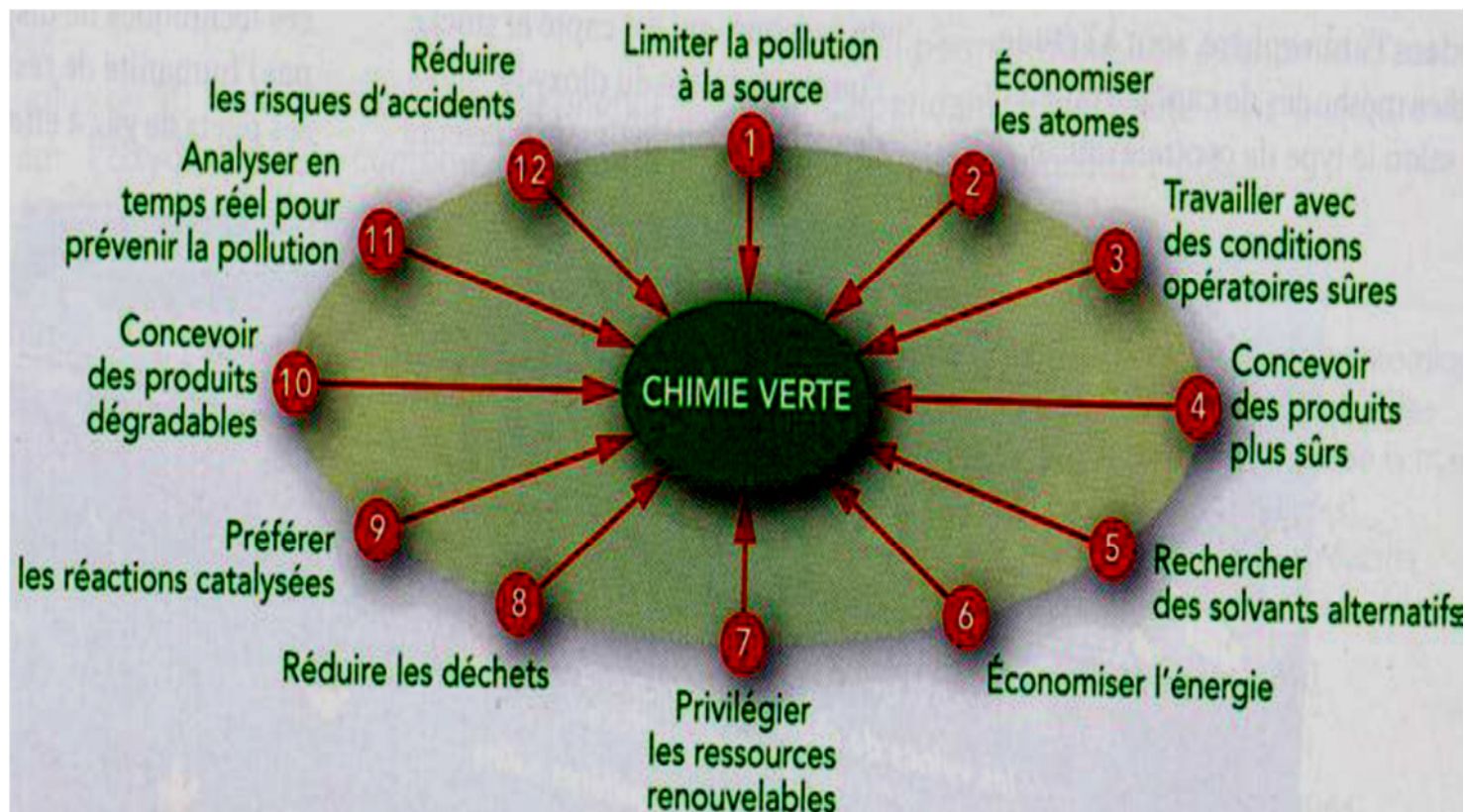


## I. Amélioration des protocoles

En chimie organique le but est de réaliser des synthèses les moins coûteuses possibles, les moins polluantes, avec le meilleur rendement possible, ... Pour se faire le chimiste peut jouer sur différentes variables :



### 1. Avant la manipulation

Pour optimiser une synthèse on peut faire varier :

- La **température** qui est un facteur cinétique (si  $\theta$  augmente  $v_{rx}$  augmente).
- La **durée de réaction**, comme compromis entre un temps long qui permet de consommer la totalité des réactifs et une attente raisonnable.
- Le **solvant**, qui assure la solubilisation des réactifs et qui est souvent un facteur cinétique.
- Le **pH**, car pour les réactions en solution aqueuse, il peut jouer sur la **solubilité** des réactifs, être un facteur cinétique ou provoquer des réactions parasites.
- La présence d'un **catalyseur** qui est un facteur cinétique.
- La **nature** (coût, efficacité, ..) et la **quantité des réactifs** (si  $c$  augmente  $v_{rx}$  augmente).

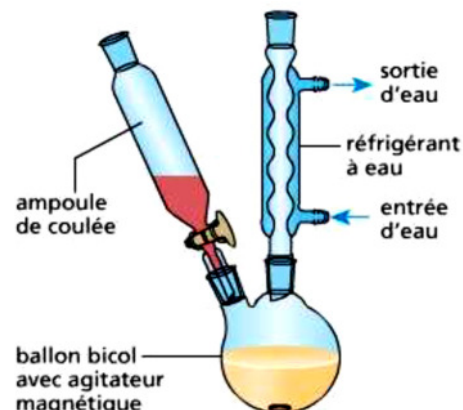
### 2. Au cours de la manipulation

**Etape 1 : La réaction.** Selon les paramètres choisis, on opte pour le montage à utiliser.

**L'agitation** homogénéise les concentrations et la température ; elle aide aussi à solubiliser les réactifs (avec un barreau aimanté ou des grains de pierres ponce).

**L'ampoule de coulée** permet d'ajouter l'un des réactifs progressivement (pour limiter un échauffement, par exemple).

**Le montage à reflux** permet d'augmenter la température du milieu sans perte par évaporation. La réaction se déroule alors à la température d'ébullition du solvant et les vapeurs de ce dernier se condensent dans le réfrigérant à boules ; des grains de pierre ponce régulent l'ébullition.



**Etape 2 : L'isolement.** Il consiste à séparer au mieux les produits des réactifs n'ayant pas réagi, des produits secondaires, du catalyseur, du solvant et des sous-produits dus à des réactions parasites. Il va conduire au produit brut. (II.2. chap. 14).

**Etape 3 : La purification.** Elle consiste à éliminer les faibles quantités d'impuretés contenues dans le produit brut afin d'obtenir le produit purifié.

**Etape 4 : Les analyses.** Elles permettent de contrôler la pureté du produit synthétisé et de l'identifier.

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} \times 100$$

**Etape 5 : Le calcul du rendement.**

## II. Enjeux énergétiques et chimie durable

« Un développement est durable s'il répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ».

### 1. Enjeux énergétiques

La demande en énergie est de plus en plus importante. Il est donc nécessaire de s'assurer un approvisionnement suffisant et sûr et pour se faire :

| Améliorer l'utilisation des ressources actuelles  | Développer de nouvelles ressources  |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Énergie éolienne.</li> <li>• Énergie solaire.</li> <li>• Énergie hydraulique.</li> <li>• Biomasse.</li> <li>• Géothermie.</li> <li>• Développement de centrales nucléaires de quatrième génération.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exploitation des hydrates de gaz.</li> <li>• Développement de parcs d'hydroliennes.</li> <li>• Recherche de centrales à fusion.</li> </ul> |

Il faut également

économiser l'énergie en minimisant les bilans énergétiques, c'est-à-dire les apports et déperditions d'énergie, que ce soit dans l'habitat, les transports, ou autre.

Dans l'habitat on peut par exemple (chapitre 12) améliorer l'isolation, utiliser des systèmes de chauffage à meilleur rendement (PAC), chauffer et éclairer à bon escient, ...

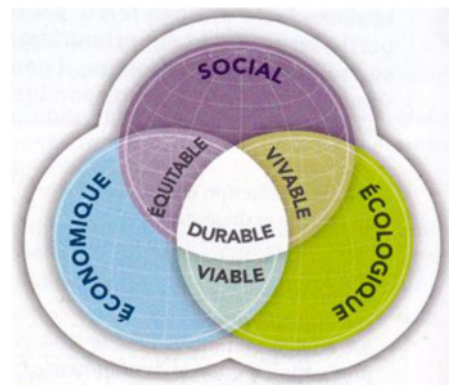
Dans le transport on peut utiliser des véhicules moins énergivores, adopter une conduite plus souple, utiliser les transports en commun et le co-voiturage, marcher ou utiliser un vélo pour des petits trajets, ...

### 2. Chimie et respect de l'environnement

L'objet de la chimie est de fournir, à partir de matières premières prélevées dans la nature, les matériaux et les substances dont l'Homme a besoin. Mais il faut minimiser l'utilisation des matières premières, recycler notre production, limiter la pollution en évitant la formation de produits toxiques et chauffer le moins possible lors des réactions.

La chimie verte a pour but de limiter l'impact environnemental en agissant sur divers domaines. (Voir partie I).

Pour se faire il faut notamment favoriser les réactifs renouvelables et économiser les atomes :



**L'économie d'atomes**

#### Objectif:

- Maximiser le nombre d'atomes de réactifs transformés en produit au cours de la synthèse
- Réduire la quantité de résidus de réaction voir les supprimer

• **En chimie conventionnelle:**  
Recherche du rendement maximum

• **En chimie verte:**  
Recherche de valorisation des produits ou résidus de synthèse non utiles à la société

### 3. La séquestration et la valorisation du CO<sub>2</sub>

La chimie se doit de réduire au maximum ses émissions de gaz à effet de serre (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, ..).

On cherche alors soit à emprisonner le CO<sub>2</sub> dans des souterrains par exemple ou de le réutiliser comme solvant, dans des transformations biologiques,...

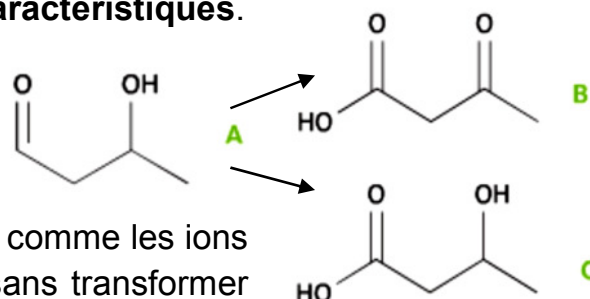
### III. Sélectivité en chimie organique

De nombreuses molécules organiques présentent plusieurs groupes caractéristiques différents: elles sont dites polyfonctionnelles. Plusieurs de ces groupes sont susceptibles d'être transformés au cours d'une même réaction. L'enjeu est donc de transformer un seul groupe sans modifier les autres. Il existe deux stratégies pour atteindre ce but : l'usage de réactifs **chimiosélectifs** ou de **groupements protecteurs**. Dans la suite, nous considérons l'oxydation d'un aldéhyde sans oxydation de l'alcool.

#### 1. Réactifs chimiosélectifs

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

Cas d'un réactif non chimiosélectif : l'utilisation d'un oxydant classique tel que  $\text{KMnO}_4$  en présence de la molécule **A** conduit à **B**, où les deux groupes sont oxydés :  $\text{KMnO}_4$  n'est pas chimiosélectif.



Cas d'un réactif chimiosélectif : un réactif chimiosélectif, comme les ions  $\text{Ag}^+$ , quand il existe, permet d'oxyder le groupe CHO sans transformer le groupe OH. Le produit **C** est alors obtenu à partir du réactif A.

#### 2. Protection de fonctions

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

Pour oxyder le groupe CHO de A sans modifier son groupe OH, il faut :

1. Transformer le groupe OH de A en un groupe  $\text{OCOCH}_3$  appelé groupement protecteur.

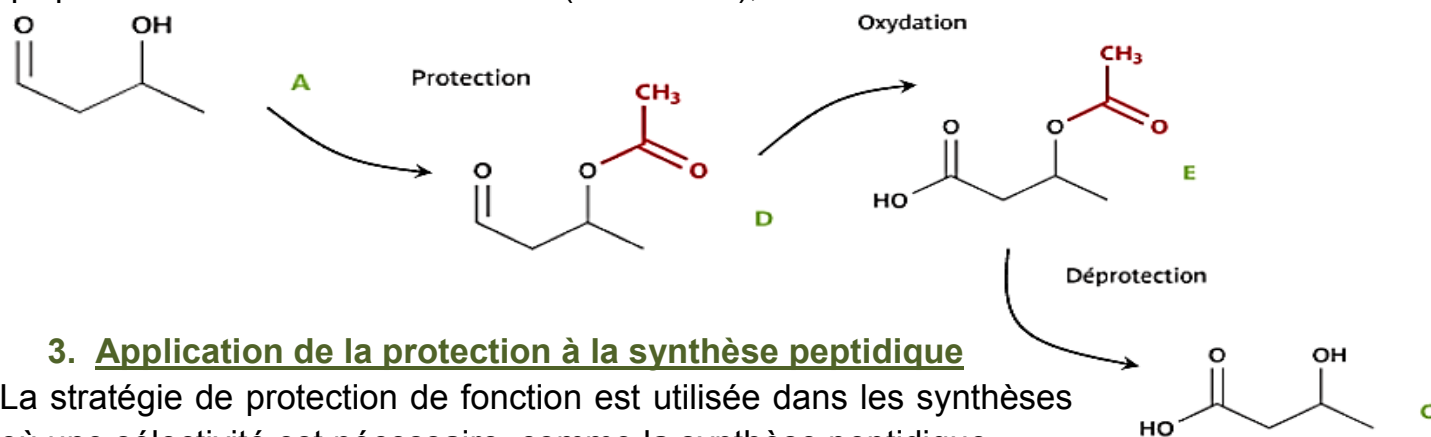
Cette étape = **protection**, conduit à D : ainsi, le groupe OH n'est plus sensible à l'oxydation.

2. Oxyder le groupe CHO de D pour obtenir E.

3. Pour retrouver le groupe OH, il faut le déprotéger par une réaction qui transforme E en C.

Remarque : ici, la fonction alcool est protégée sous forme d'ester dans la molécule D. Il existe cependant une très grande palette de groupements protecteurs adaptés à chaque fonction à protéger.

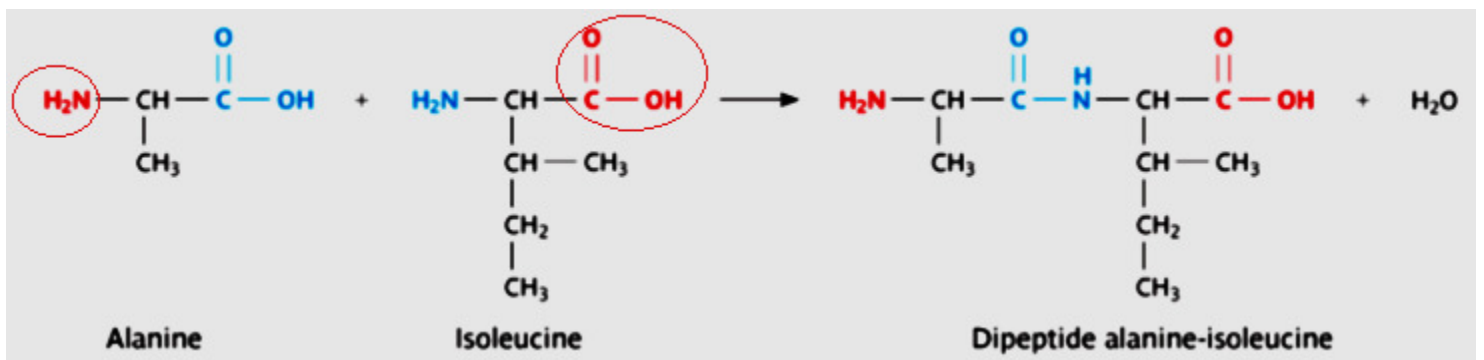
Afin que la **déprotection** puisse s'effectuer, la réaction de protection est souvent une réaction qui peut se faire dans les deux sens (**réversible**), comme ici la réaction d'estérification.



#### 3. Application de la protection à la synthèse peptidique

La stratégie de protection de fonction est utilisée dans les synthèses où une sélectivité est nécessaire, comme la synthèse peptidique.

Dans ce cas, les composés polyfonctionnels sont les acides  $\alpha$ -aminés qui possèdent des groupes  $\text{NH}_2$  et  $\text{COOH}$ . Deux acides aminés peuvent réagir ensemble par la réaction indiquée ci-dessous :

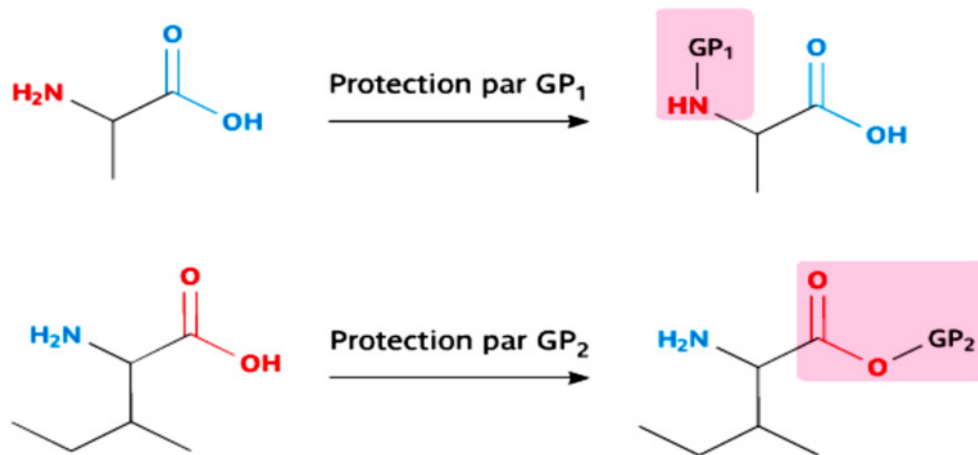


En l'absence de protection des groupes entourés, ceux-ci réagissent également, ce qui mène à un mélange de produits.

*Exemple : Si on cherche à synthétiser le dipeptide **Leu-Gly** plusieurs autres dipeptides non désirés peuvent être obtenus : **Leu-Leu**, **Gly-Gly** et **Gly-Leu**.*

La stratégie est donc de **protéger le groupe qui ne doit pas réagir** dans chacun des acides  $\alpha$ -aminés. Les acides  $\alpha$ -aminés protégés peuvent alors réagir pour former le dipeptide protégé. Une réaction de **déprotection** est ensuite nécessaire pour obtenir le dipeptide souhaité. Le schéma de synthèse est le suivant :

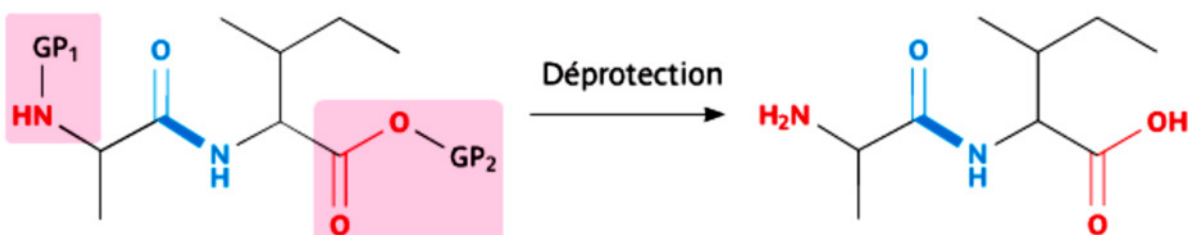
■ Protection de chaque acide  $\alpha$ -aminé



■ Réaction de formation de la liaison peptidique (en bleu)



■ Réaction de déprotection



Remarque : Le point négatif de cette méthode est de rajouter des étapes de synthèse et donc de diminuer le rendement de la réaction.