

CH C8 - Stratégies de synthèse et modélisation microscopique

Thème 1 : Constitution et transformations de la matière

2. Modéliser l'évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation

A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Modélisation microscopique Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens. Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>

4. Élaborer des stratégies en synthèse organique

Notions et contenus	Capacités exigibles Activités expérimentales support de la formation
<p>Optimisation d'une étape de synthèse Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse.</p>	<p>Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit. Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel. <i>Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.</i></p>
<p>Stratégie de synthèse multi-étapes Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. Protection / déprotection.</p> <p>Synthèses écoresponsables.</p>	<p>Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination. Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions. <i>Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.</i></p> <p>Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.</p>

CH C8 - Stratégies de synthèse et modélisation microscopique

1. Optimisation d'une étape de synthèse

1.1. Critères d'évaluation

En classe de 2^{nde} nous avons vu ce qu'est la synthèse d'une espèce chimique puis en 1^{ère} nous avons pu en mesurer l'efficacité grâce au **rendement**.

Rappel : le rendement r , de valeur comprise entre 0 et 1 et exprimé en %, est défini par :

$$r = \frac{n_{\text{expérimental}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{expérimental}}}{m_{\text{théorique}}}$$

Les valeurs théoriques étant celles obtenues pour une transformation totale ($\tau_f = 1$).

En classe de terminale nous avons également vu l'aspect cinétique d'une transformation. Le **temps de ½ réaction** peut alors être un autre critère d'évaluation pour mesurer la vitesse de formation d'un produit (**voir CH 4**).

1.2. Méthodes d'optimisation

Nous avons déjà vu (au CH 4) comment optimiser la vitesse de formation d'un produit en utilisant un catalyseur et/ou grâce à un facteur cinétique. Ces aspects seront vus d'un point de vue microscopique dans la partie 2 de ce chapitre.

Dans le cas d'une transformation totale ($\tau_f \approx 1$), le rendement ne peut être qu'amélioré que par d'avantage de précautions expérimentales puisqu'il sera inférieur à 100% du fait des pertes lors des manipulations.

Dans le cas d'une transformation limitée ($\tau_f < 1$), le système atteint un état d'équilibre tel que $Q_{r,\text{éq}} = K$ (**voir CH 5**).

Rappel : pour l'équation :



$$Q_r \text{ est défini par : } Q_r = \frac{[C]^c \times [D]^d}{[A]^a \times [B]^b}$$

Par ailleurs nous avons également vu le critère d'évolution spontanée qui stipule que si $Q_r < K$ alors Q_r va augmenter, le système évolue dans le **sens direct** de l'équation. Ainsi, dans le cas d'une synthèse d'une espèce chimique par une transformation limitée, Q_r démarre à 0 pour atteindre la constante d'équilibre K en fin de réaction.

Il est alors possible d'augmenter le rendement par deux méthodes :

L'ajout d'un réactif en excès :

En effet, puisque Q_r doit atteindre la constante d'équilibre K , si l'on ajoute soit A soit B, la transformation chimique va devoir produire plus de C et plus de D pour y arriver. Le taux d'avancement final sera donc plus élevé et le rendement également.

L'élimination d'un produit :

De la même manière, si on élimine un produit C ou D au cours de la transformation, la transformation inverse ne peut pas avoir lieu et donc l'état d'équilibre ne peut pas être atteint. Le système continue alors à évoluer dans le sens direct et va devoir produire plus de C et plus de D. A nouveau, le taux d'avancement final sera donc plus élevé et le rendement également.

Pour éliminer un produit au cours de la transformation on peut par exemple utiliser la distillation fractionnée ou un appareil à Dean-Stark.

2. Modélisation microscopique

2.1. Mécanisme réactionnel

Acte élémentaire :

Un **acte élémentaire** traduit ce qui se passe à l'échelle microscopique donc à l'échelle de la molécule. En **une seule étape** les réactifs sont transformés directement en produits. Ainsi, une réaction décrite à l'échelle macroscopique est en fait une succession d'actes élémentaires.

Intermédiaire réactionnel :

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique produite lors d'un acte élémentaire, très réactive, qui va disparaître très rapidement au cours de l'acte élémentaire suivant. Ce n'est donc ni un produit, ni un réactif.

Formalisme de la flèche courbe :

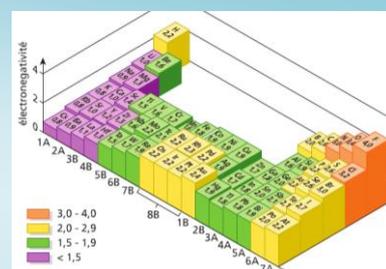
Le mécanisme réactionnel modélise alors les mouvements des doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques au cours d'un acte élémentaire. Pour ce faire on utilise des **flèches courbes** allant toujours du **site donneur** au **site accepteur**. Dans le cas d'une rupture de liaison la flèche ira vers l'atome le plus électronégatif.

On appelle **site donneur** de doublet d'électrons un atome présentant un excès d'électrons, c'est-à-dire une charge partielle négative $-\delta$ ou une charge négative entière, un doublet non-liant ou une liaison multiple.

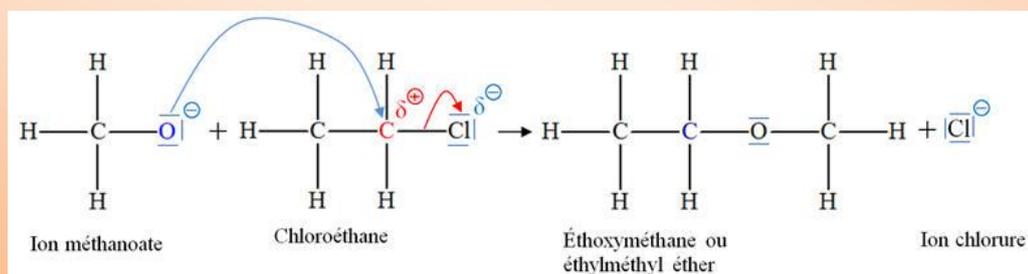
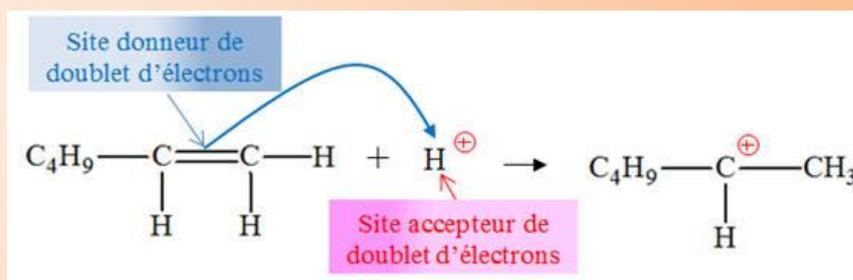
On appelle **site accepteur** de doublet d'électrons un atome présentant un défaut d'électrons, c'est-à-dire une charge partielle positive $+\delta$ ou une charge positive entière.

Rappels sur l'électronégativité :

Les atomes ne présentent pas la même électronégativité (capacité à attirer les électrons vers lui) ce qui engendre des liaisons polarisées. L'atome le plus électronégatif présente alors une charge partielle négative $-\delta$ et l'atome le moins électronégatif possède une charge partielle positive $+\delta$.



Exemples :



2.2. Rôle d'un catalyseur

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel. Il remplace un acte élémentaire lent par plusieurs actes élémentaires plus rapides et peut générer des intermédiaires réactionnels. Le catalyseur consommé est forcément reformé au cours du mécanisme réactionnel.

2.3. Rôle d'un facteur cinétique

Pour qu'il y ait une réaction, il faut des chocs entre les entités. Chaque collision n'est pas forcément efficace mais plus il y en a, plus c'est possible d'augmenter l'efficacité. Voilà pourquoi la température et la concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques (**voir CH 4**).

3. Stratégie de synthèse multi-étapes

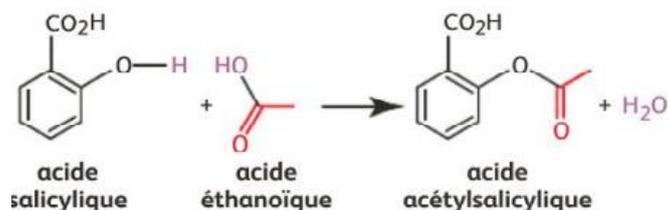
3.1. Réactions de base

Pour réaliser une synthèse on part généralement d'une molécule de base dont on va modifier un groupe caractéristique ou le squelette grâce à une ou plusieurs des 5 réactions suivantes :

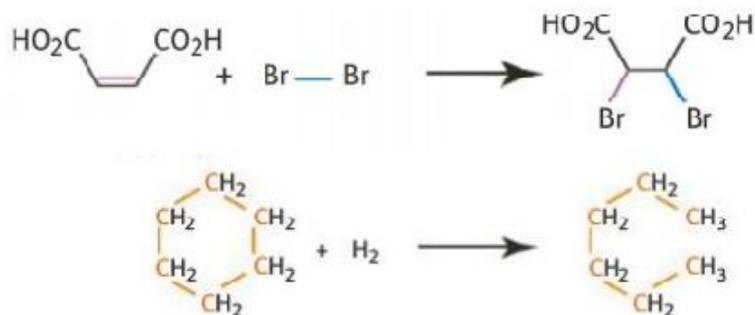
L'oxydo-réduction : On retrouve ici les transformations d'oxydation et de réduction grâce à 2 couples Ox/Red qui échangent des électrons (**voir CH 5**).

L'acide-base : On retrouve ici les transformations acidobasiques grâce à 2 couples acide/base qui échangent des ions hydrogènes H^+ (**voir CH 1**).

La substitution : Un atome ou un groupe d'atomes de la molécule est remplacé par un autre.



L'addition : Un atome ou un groupe d'atomes s'ajoute à la molécule sans que celle-ci ne perde d'atomes.



L'élimination : Un atome ou un groupe d'atomes s'enlève à la molécule sans que celle-ci ne gagne d'atomes.



3.2. Protection / déprotection

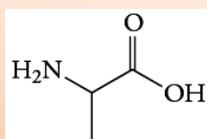
Un réactif chimiosélectif est une espèce chimique qui ne transforme qu'un seul groupe ou type de groupe caractéristique d'une molécule polyfonctionnelle.

Lors d'une synthèse, si le réactif utilisé n'est pas chimiosélectif, des sous-produits non désirés vont être produits. Pour éviter cela, on protège une fonction grâce à un réactif chimiosélectif qui va transformer ce groupe en un autre. On réalise alors la transformation voulue. Enfin une étape de « déprotection » permet de retrouver le groupe originel.

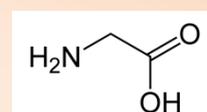
Illustrons ceci à l'aide d'un exemple :

Nous avons vu qu'il est possible de créer le groupe amide par réaction d'un acide carboxylique avec une amine. Qu'en est-il entre deux acides aminés qui contiennent à la fois le groupe carboxyle et le groupe amine ?

L'alanine a pour formule :



et la glycine :



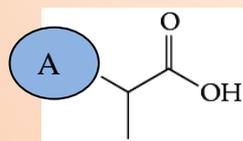
En faisant réagir ces deux espèces il peut y avoir quatre produits différents puisque le groupe carboxyle de l'alanine peut réagir avec le groupe amine de la glycine mais également avec le groupe amine d'une autre molécule alanine (de même pour la glycine), d'où les 4 solutions suivantes :

Dipeptide	Equation de la réaction
Ala-Gly	
Gly-Ala	
Ala-Ala	
Gly-Gly	

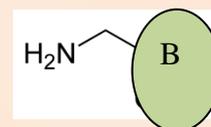
Ainsi, si l'on désire obtenir uniquement le dipeptide Ala-Gly, il faut que le groupe carboxyle de l'alanine (et uniquement lui) réagisse avec le groupe amine de la glycine (et uniquement lui). La stratégie se réalise en 3 étapes :

Protection :

On protège le groupe carboxyle de la glycine et le groupe amine de l'alanine en les remplaçant par d'autres groupes qui ne réagiront pas.



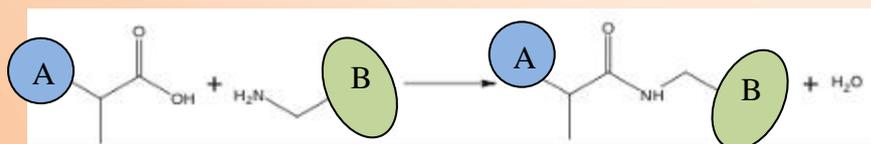
Alanine protégée



glycine protégée

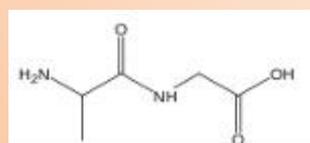
Réaction :

On réalise la transformation, il n'y a plus qu'un seul groupe carboxyle capable de réagir avec un seul groupe amine.



Déprotection :

On enlève les protections pour retrouver les groupes d'origine.



C'est sur ces bases que les **synthèses** deviennent **écoresponsables** et que l'on parle alors de **chimie verte**.



Les 12 principes de la chimie verte (Paul T. Anastas et John C. Warner, Green Chemistry : Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998)