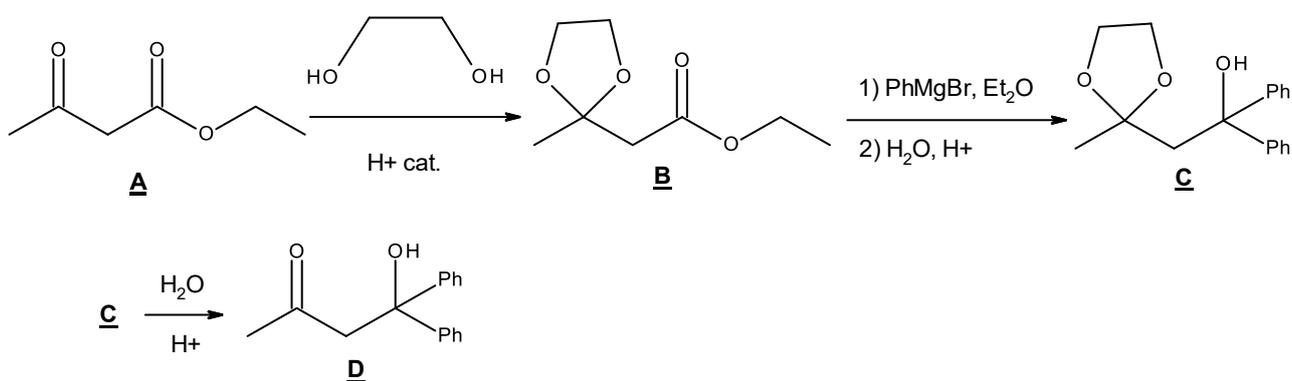
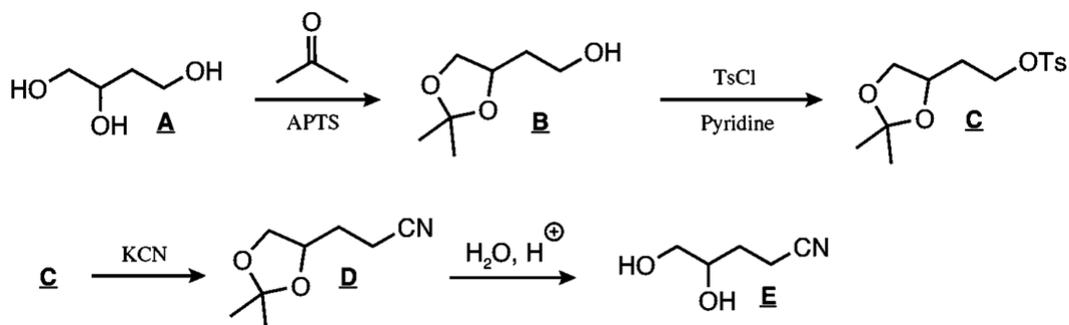


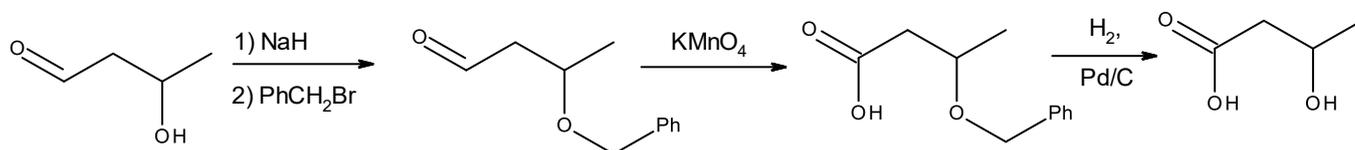
Chapitre 4 : Stratégie de synthèse

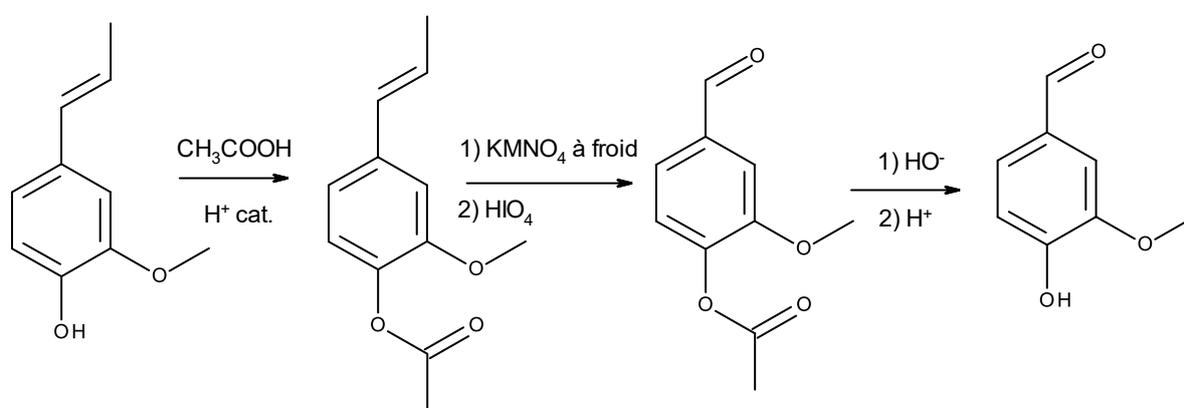
I. Protection – déprotection

1. Protection – déprotection du groupe carbonyle ou d'un diol

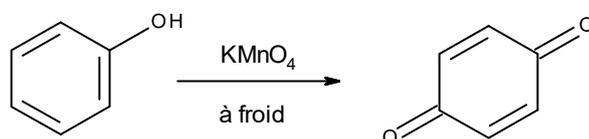
Exemple 1 :Exemple 2 :

2. Protection – déprotection du groupe hydroxyle

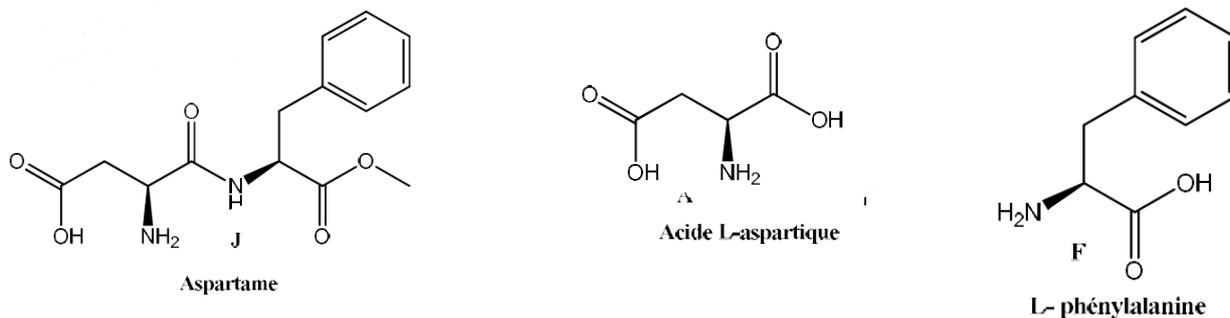
Exemple 1 :

Exemple 2 :

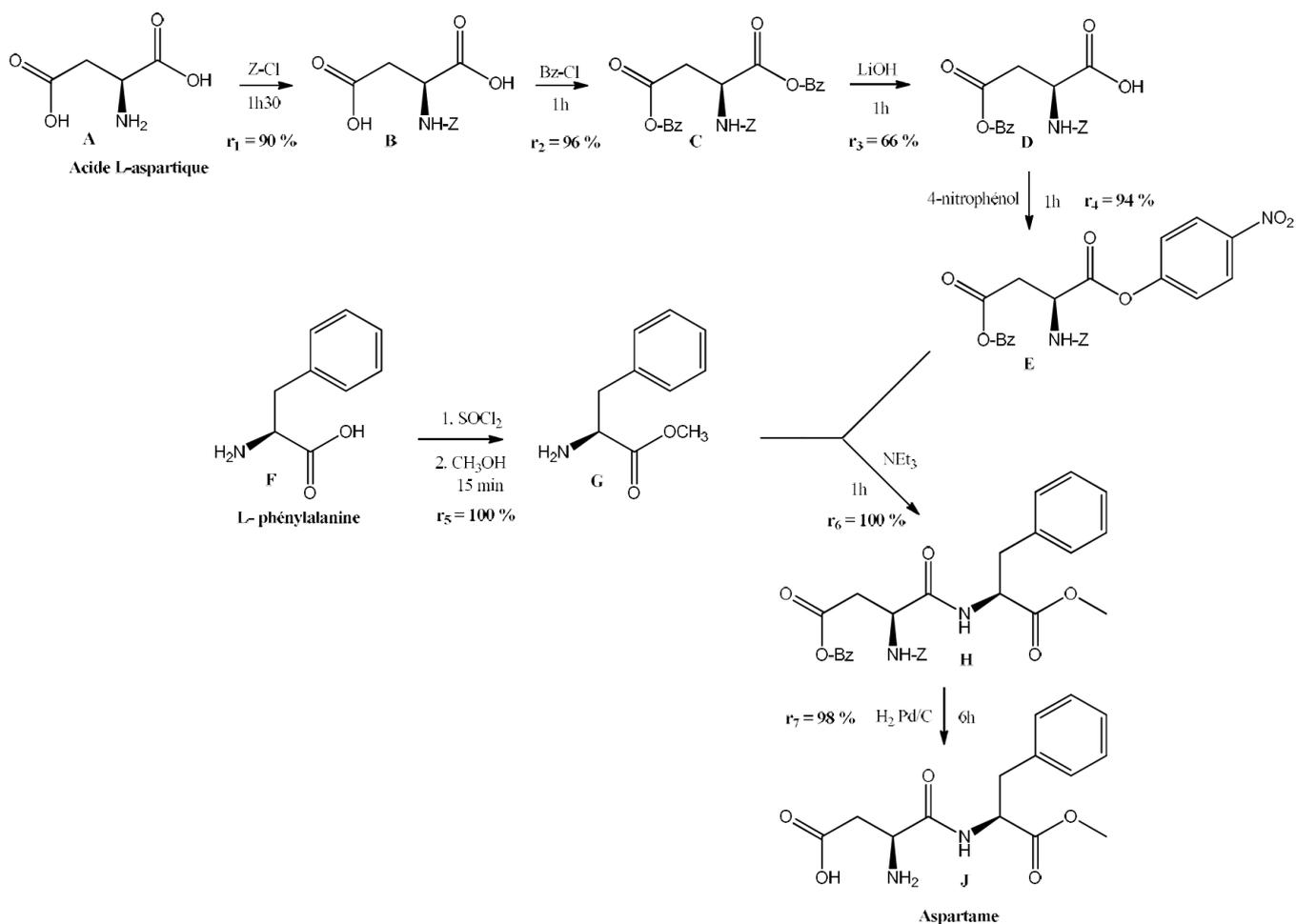
Banque de réaction :

**3. Protection – déprotection du groupe amino**

Exemple : Synthèse de l'aspartame à partir de l'acide L-aspartique et du L-phénylalanine

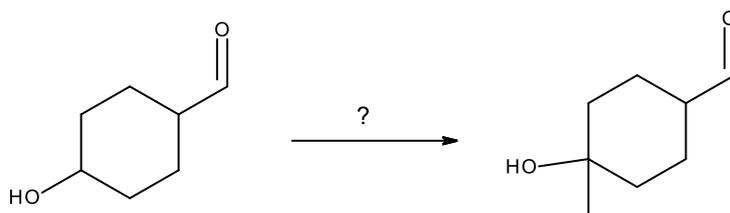


La synthèse peptidique de l'aspartame peut être réalisée au laboratoire selon le schéma réactionnel suivant :

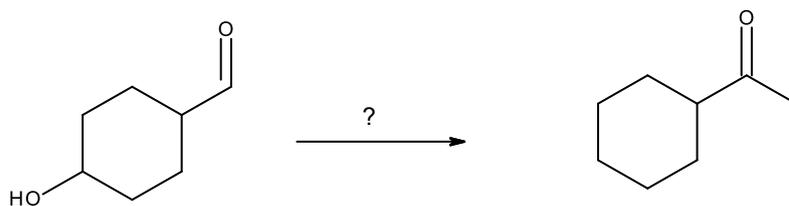


II. Application à la rétrosynthèse

Exemple 1 :

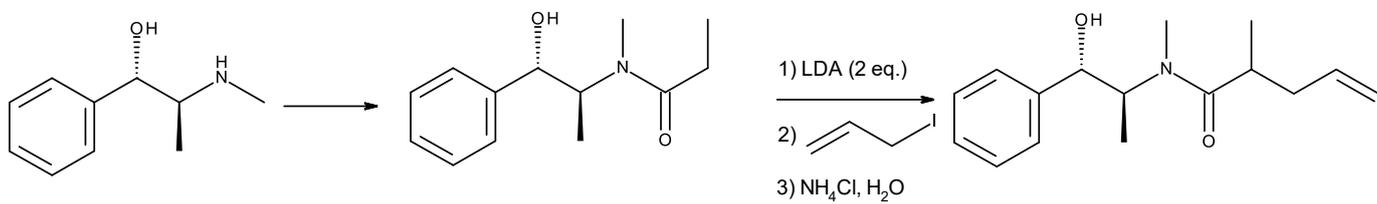


Exemple 2 :



III. Faut-il toujours protéger ?

Exemple :



IV. Les 12 principes de la chimie verte

1. Prévention

Mieux vaut éviter de produire des déchets que d'avoir ensuite à les traiter ou s'en débarrasser.

2. Économie d'atomes

Mise en œuvre de méthodes de synthèse qui incorporent dans le produit final tous les matériaux entrant dans le processus.

3. Conception de méthodes de synthèse moins dangereuses

Dans la mesure du possible, les méthodes de synthèse doivent utiliser et produire des substances peu ou pas toxiques pour l'homme et l'environnement.

4. Conception de produits chimiques plus sûrs

Mise au point de produits chimiques atteignant les propriétés recherchées tout en étant le moins toxiques possible.

5. Solvants et auxiliaires moins polluants

Renoncer à utiliser des auxiliaires de synthèse (solvants, agents de séparation, etc.) ou choisir des auxiliaires inoffensifs lorsqu'ils sont nécessaires.

6. Recherche du rendement énergétique

La dépense énergétique nécessaire aux réactions chimiques doit être examinée sous l'angle de son incidence sur l'environnement et l'économie, et être réduite au minimum. Dans la mesure du possible, les opérations de synthèse doivent s'effectuer dans les conditions de température et de pression ambiantes.

7. Utilisation de ressources renouvelables

Utiliser une ressource naturelle ou une matière première renouvelable plutôt que des produits fossiles, dans la mesure où la technique et l'économie le permettent.

8. Réduction du nombre de dérivés

Éviter, si possible, la multiplication inutile des dérivés en minimisant l'utilisation de radicaux bloquants (protecteurs/déprotecteurs ou de modification temporaire des processus physiques ou chimiques) car ils demandent un surplus d'agents réactifs et peuvent produire des déchets.

9. Catalyse

L'utilisation d'agents catalytiques (aussi sélectifs que possible) est préférable à celle de procédés stœchiométriques.

10. Conception de produits en vue de leur dégradation

Les produits chimiques doivent être conçus de telle sorte qu'en fin d'utilisation ils se décomposent en déchets inoffensifs biodégradables.

11. Observation en temps réel en vue de prévenir la pollution

Les méthodes d'observation doivent être perfectionnées afin de permettre la surveillance et le contrôle en temps réel des opérations en cours et leur suivi avant toute formation de substances dangereuses.

12. Une chimie fondamentalement plus fiable

Les substances et leur état physique entrant dans un processus chimique doivent être choisis de façon à prévenir les accidents tels qu'émanations dangereuses, explosions et incendies.

V. Rendement d'une synthèse

- Le rendement d'une synthèse (donné en %) est donné par le rapport entre la quantité de matière de produit effectivement obtenue n_{exp} et la quantité de matière maximale qui pourrait théoriquement se former n_{th} :

$$r = 100 \times \frac{n_{exp}}{n_{th}}$$

- Dans le cas d'une synthèse linéaire en plusieurs étapes ($A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow \dots$), le rendement de la synthèse est égal au produit des rendements de chaque étape

Exemple :

Rendement d'une synthèse de 7 étapes à 80% :

Rendement d'une synthèse de 4 étapes, 3 à 80% et 1 à 50% :

Conclusion :

Les questions à se poser à l'issue de ce chapitre

Protection - déprotection

- Est-ce que je sais comment protéger et déprotéger un dérivé carbonyle ? un diol ?
- Est-ce que je connais les deux méthodes pour protéger un groupe hydroxyle ?
- Est-ce que je connais les deux méthodes pour passer d'un ester à un acide carboxylique ?
- Est-ce que je sais déprotéger un groupe amino ?

Stratégie de synthèse

- Est-ce que je sais reconnaître dans une synthèse les étapes de protection, de déprotection et d'activation ?

Rétrosynthèse

- Est-ce que je sais par quoi démarrer pour aborder une rétrosynthèse ?
- Est-ce qu'il faut nécessairement protéger ?
- Est-ce que j'ai des éléments pour choisir entre deux voies possibles ?
- Est-ce terminé une fois la rétrosynthèse résolue ?