

Synthèses organiques

Sélectivité en chimie organique

Pour synthétiser une espèce chimique dans de bonnes conditions, il faut tenir compte de nombreux paramètres afin d'obtenir le produit souhaité pur, avec un bon rendement, en toute sécurité, à moindre coût et en étant respectueux de l'environnement.

1. Analyse des protocoles en synthèse organique

a. Espèces chimiques mises en jeu

Un protocole décrit les espèces chimiques à introduire dans le milieu réactionnel et leurs quantités respectives. On retrouve les réactifs, le solvant et le catalyseur. Suivant la réaction, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques ou un réactif est introduit en excès.

Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quels sont les réactifs ? Quel est le catalyseur utilisé ?

b. Choix des paramètres expérimentaux

Les différents paramètres à indiquer sont les suivants :
La température, la durée de réaction, l'ajout d'un éventuel solvant, le pH.

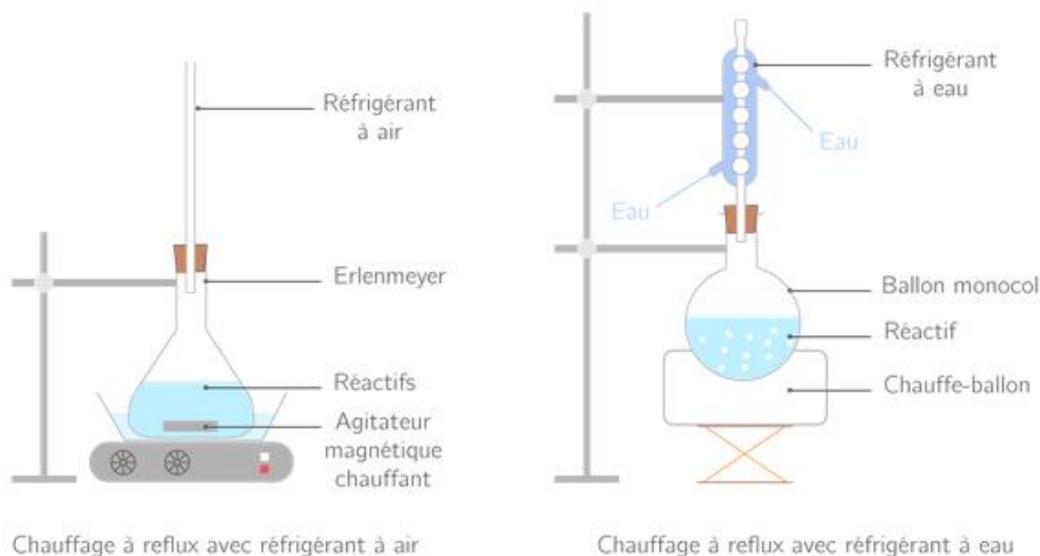
Ils agissent sur le déroulement de la synthèse. Ils sont fixés par l'expérimentateur et répondent à une logique d'optimisation de la synthèse.

Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quels sont les paramètres expérimentaux choisis ?

c. Choix du montage

Souvent, on souhaite travailler à température plus élevée car la température est un facteur cinétique. Pour cela, afin d'éviter les pertes de matière par évaporation, on effectue un montage à reflux. Montage simple avec réfrigérant à air si la température de chauffage n'est pas trop importante ou réfrigérant à eau si les vapeurs dégagées du milieu réactionnel risquent d'être plus nombreuses.



Montages de chauffage à reflux

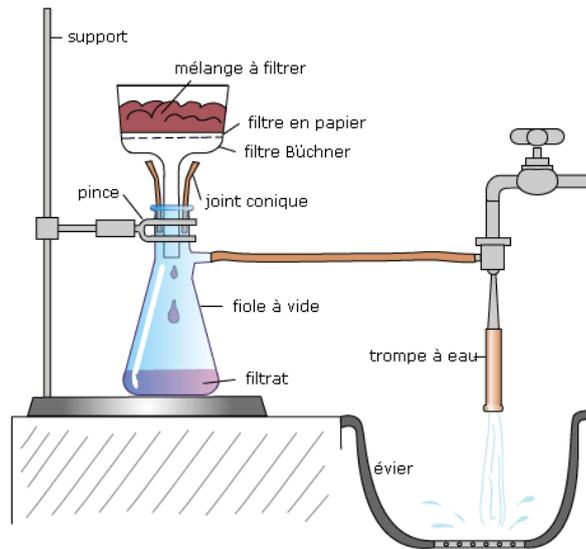
Cependant, certaines transformations très exothermiques ne nécessitent pas de chauffage. Au contraire dans ce cas, l'expérimentateur doit réguler la température en plaçant le milieu réactionnel dans un bain d'eau glacée.

d. Choix du traitement du milieu réactionnel

Une fois la réaction terminée, le milieu réactionnel doit être traité pour isoler le produit désiré du solvant, des réactifs en excès et des produits non désirés.

On peut pour cela utiliser :

- Une ampoule à décanter. Le produit liquide peut être extrait du milieu réactionnel en passant dans une phase organique où il a une plus grande miscibilité.
- Un évaporateur. Certains solvants ont des températures de vaporisation faible. Ainsi, en chauffant les produits dans un évaporateur on peut isoler le produit formé.
- Une filtration. Elle permet de séparer un solide d'une phase liquide. Elle peut être réalisée sous pression réduite (Büchner) ou non.



Montage de filtration sur Büchner

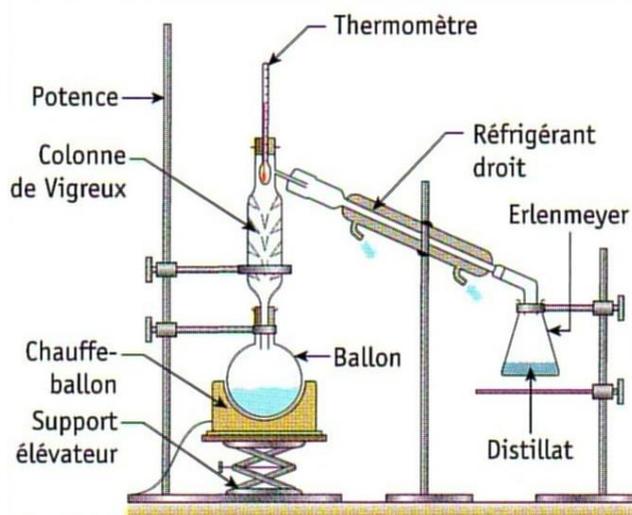
Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quel est le traitement du milieu réactionnel choisi ?

e. Choix de la technique de purification

La purification permet d'éliminer les impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit de la synthèse à l'état pur.

Une espèce liquide peut être extraite d'un mélange par distillation. On joue alors sur la différence de température d'ébullition de l'espèce chimique et des impuretés.



Montage de distillation

Une espèce solide peut être purifiée par recristallisation. Le produit brut est dissout à chaud dans une petite quantité de solvant bien choisi. On laisse le mélange

refroidir lentement. La solubilité diminuant quand la température diminue, le produit de synthèse cristallise lentement en refroidissant alors que les impuretés restent dissoutes à froid dans le solvant. On effectue ensuite une filtration pour récupérer le produit purifié.

Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quelle est la technique de purification utilisée ?

f. Choix de la technique d'analyse

Différents types d'analyse permettent d'identifier et de contrôler la pureté du produit synthétisé : CCM, spectres IR, spectres RMN du proton, spectres UV-visible, température de fusion.

Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quelle est la technique d'analyse utilisée ?

g. Calcul du rendement d'une synthèse

Le rendement d'une synthèse η est le rapport (sans unité) entre la quantité de matière effectivement produite et la quantité de matière maximale qui pourrait théoriquement se former :

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}}$$

Exemple

Dans le TP 20 « synthèse de l'aspirine », quel est le rendement obtenu ?

2. Sélectivité en chimie organique

Lorsqu'une molécule possède plusieurs groupes caractéristiques, ceux-ci sont susceptibles de réagir au cours d'une même réaction. Cependant, l'enjeu est de transformer un seul groupe sans modifier les autres. Il existe deux stratégies différentes pour y parvenir : l'usage de réactifs chimiosélectifs ou de groupements protecteurs.

a. Réactifs chimiosélectifs

Un réactif est chimiosélectif si, réagissant sur un composé polyfonctionnel, il ne provoque la transformation que de certains groupes caractéristiques.

Exemple Activité 5 p.495

b. Protection de fonctions

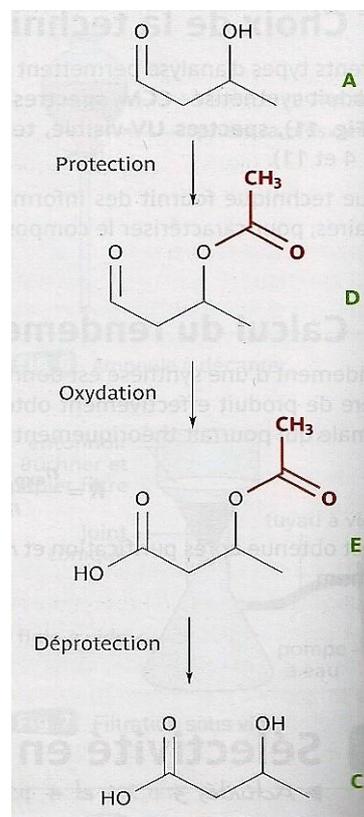
Lorsqu'aucun réactif chimiosélectif n'est pas disponible, une stratégie de protection de fonction doit être mise en place, celle-ci fait appel aux groupements protecteurs.

Exemple

Pour oxyder la fonction aldéhyde de A sans modifier le groupe OH, il faut :

- Transformer le groupe hydroxyle OH de A en un groupe ester OCOCH_3 , appelé groupe protecteur. Ainsi formé, ce groupe n'est pas sensible à l'oxydation, on le nomme D.
- On oxyde ensuite la fonction aldéhyde pour obtenir E.
- On déprotège le groupe OH.

c. Application de la protection à la synthèse peptidique



Voir Activité « synthèse peptidique en phase liquide ».