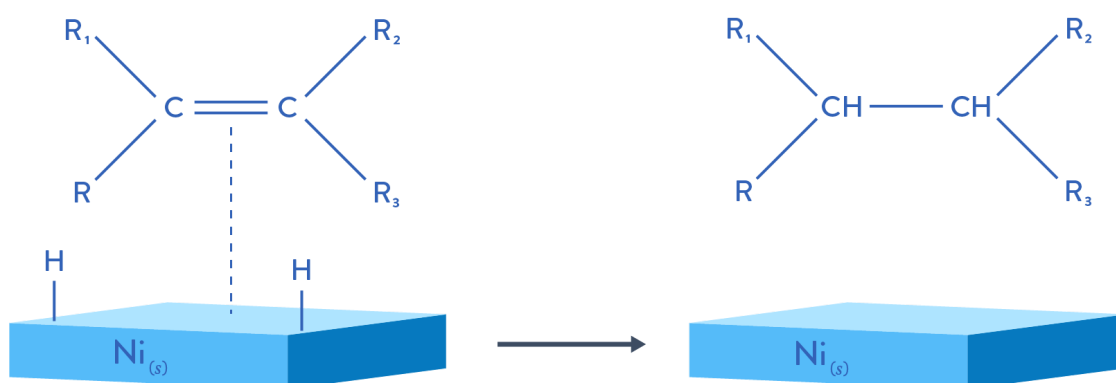
Un **catalyseur** est une espèce chimique capable d'accélérer une réaction sans être consommé. Ainsi, il n'apparaît pas dans l'équation bilan.

→ Cependant, quand une molécule est **polyfonctionnelle**, c'est-à-dire une molécule possédant plusieurs sites réactifs, alors un réactif ou un catalyseur peut mener à des produits indésirables.



Exemple

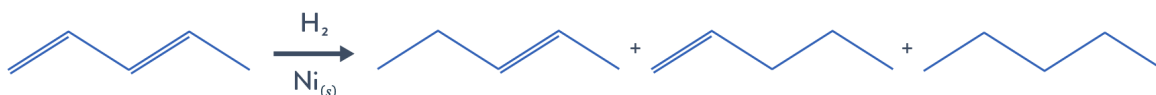
La réaction d'hydrogénation de doubles liaisons est une réaction catalysée par le nickel solide :



© SCHOOLMOUV

→ Un alcène est transformé en alcane.

Dans le cas où la molécule possède plusieurs doubles liaisons, comme la molécule suivante, plusieurs produits sont obtenus :



© SCHOOLMOUV

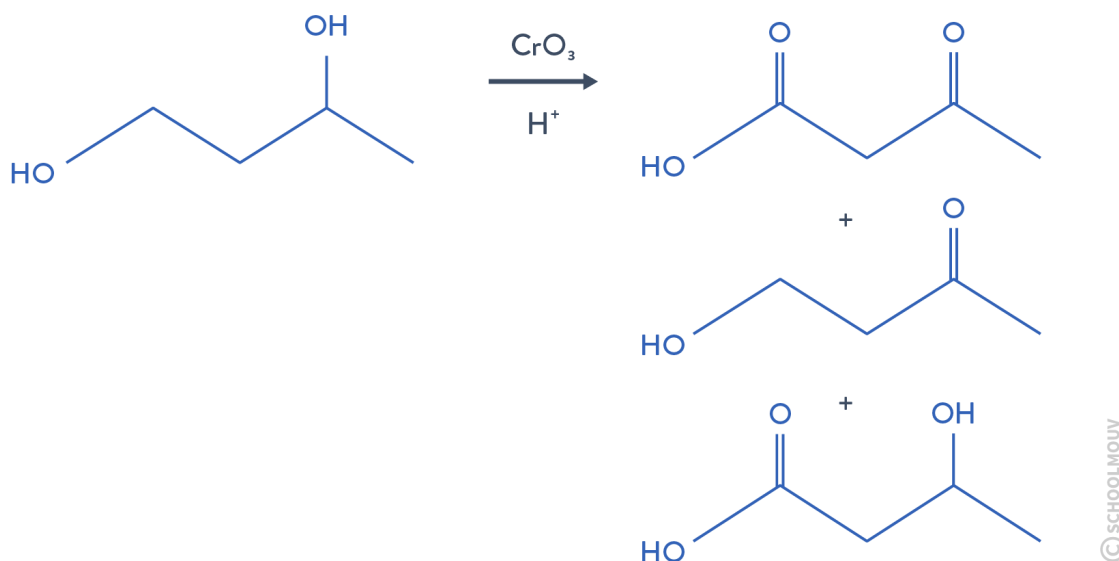


Exemple

Prenons l'exemple de l'oxydation des alcools primaires en acides carboxyliques et des alcools secondaires en cétones en utilisant le réactif de Jones (CrO_3 dans un milieu acide concentré $[\text{H}^+]$), pour montrer

l'apparition de produits indésirables.

Dans le cas où la molécule possède plusieurs fonctions alcool, comme la molécule suivante, plusieurs produits sont obtenus :



Dans certains cas, tous les produits obtenus n'intéressent pas les chimistes, il faut donc augmenter le rendement du produit désiré et réduire celui des produits secondaires indésirables.



Rappel

Le **rendement** d'une synthèse est le rapport de la quantité de matière du produit formé sur la quantité de matière du produit maximal théorique.

Pour cela, les chimistes utilisent un réactif ou un catalyseur **chimiosélectif** pour que la réaction soit **sélective** vers le produit désiré.



Définition

Réactif chimiosélectif :

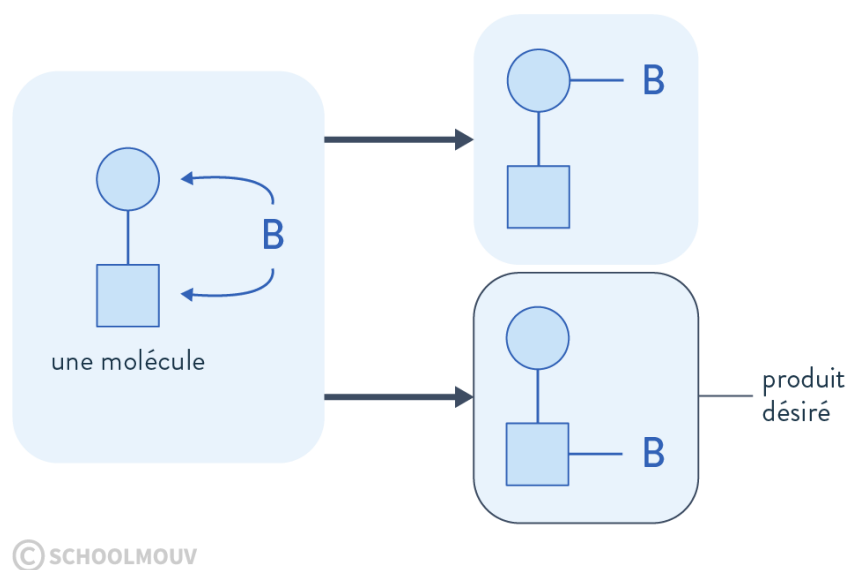
Un réactif est chimiosélectif s'il réagit, préférentiellement voire uniquement, avec l'un des groupes fonctionnels d'une espèce chimique polyfonctionnelle.

→ La réaction est dite sélective.

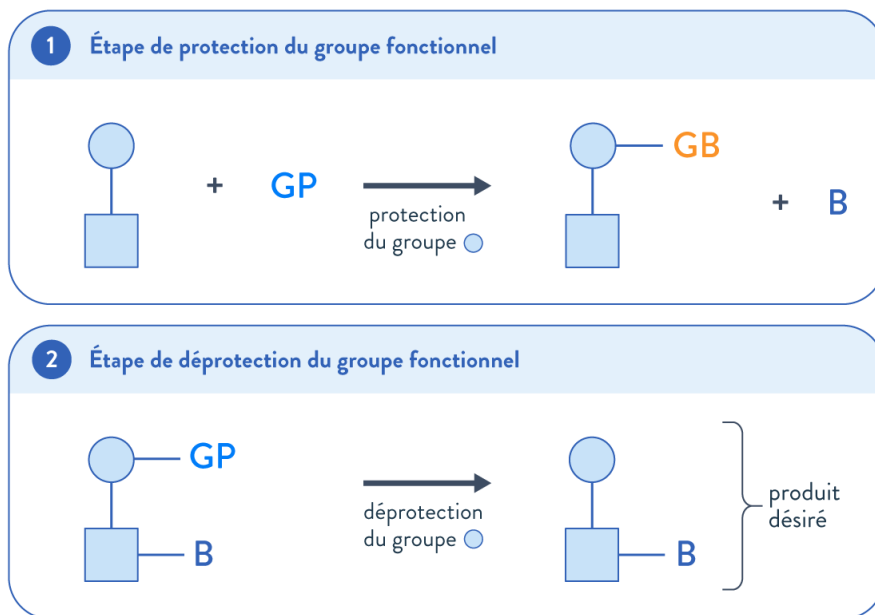
Si aucun réactif ou catalyseur chimiosélectif n'est disponible, nous avons recours à la protection de la fonction que l'on ne veut pas voir réagir.

b. Mécanisme de protection/déprotection

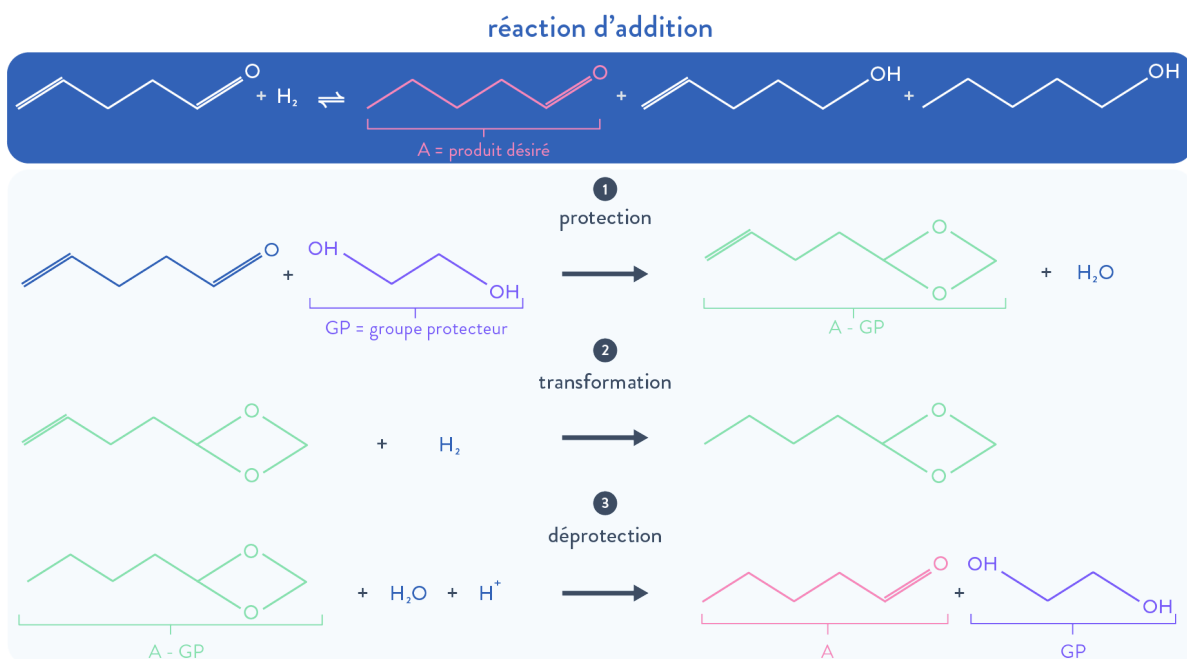
Soit le réactif B pouvant réagir avec les deux groupements réactifs de la molécule (ce raisonnement fonctionne aussi si B était un catalyseur) :



Si le réactif est non chimiosélectif, alors il faut procéder à une **protection** du groupe fonctionnel qui ne doit pas réagir. Ainsi, pour diriger la réaction vers le produit voulu, il faut « masquer » la zone de la molécule, qui ne doit pas voir réagir avec B , par un groupement protecteur (GP).



Suite à la réaction avec le réactif B , le produit est déprotégé et le groupement protecteur (GP) est enlevé.



3 | La synthèse organique écoresponsable

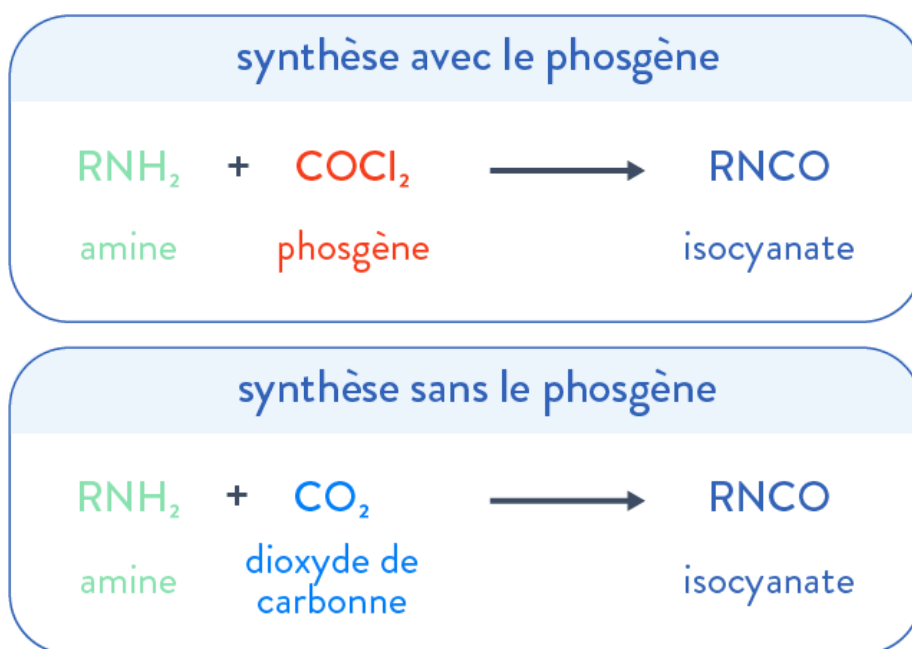
À l'heure actuelle, il est primordial que nous interroguions l'impact de nos industries chimiques sur l'environnement. L'impact environnemental d'une réaction chimique peut être limité par les mesures détaillées ci-dessous.

- 1 **Utilisation de réactifs non toxiques** pour les êtres vivants et pour l'environnement, aussi appelée « réactifs verts ». Dans plusieurs synthèses organiques, des réactifs toxiques ont été remplacés par des réactifs plus respectueux de l'environnement.



Exemple

Dans la synthèse des isocyanates, réactifs de base de l'industrie des polyuréthanes (polymères très utilisés au quotidien), le phosgène étant un gaz hautement toxique, il a donc été remplacé par le CO_2 .



© SCHOOLMOUV

- 2 Le **chauffage d'une réaction chimique induit une perte d'énergie**. Ainsi, un ajustement des conditions expérimentales peut limiter le chauffage excessif ou encore, l'énergie utilisée pour chauffer la réaction peut être d'origine renouvelable. Un catalyseur peut aussi être utilisé pour diminuer le temps de chauffage.
- 3 Les **produits secondaires doivent être limités** afin de réduire les déchets organiques. Cela implique l'utilisation d'un réactif chimiosélectif.

- 4 Les réactifs, solvants et catalyseurs utilisés lors des réactions peuvent être issus de la **biosynthèse**.



Exemple

L'éthanol est un solvant organique que l'on peut synthétiser à partir de la biomasse. Son utilisation rend la réaction plus verte.

- 5 La **valorisation des déchets organiques** d'une réaction industrielle en produits à valeur ajoutée.



Exemple

Le CO_2 est un gaz à effet de serre qui s'accumule de plus en plus dans notre atmosphère. Les scientifiques ont pensé à plusieurs moyens pour le valoriser. Par exemple, le CO_2 émis par une réaction industrielle peut être capté et stocké pour être réutilisé dans une autre réaction industrielle comme réactif pour former des produits chimiques à hautes valeurs ajoutées.



À retenir

Pour qu'une réaction soit écoresponsable, elle doit produire le moins de déchet possible, donc être sélective envers le produit désiré, doit consommer le moins d'énergie possible et doit utiliser des réactifs respectueux de l'environnement.

Conclusion :

Une réaction organique peut aboutir à un changement dans le squelette carboné ou à une modification de groupement fonctionnel d'un substrat. Nous avons présenté les grandes classes de réactions chimiques en chimie organique permettant d'élaborer une séquence réactionnelle de synthèse.

Puis, nous avons montré que le travail du chimiste organicien nécessite une connaissance pointue de la notion de chimiosélectivité pour mener à bien des synthèses organiques.

Enfin, nous avons vu plusieurs façons d'optimiser une réaction afin de la

rendre écoresponsable. De façon générale, moins la réaction produit de déchets et nécessite de l'énergie, plus respectueuse de l'environnement elle sera. Ce sont de bonnes pratiques qui doivent maintenant être intégrées en amont et en aval d'une synthèse.