



Chapitre n+3 : Synthèses organiques

Par

Plus de bonnes notes

I. NOTIONS DE SECURITE

Dans un laboratoire, il est indispensable d'avoir quelques notions de sécurité qu'on pourra vous demander au bac :

- Tenue vestimentaire adaptée : blouse, lunettes, gants, cheveux attachés.
- Limiter les déplacements et la précipitation : ne pas courir.
- Prendre des précautions liées aux réactifs et produits.
- Respecter le traitement des déchets, ne jeter à l'évier uniquement ce qui est autorisé.

II. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1. PARAMETRES EXPERIMENTAUX

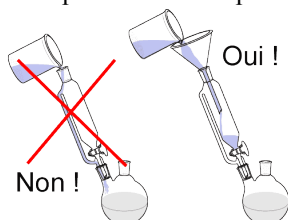
Il existe de nombreux paramètres expérimentaux mais dans cette liste on s'arrêtera sur les plus importants. Le choix des paramètres expérimentaux dépend de plusieurs facteurs :

- La température permet de jouer sur l'état physique des composés, par ailleurs elle est un facteur cinétique qui permet de jouer sur la rapidité de la réaction.
- La durée de la réaction. Pour consommer la totalité des réactifs il faut attendre la fin de la réaction. Or il faut produire rapidement car plus on produit vite moins cela est coûteux. D'un autre côté si on arrête la réaction trop tôt, on perd des réactifs donc la réaction est moins rentable.
- Le pH permet de jouer sur la solubilité de certains réactifs pour qu'ils soient en milieu aqueux.

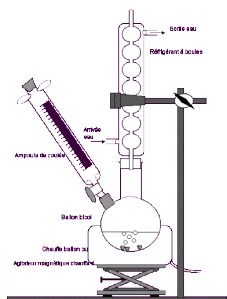
2. MONTAGE

Le choix du montage dépend des paramètres expérimentaux. Arrêtons-nous sur les plus importants :

- L'agitation (agitateur magnétique) permet d'homogénéiser les concentrations et la température. Elle permet aussi de solubiliser les réactifs.
- L'ampoule de coulée permet d'ajouter des réactifs progressivement.



- Le montage à reflux permet d'augmenter la température sans perte du milieu réactionnel par vaporisation ou évaporation.
- Les grains de pierre ponce régulent l'ébullition.



3. TRAITEMENT DU MILIEU REACTIONNEL

Lorsque la réaction est terminée, il faut isoler le produit désiré du milieu réactionnel. Plusieurs méthodes le permettent :

- Extraction avec l'ampoule à décanter. Cette méthode n'est possible uniquement si les espèces chimiques ont des solubilités différentes dans deux solvants non miscibles. Rappelons également que cette méthode permet également le lavage d'une phase organique si les impuretés sont solubles dans l'eau.



- Le séchage de la phase organique par le sulfate de magnésium anhydre ou de sulfate de sodium anhydre. Ces derniers captent l'eau en fin d'extraction ou de lavage.
- Distillation fractionnée pour séparer des constituants qui ont des différences de température d'ébullition.
- Filtration (possibilité de le faire sous vide) pour séparer un solide d'un liquide.

4. PURIFICATION

La purification consiste à enlever les impuretés du produit souhaité :

- Distillation fractionnée
- Cristallisation des impuretés
- Chromatographie

5. ANALYSE

Les analyses permettent d'identifier et de contrôler la pureté du produit :

- La chromatographie sur couche mince
- Spectroscopie IR, RMN, UV-Visible.
- Vérification des températures de changement d'état.

6. RENDEMENT

Définition : le rendement d'une réaction est le rapport entre la quantité de matière de produit obtenu effectivement par la quantité de matière qu'on peut théoriquement former.

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{théo}}$$

- n_{exp} est la quantité de matière de produit obtenu après purification.

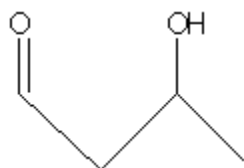
- $n_{théo}$ est la quantité de matière de produit pour un avancement maximal théorique.

III. SELECTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

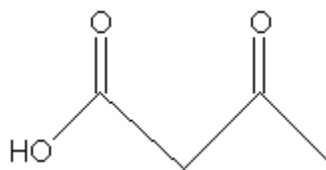
1. REACTIFS CHIMIOSELECTIFS

Certaines molécules organiques, dites **polyfonctionnelles**, présentent plusieurs groupes caractéristiques. Ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction.

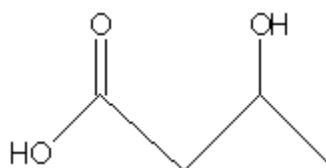
Exemple : Soit la molécule de 3-hydroxybutanal :



Cette molécule est polyfonctionnelle car elle possède une fonction aldéhyde et une fonction alcool. Lorsqu'on ajoute en présence de cette molécule des ions permanganate (un oxydant puissant), en général, les deux groupements caractéristiques sont oxydés :



Pour transformer seulement l'un des deux groupements caractéristiques du 3-hydroxybutanal, il faut un réactif **chimiosélectif**. C'est le cas par exemple des ions Ag^+ . On obtiendrait alors :



On voit ici que la fonction alcool a été préservée, seule la fonction aldéhyde a été oxydée.

Définition : un réactif est chimiosélectif si et seulement si il ne réagit pas sur la totalité des groupes fonctionnels d'une molécule.

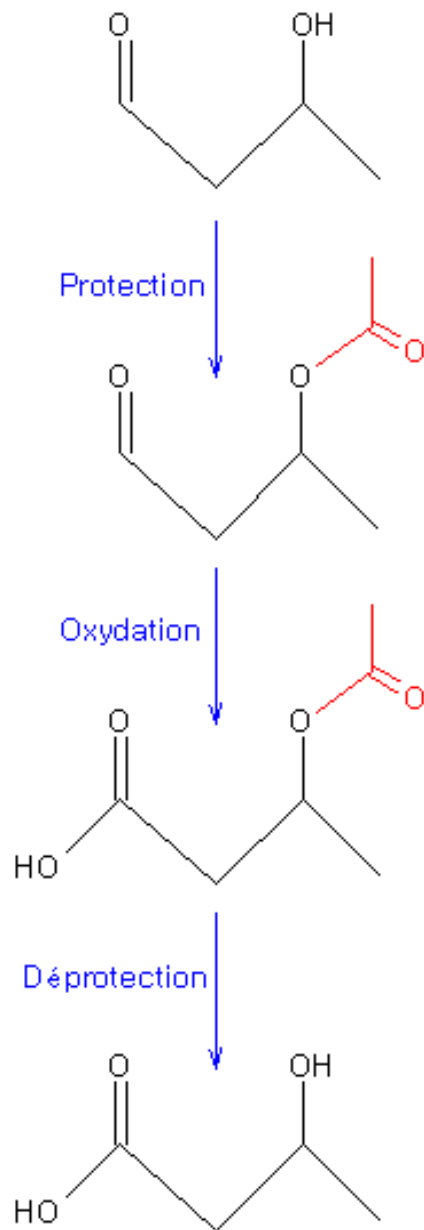
Parfois, on ne dispose d'aucun réactif chimiosélectif. Il faut alors avoir recours aux protections de fonctions

2. PROTECTION DE FONCTIONS

Par exemple, pour oxyder le groupe CHO du 3-hydroxybutanal sans modifier son groupe OH, il faut :

- Transformer le groupe OH en un groupe protecteur.
- Oxyder le groupe CHO en COOH.
- Déprotéger pour retrouver le groupe OH.

Voici comment :

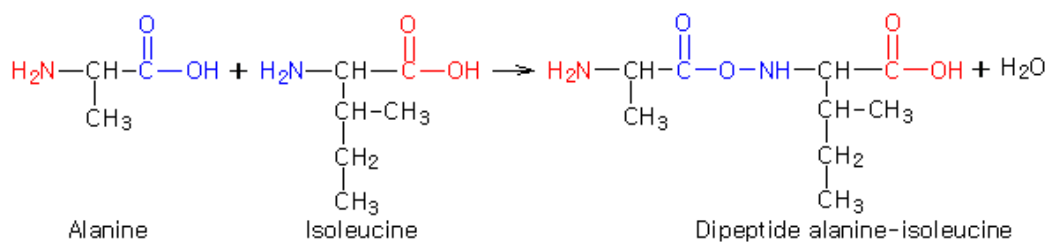


3. APPLICATION A LA SYNTHÈSE PEPTIDIQUE

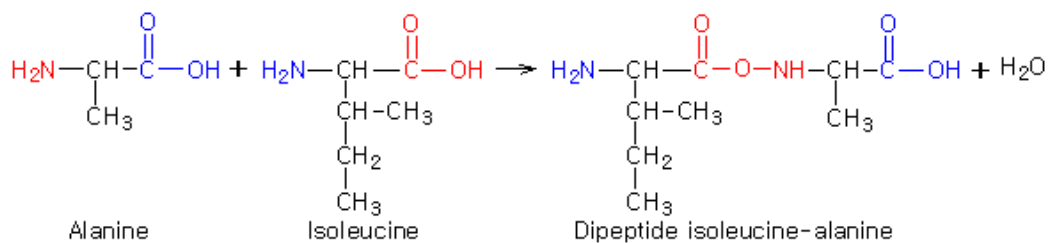
Dans le cas de la synthèse peptidique, les composés polyfonctionnels sont les α -acides aminés qui possèdent des groupes amino NH₂ et carboxyles COOH.

Exemple :

L'alanine et l'isoleucine peuvent réagir ensemble de deux façons différentes :



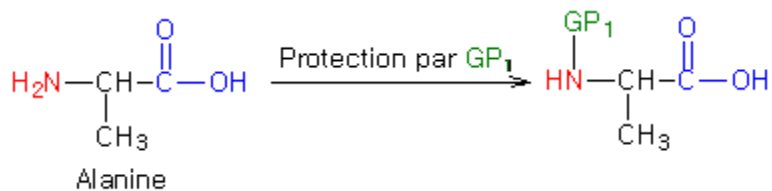
ou



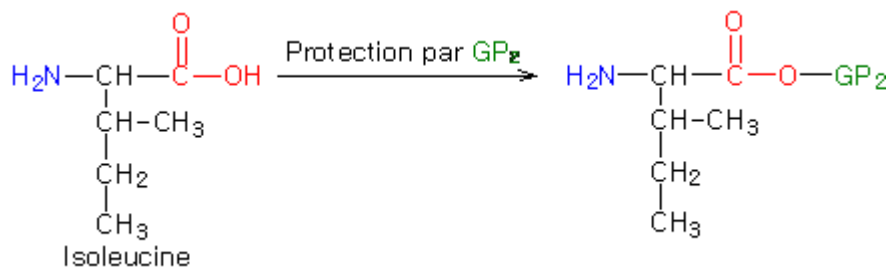
Pour former le dipeptide alanine-isoleucine, les groupes d'atomes qui doivent réagir sont en bleu et ceux qu'il faut donc protéger sont en rouge.

Les étapes sont les suivantes :

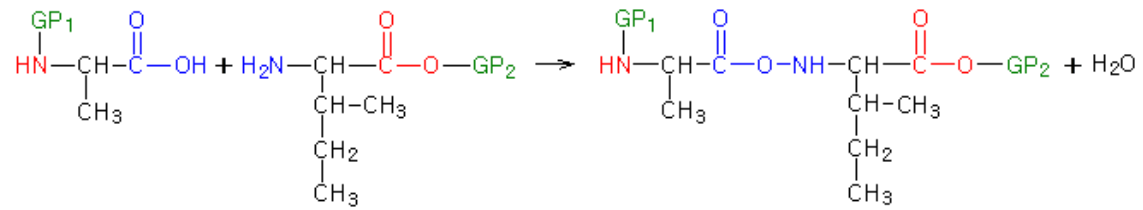
Protection du groupe NH₂ de l'alanine par un groupe GP₁ :



Protection du groupe COOH de l'isoleucine par un groupe GP₂ :



Réaction de formation de liaison peptidique :



Réaction de déprotection :

