

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

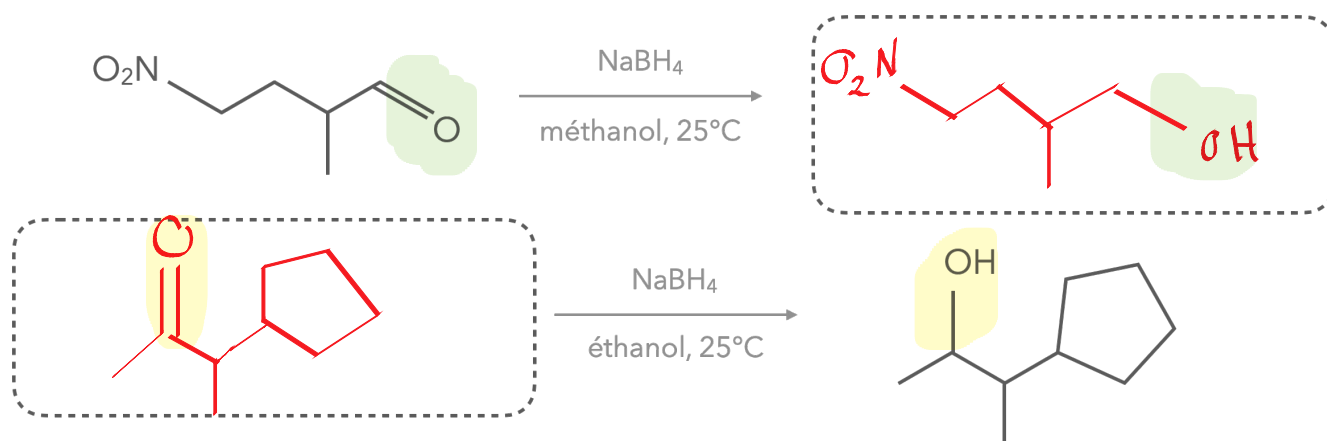
Dans cette activité, plutôt que des équations de réactions, on utilise des **schémas de transformation**. Un schéma de transformation mentionne uniquement l'espèce de départ et l'espèce cible, sans nécessairement traduire la conservation des éléments. Il est d'usage de mentionner des conditions opératoires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

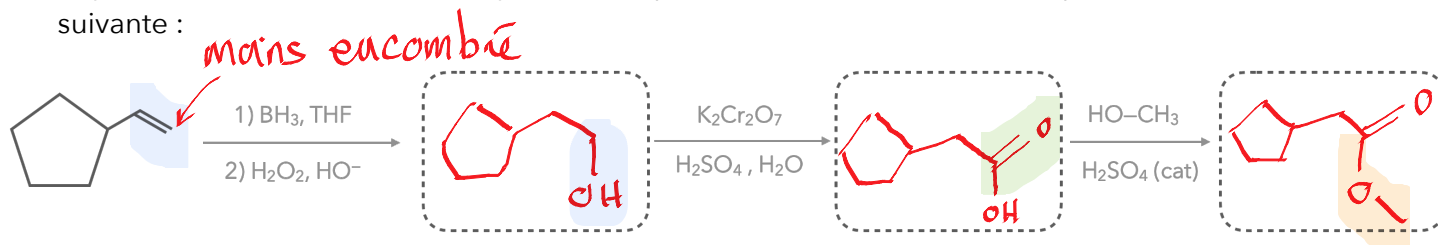
1. Proposer les formules topologiques des espèces manquantes lors des séquences suivantes :



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

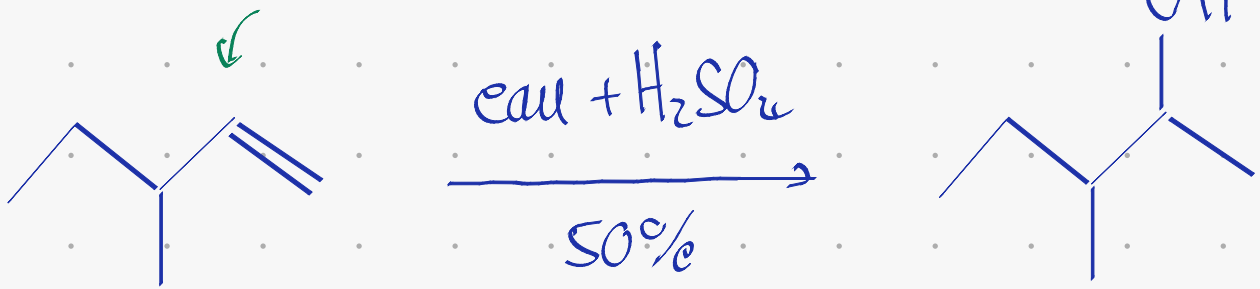
Proposer une séquence multi-étapes permettant de synthétiser, à partir de l'alcène ci-dessous et de méthanol, l'alcool dont la structure est représentée ci-dessous :



Extraits de la banque de réactions :

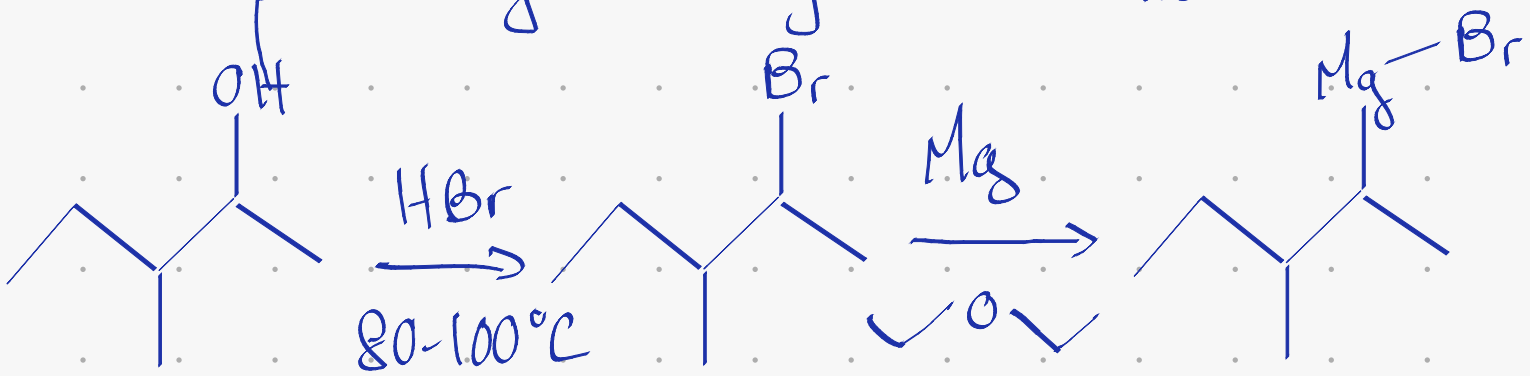
Formation d'organomagnésien		
halogénoalcane	organomagnésien	
Formation d'alcool sans rallongement de chaîne (réduction par NaBH ₄)		
aldéhyde ou cétone	alcool	
avec allongement de chaîne (réduction par un organomagnésien)		
aldéhyde ou cétone	alcool	
Hydratation d'un alcène		
alcène	alcool	<p>Le groupe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

C₆ + encombré

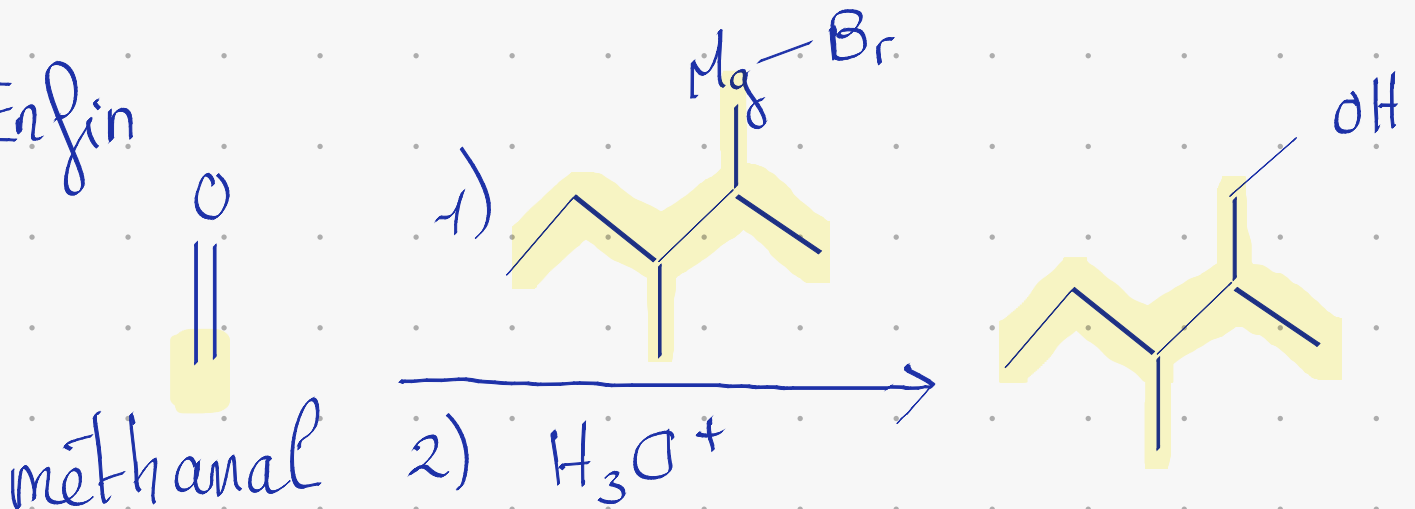


On voit que la simple hydratation ne marche pas.

On va alors le transformer en organomagnésien puis le faire réagir sur du méthanal

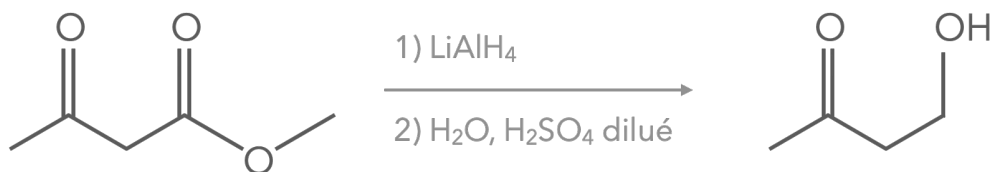


Enfin



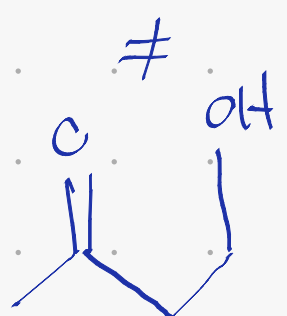
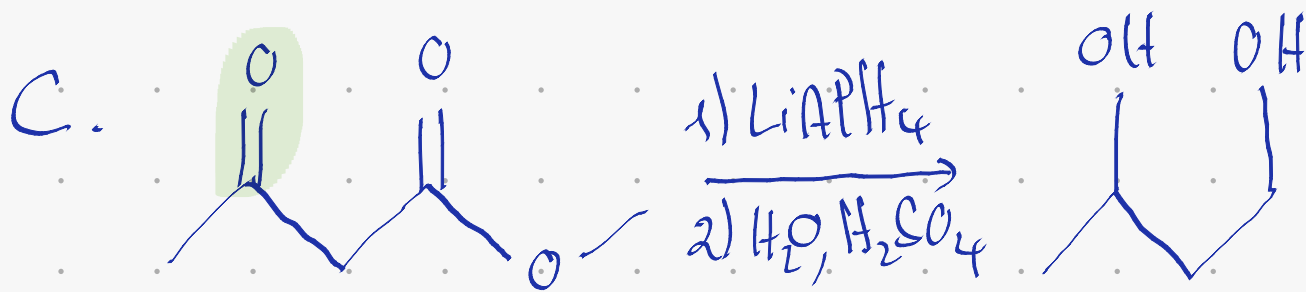
C. Identifier la nécessité d'une protection de groupe caractéristique

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.

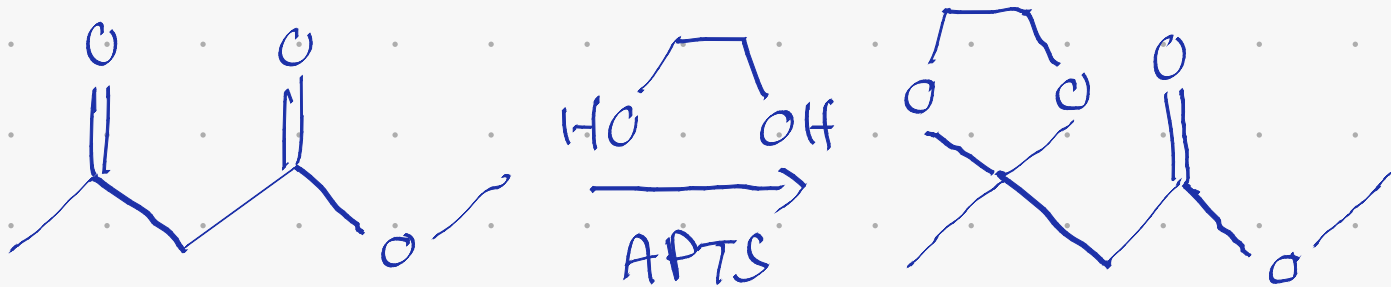


Extraits de la banque de réactions :

Réduction d'un ester par LiAlH ₄		
ester	alcool	
ester	alcool	
Réduction d'un aldéhyde par action de NaBH ₄		
aldéhyde	alcool	
Réduction d'une cétone ou d'un aldéhyde par action de LiAlH ₄		
aldéhyde et cétone	alcool	
Formation d'un acétal		
cétone	acétal	
Hydrolyse d'un acétal		
acétal	cétone	

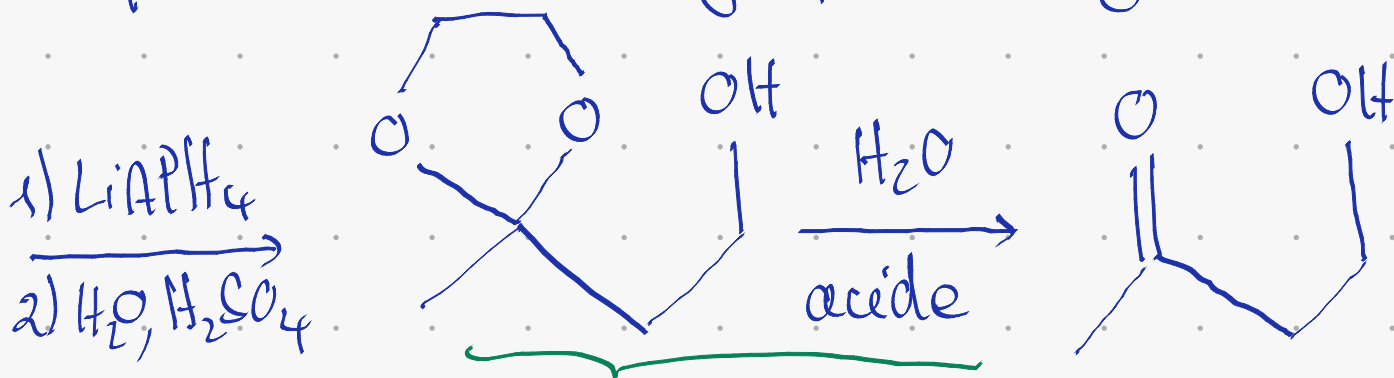


\Rightarrow il faut protéger la fonction cétone en formant un acétal



protection

on peut maintenant transformer l'ester sans risquer de modifier le groupe carbonyle.



déprotection

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 :

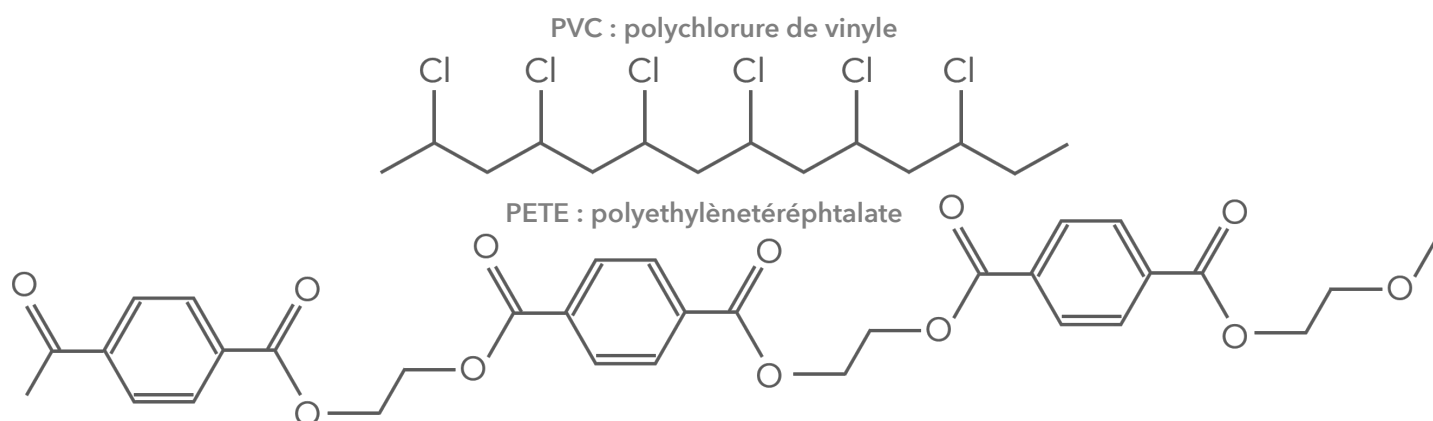


Extraits de la banque de réactions :

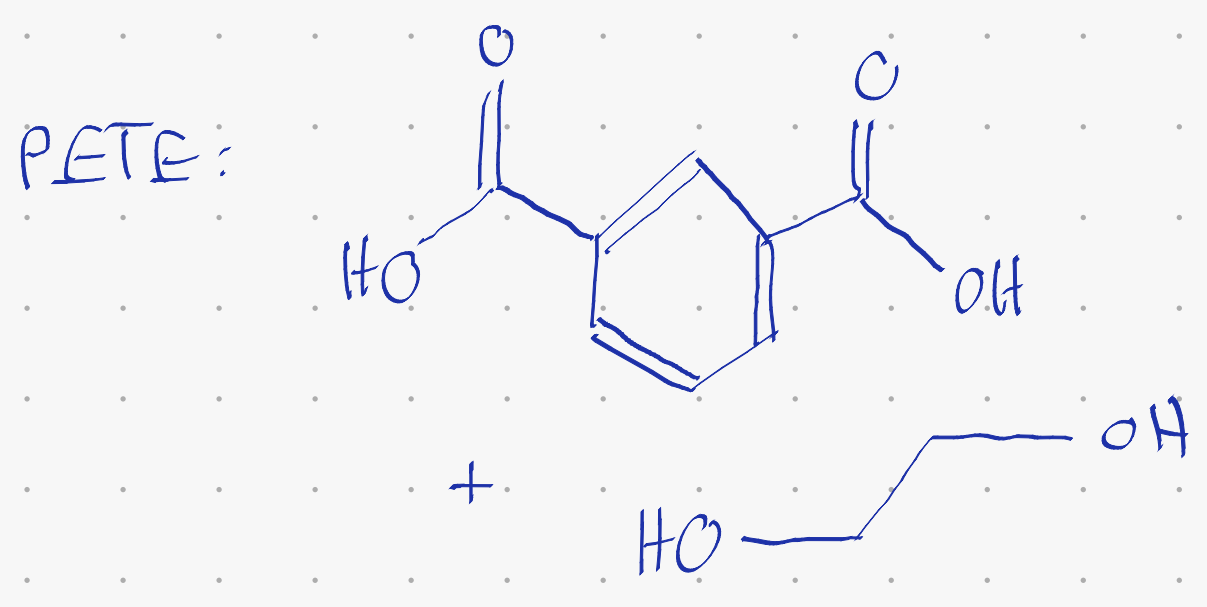
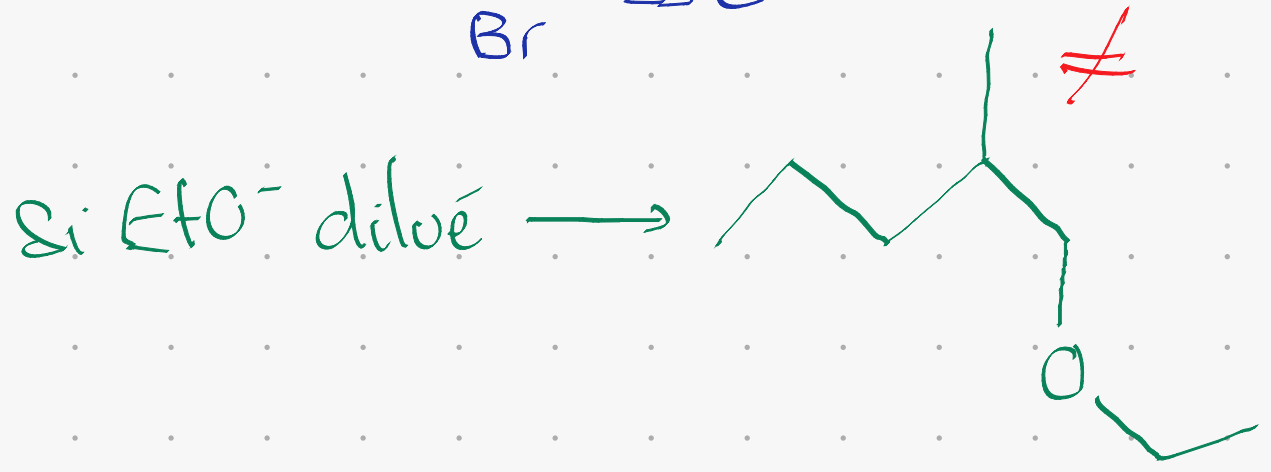
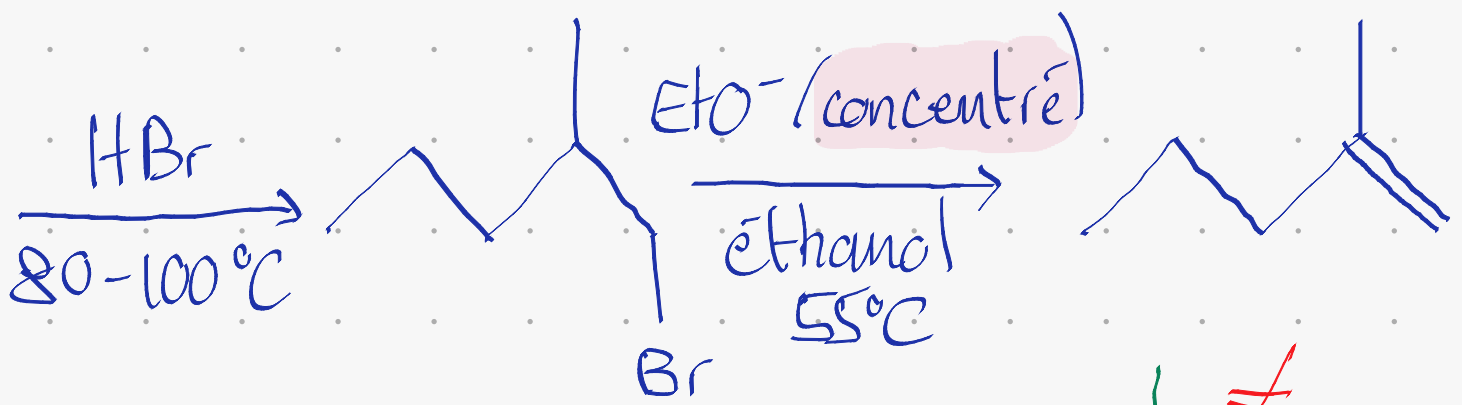
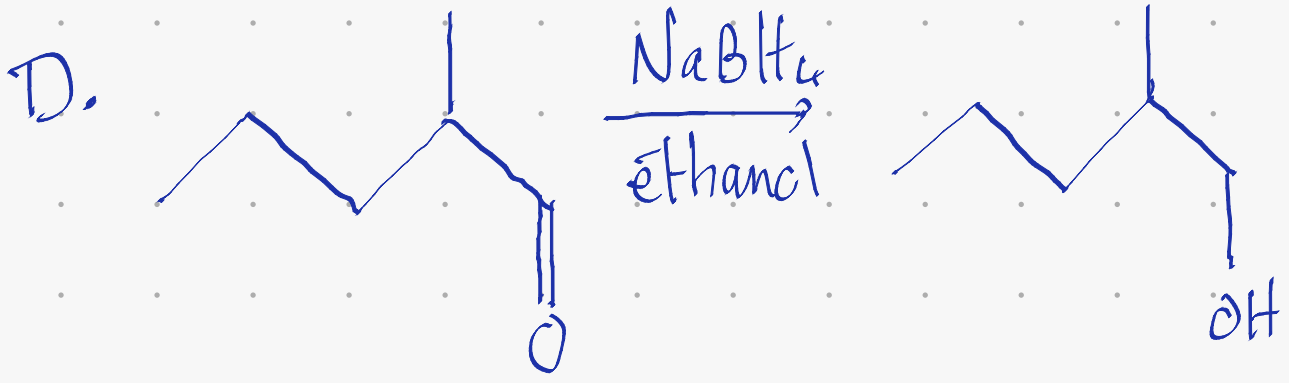
Formation d'un alcène par élimination sur un halogénoalcane		
halogénoalcane	alcène	 rdt 79%
Formation d'un halogénoalcane		
alcool	halogénoalcane	 rdt 73%
Substitution sur un halogénoalcane		
halogénoalcane	éther	 rdt 91%
Réduction d'un aldéhyde		
aldéhyde	alcool	 rdt 85%

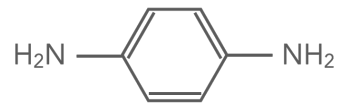
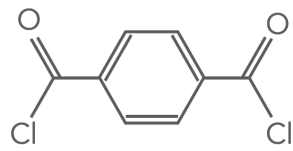
E. Synthèse de polymères

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.



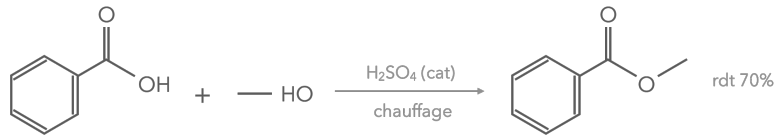
1. À partir de la banque de réactions, retrouver les structures des espèces réactives nécessaires pour les obtenir.
2. Représenter la structure du Kevlar obtenu à partir des deux monomères représentés ci-après. Le kevlar entre dans la fabrication de gilets pare-balle, voiles de bateau, etc.



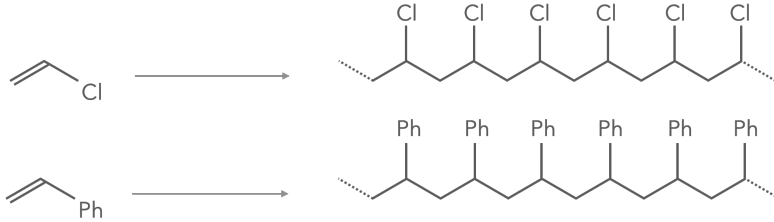


Extraits de la banque de réactions :

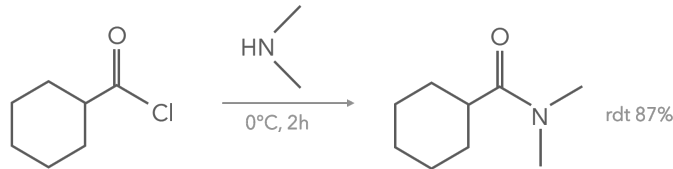
Exemple d'estérification



Exemples de polycondensations



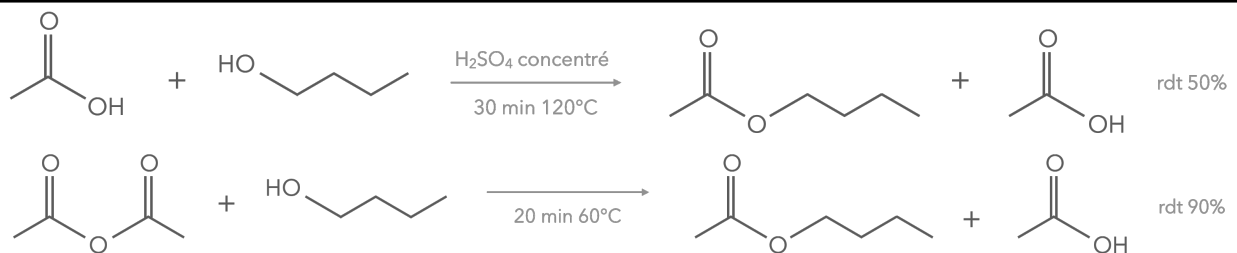
Exemple d'acylation d'une amine



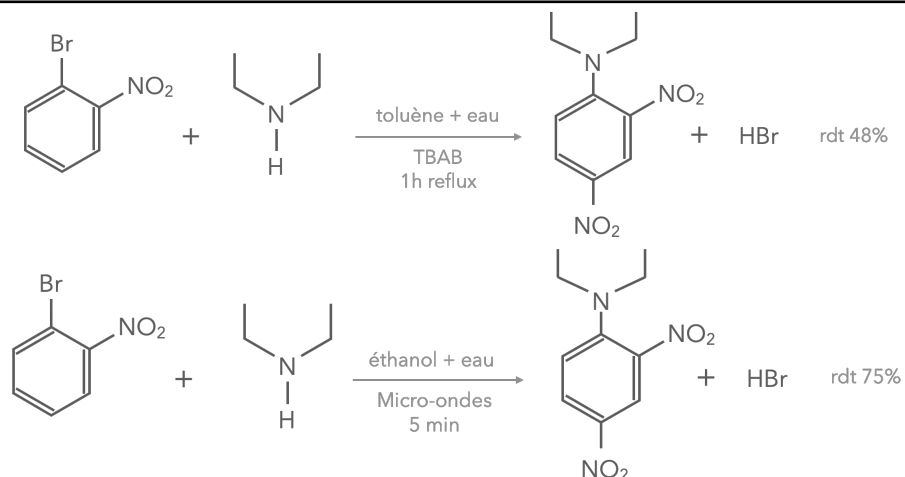
F. Synthèses écoresponsables

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.

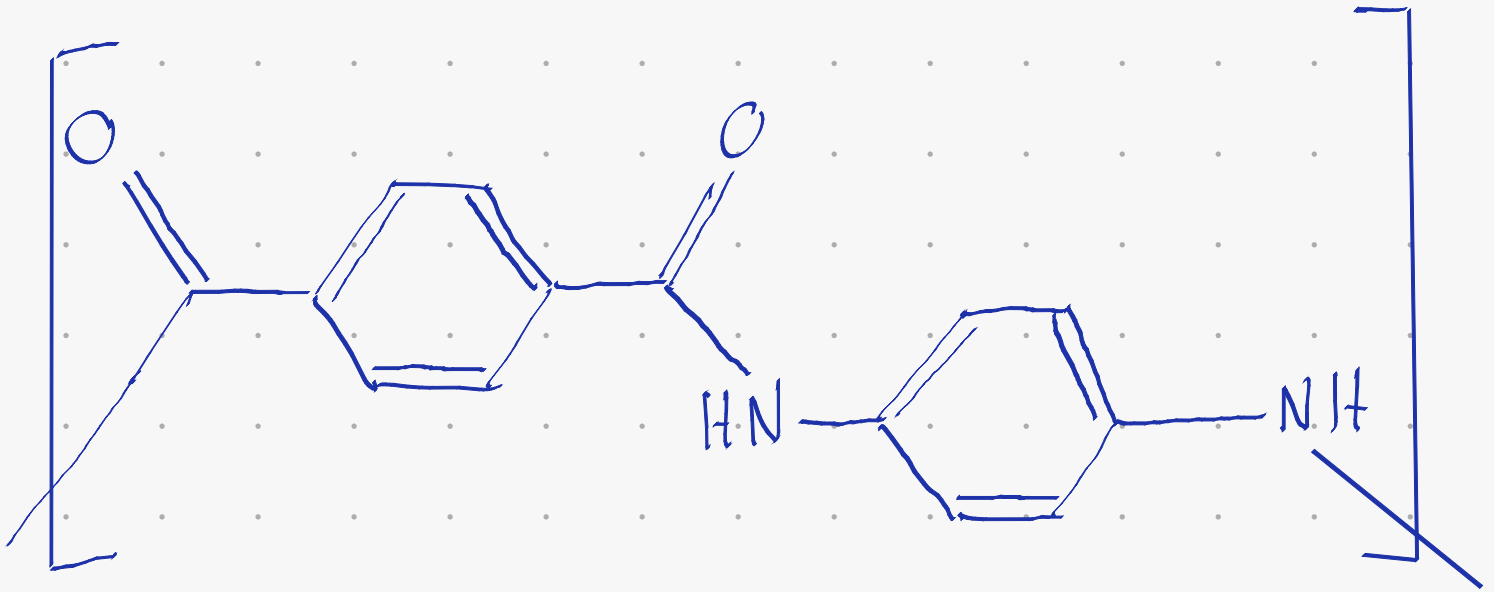
Deux voies de synthèses proposées pour la formation de l'éthanoate de butyle



Deux voies de synthèses proposées pour une substitution sur dérivé aromatique



Esuite kevlar



F. • Synthèse de l'éthanoate de butyle

20' 60° rdt 90% > 30' 120° rdt 50%

⇒ 2^e voie privilégiée 🤯

• Synthèse substitution sur dérivé aromatique

éthanol + onde 5' rdt 75% > toluène 1 h reflux + TBAB rdt 48%

⇒ 2^e voie privilégiée 🤯 🤯