

Economiser la matière

(3^{ème} partie) Chapitre 2

A Existence des réactions non totales

I Les transformations chimiques ne sont pas toujours totales, exemple des réactions acido-basiques

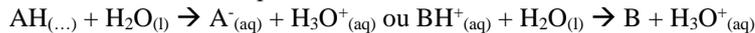
(*) En quoi est-ce un problème ?

.....
.....

1) Mise en évidence

Notes : les transformations ayant lieu dans ce TP sont toutes très rapides.

Les espèces réactives (acide éthanoïque, acide nitrique $\text{HNO}_3(\text{l})$, ion ammonium NH_4^+) sont des acides donc réagissent avec l'eau suivant la réaction dont une équation est la suivante :



a) Protocole n°1 et prévisions

Verser de l'eau dans une fiole jaugée de 500 mL pour la remplir à moitié. Placer la fiole sur une balance. Introduire dans la fiole 0,30 g d'acide éthanoïque pur avec un compte-gouttes. Homogénéiser et ajuster au trait de jauge avec l'eau. **Cette préparation est réalisée par le professeur.** Mesurer le pH de la solution obtenue noté pH_1 .

- (*) Quelle serait la concentration en acide éthanoïque dans la fiole si aucune réaction n'avait lieu ? **Cette concentration est appelée concentration « apportée »**, c'est celle qui est inscrite sur les flacons au laboratoire.

.....
.....
.....
.....

- (*) Donner l'équation de la réaction *ayant lieu instantanément* dans la fiole.
- (*) Remplir le tableau d'avancement de la réaction pour les états EI, un E intermédiaire et l'EF en supposant la réaction totale (laisser vierge l'avant dernière ligne). On prendra comme volume réactionnel V les 500 mL de départ comme s'ils n'avaient pas été perturbés par les prises de volume.

Equation chimique	avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \dots + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$				
EI	$x_i =$	<table border="1"><tr><td></td><td>solvant</td><td>0</td><td>≈ 0</td></tr></table>		solvant	0	≈ 0
	solvant	0	≈ 0			
E inter	x	<table border="1"><tr><td></td><td>solvant</td><td></td><td></td></tr></table>		solvant		
	solvant					
		<table border="1"><tr><td></td><td>solvant</td><td></td><td></td></tr></table>		solvant		
	solvant					
EF si réaction totale	x_{max}					

- (*) Déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal de la réaction si tout l'acide avait réagi noté x_{max} obligatoirement.
- (*) En déduire la valeur attendue de la concentration en H_3O^+ dans l'EF si la réaction était totale.
- (*) Ecrire, de même, les équations de réaction de l'acide nitrique puis des ions ammoniums avec l'eau. Et en déduire la valeur attendue de la concentration en H_3O^+ dans l'EF si la réaction était totale sachant que leurs concentrations apportées est la même que celle de l'acide éthanoïque.

.....
.....
.....
.....

En déduire le pH final attendu si la réaction était totale en remplissant les trois premières lignes vierges du tableau suivant.

Acide mis en jeu	Acide éthanoïque	Acide nitrique	Ions ammonium	Acide éthanoïque	Acide nitrique
Formule					
Concentration apportée	$C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
x_{max}					
Concentration finale en H_3O^+ attendue si réaction totale					
pH final attendu si réaction totale					
pH final réel					
Concentration finale réelle en H_3O^+					
x_f					
Taux d'avancement final noté $\tau_f = \dots$					

Pour vérifier ces valeurs, on utilise une mesure de pH qui fournit une information sur l'état final réel de la réaction.

La mesure du pH est une nouvelle méthode permettant d'obtenir l'avancement d'une réaction. Elle est utilisable si
 On passe du pH mesuré à l'avancement par le raisonnement suivant :

Déterminer le pH final réel pour les trois premières colonnes et en déduire la concentration finale réelle en $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ puis l'avancement final réel x_f . Détailler les calculs pour l'acide éthanoïque :

.....

Déterminer le « taux d'avancement final » pour les trois cas et indiquer ce qu'il signifie sur l'exemple de l'acide éthanoïque.

.....

Que peut-on dire, avec les conditions initiales utilisées ($C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), des trois réactions précédentes ?

2) Conclusion

II Acide fort, acide faible, base forte, base faible

1) Mise en évidence

Proposer un protocole afin de remplir les deux dernières colonnes du tableau à partir des solutions à votre disposition

Note très importante : lorsqu'une réaction chimique a lieu, l'EF dépend de l'EI dans le cas général. Une dilution par un facteur f de l'EI n'engendre pas forcément une dilution par le même facteur f dans l'EF (vrai uniquement si réaction).
Mais que la dilution soit faite dans l'EI ou en cours ou en fin de réaction, le résultat dans l'EF sera le même : tout se passe comme si la dilution avait été faite dans l'EI puis que la réaction avait eu lieu jusque dans l'EF.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

Remplir les deux dernières colonnes du tableau.

Que peut-on dire de l'acide nitrique ?

.....
.....
.....

Que peut-on dire de l'acide éthanoïque ? Et des ions ammonium ?

.....
.....
.....

III Quelques réactions

1) Réaction entre un acide fort et une base forte

- a) Rappel
 Acide fort :
 Base forte :
- b) Résultat fondamental
 La réaction entre un acide fort et une base forte est
- c) Conséquence : bilan de matière dans l'état final

Etat	avancement				
EI					
EF					
EF si					

2) Réaction entre un acide fort et l'eau

- a) Bilan de matière dans l'état final (voir en début de chapitre)
 On note c la concentration apportée en acide fort

Etat	avancement				
EI					
EF					
EF si					

- b) pH dans l'état final c'est-à-dire pH d'une solution d'acide fort

3) Réaction entre une base forte et l'eau

- a) Bilan de matière dans l'état final
 On note c la concentration apportée en base forte. Exemple et équation :
 Les bases, quand elles sont ioniques, sont souvent apportées par dissolution de sels (ou cristaux) ioniques.

Etat	avancement				
EI			solvant		
EF		$= cV - x_f$	solvant	$= x_f$	$= x_f$
EF si		$= cV - x_{max}$	solvant	$= x_{max}$	$= x_{max}$

- b) pH dans l'état final c'est-à-dire pH d'une solution de base forte

4) Réaction entre un acide faible et l'eau

a) Tableau d'avancement

On note c la concentration apportée en acide faible

Etat	avancement				
EI					
EF		$= cV - x_f$	solvant	$= x_f$	$= x_f$
EF si		$= cV - x_{max}$	solvant	$= x_{max}$	$= x_{max}$

A l'EF réel, il y a coexistence, en solution de

b) Constante d'acidité d'un couple acido-basique

Tout couple acide faible/base faible par exemple $AH_{(aq)} / A^{-}_{(aq)}$ est caractérisée par une constante sans dimension, notée K_a , dont la valeur ne dépend que de la température est est tabulée (livre handbook).

Exemples : à 25 °C, on a :

couple	CH_3CO_2H / \dots	$(CO_2, H_2O) / \dots$	\dots / \dots	\dots / \dots
Noms des espèces	\dots / \dots	\dots / \dots	Ion ammonium / \dots	Ion hydrogénocarbonate / ion carbonate
K_a	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$

Lorsqu'un système chimique n'évolue plus et qu'il renferme un acide faible AH et sa base faible A^{-} , alors les concentrations de ces deux espèces et celle des ions $H_3O^{+}_{(aq)}$ vérifient :

Ou plus simplement, avec des concentrations en $mol.L^{-1}$:

c) pK_a

Les valeurs des K_a présentant plusieurs ordres de grandeur suivant les couples mis en jeu, on introduit le pK_a de chaque couple défini par :

$$pK_a = -\log(K_a)$$

donc, inversement, $K_a = \dots$

Compléter la dernière ligne du tableau du b)

d) Bilan de matière dans l'état final (attention, limite du programme)

.....

.....

.....

.....

.....

5) Réaction entre une base faible et l'eau

a) Tableau d'avancement

On note c la concentration apportée en acide faible

Etat	avancement				
EI					
EF		$= cV - x_f$	solvant	$= x_f$	$= x_f$
EF si		$= cV - x_{max}$	solvant	$= x_{max}$	$= x_{max}$

A l'EF réel, il y a coexistence, en solution de

b) Bilan de matière dans l'état final (attention, vraiment limite du programme)

.....

.....

.....

.....

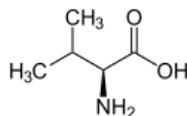
.....

- Le cas très particulier des acides α -aminés
Rappel : formule « générique » d'un acide α -aminé :

A retenir : Le groupe carboxyle d'un acide α -aminé est à l'origine d'un premier couple acidobasique $-\text{COOH}/-\text{COO}^-$ de pK_a voisin de 2 noté pK_{a1} . Le groupe amino d'un acide α -aminé est à l'origine d'un deuxième couple acidobasique $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ de pK_a voisin de 10, noté pK_{a2} .

Valeurs à 25°C :

Nom	Code		pKa du COOH	pKa du NH_3	pKa de la chaîne latérale	Poids Moléculaire	Occurrence moyenne dans les protéines (%)
Alanine	ALA	A	2,3	9,7	-	89,09	9,0
Arginine	ARG	R	2,2	9,0	12,5	174,20	4,7
Asparagine	ASN	N	2,0	8,8	-	132,12	4,4
Acide Aspartique	ASP	D	2,1	9,8	3,9	133,10	5,5
Cystéine	CYS	C	1,8	10,8	8,3	121,15	2,8
Glutamine	GLN	Q	2,2	9,1	-	146,15	3,9
Acide Glutamique	GLU	E	2,2	9,7	4,2	147,13	6,2
Glycine	GLY	G	2,3	9,6	-	75,07	7,5
Histidine	HIS	H	1,8	9,2	6,0	155,16	2,1
Isoleucine	ILE	I	2,4	9,7	-	131,17	4,6
Leucine	LEU	L	2,4	9,6	-	131,17	7,5
Lysine	LYS	K	2,2	9,0	10,0	146,19	7,0
Méthionine	MET	M	2,3	9,2	-	149,21	1,7
Phénylalanine	PHE	F	1,8	9,1	-	165,19	3,5
Proline	PRO	P	2,0	10,6	-	115,13	4,6
Sérine	SER	S	2,2	9,2	-	105,09	7,1
Thréonine	THR	T	2,6	10,4	-	119,12	6,0
Tryptophane	TRP	W	2,4	9,4	-	204,23	1,1
Tyrosine	TYR	Y	2,2	9,1	10,1	181,19	3,5
Valine	VAL	V	2,3	9,6	-	117,15	6,9



La formule générique de la valine est la suivante :

Donner son diagramme de prédominance et dessiner les espèces correspondantes en développant les deux groupes fonctionnels en écriture de Lewis.

Quelle est la charge de la valine suivant le pH ?

Que dire de la forme générique qui ne fait apparaître aucune charge d'un acide aminé ?

V Tampon acido-basique

1) Mise en évidence et définition

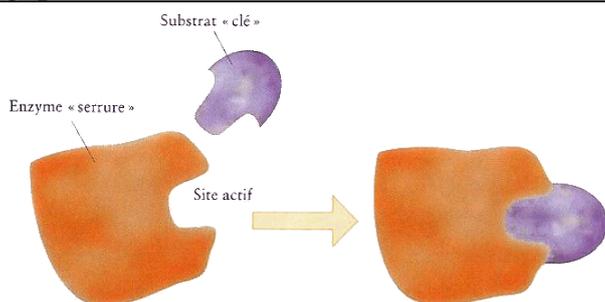
Inclure le TP de M. Janvier. Connaître la définition et les procédés employés.

2) Comment obtenir une solution tampon ?

3) Importance des solutions tampon en milieu biologique

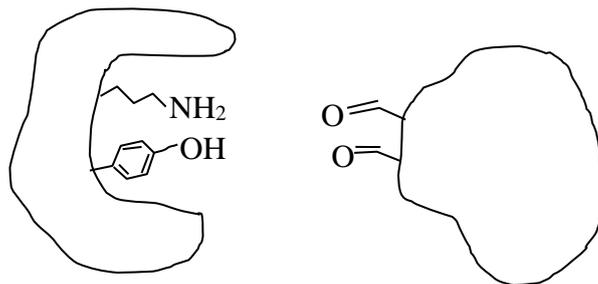
Document 1 : fonctionnement d'une enzyme

Une enzyme est une protéine particulière qui est un catalyseur biologique. Pour que la catalyse fonctionne, l'enzyme doit être liée à son substrat au niveau du site actif. Si elle n'y parvient pas, l'activité enzymatique devient très faible et la réaction ne peut être catalysée. D'où un problème qui peut subvenir ensuite si par exemple le substrat doit être détruit.

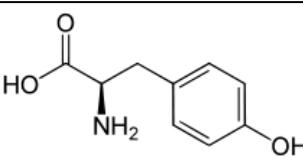
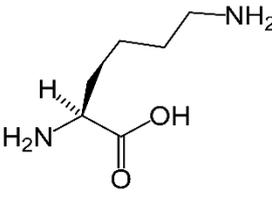


Document 2 : une enzyme particulière (situation imagée)

On considère pour simplifier une enzyme qui possède au sein de son site actif deux acides aminés assez proches : une tyrosine et une lysine. Les groupements phénol et amine sur les chaînes latérales de ces acides aminés permettent, quand ils sont non chargés uniquement, de fournir des H pouvant intervenir dans les liaisons H avec leur substrat.



Document 3 : données chimiques

Acide aminé	Forme acide/base de la fonction acidobasique sur la chaîne latérale (à compléter)	pKa de la fonction acidobasique de la chaîne latérale
 tyrosine	R-OH /	10,0
 lysine / R-NH2	10,1

Répondre aux questions suivantes sur feuille séparée

- 1) Rappeler les conditions d'obtention d'une liaison H
- 2) Schématiser l'enzyme et son substrat lié par les liaisons H.
- 3) Quelles valeurs de pH sont autorisées afin que l'enzyme du document 2 ait une activité non négligeable ?
- 4) En déduire l'importance de la présence de tampon en milieu biologique en utilisant cet exemple.

VI Titrages acido-basiques

1) A la découverte de l'équivalence pour un titrage acido-basique par suivi pHmétrique

a) Préliminaires

Relire le cours sur les titrages et bien le connaître. Répondre sur feuille séparée.

Le titrage effectué aujourd'hui est un titrage « biaisé » puisque vous allez connaître à l'avance la concentration de la solution titrée. Il a seulement pour but de vous faire visualiser comment on peut obtenir la situation correspondant à l'équivalence en suivant le pH du système au cours des ajouts successifs de la solution titrante.

La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) de concentration $c_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dose $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de vinaigre blanc dilué au $10^{\text{ème}}$. Le vinaigre blanc est assimilable à une solution aqueuse d'acide éthanóique. On utilise ici un vinaigre à 8° : cela signifie que dans 100 g de vinaigre, on trouve 8 g d'acide éthanóique exactement. La masse volumique du vinaigre est $\rho = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. La masse molaire de l'acide éthanóique est $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(* 1) De la définition du degré du vinaigre, déterminer la concentration en acide éthanóique du vinaigre. En déduire celle du vinaigre dilué qui est titré. Attention ! Tout le monde doit savoir faire cela maintenant très proprement ! Demandez de l'aide.

(* 2) Indiquer le réactif titrant et le réactif titré. Ecrire l'équation chimique de la réaction associée à la transformation du titrage.

(* 3) Rappeler la définition de l'équivalence. Dresser le tableau d'avancement du titrage correspondant à l'équivalence. On rappelle qu'une réaction de titrage est **toujours quasi-totale**. Préciser alors pourquoi seulement deux lignes suffisent dans ce tableau. En déduire très proprement le volume de solution titrante versé à l'équivalence V_E . Donner les trois autres caractéristiques que doit satisfaire une réaction de titrage.

(* 4) Justifier la nécessité de diluer le vinaigre au $10^{\text{ème}}$.

b) Protocoles expérimentaux

(*) Indiquer un protocole pour obtenir 50 mL de vinaigre dilué au $10^{\text{ème}}$.

* Faire la dilution

On profite du titrage par suivi pHmétrique pour également faire un titrage par suivi conductimétrique.

- Etalonner le pHmètre (température et étalonnage avec les tampons).
- Etalonner le conductimètre.
- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium.
- Introduire dans un bécher un volume $V_A = 10,00 \text{ mL}$ de vinaigre dilué.
- Introduire le barreau aimanté (ou « turbulent ») et régler la rotation.
- Rincer et essuyer la sonde pHmétrique et l'introduire dans le bécher. **Attention au turbulent !!**
- Rincer et essuyer la sonde conductimétrique et l'introduire dans le bécher. **Attention au turbulent !!**
- Verser la solution d'hydroxyde de sodium. (voir paragraphe « **On procédera comme suit pour le dosage** ») On note V_b le volume de solution titrante versé. Mesurer le pH après chaque addition ainsi que la valeur de la conductance. Noter le résultat des deux mesures dans le tableau ci-après et tracer **simultanément** la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ (échelle : 1 cm pour 1 unité de pH ; 1 cm pour 2 mL).
- (*) Préparer le graphique à l'avance. (échelle : 1 cm pour 1 unité de pH de 0 à 14 ; 1 cm pour 2 mL).

(*à bien comprendre et enregistrer) **On procédera comme suit pour le dosage :**

(0) Ajouter au départ la solution titrante mL par mL. Placer les 5 premiers points sur le graphique.

(1) Tracer fictivement le segment de droite passant par les deux derniers points expérimentaux puis ajouter 1 mL de solution. Placer le nouveau point.

Si le nouveau point obtenu est sur le segment de droite, reprendre au (1).

S'il est au dessus du segment, ajouter $0,5 \text{ mL}$, placer le nouveau point obtenu alors et reprendre au (1) avec $0,5 \text{ mL}$. On réitère cette méthode en passant ensuite à $0,2 \text{ mL}$ (on ne prendra pas de volume plus petit). A partir du moment où le nouveau point se trouve en dessous du segment de droite passant par les deux derniers points expérimentaux, revenir à un ajout de $0,5 \text{ mL}$; puis progressivement de 1 mL .

V_b (mL)																				
pH																				
σ (unité ?)																				
V_b (mL)																				
pH																				
σ																				
V_b (mL)																				
pH																				
σ																				
V_b (mL)																				
pH																				
σ																				
V_b (mL)																				
pH																				
σ																				

c) Exploitation

A partir des points expérimentaux, tracer la courbe $\text{pH} = f(V_b)$ en reliant les points. Y placer au crayon à papier légèrement le point appelé point équivalent E d'abscisse $V_b = V_E$. Observer et commenter l'évolution de pH autour de ce point.

2) Détermination de l'équivalence par la méthode de la dérivée

Imaginons que la concentration en acide ne soit pas connue. Pour la déterminer, il faut obtenir, à partir de la courbe expérimentale donnant le pH en fonction de V_b , le volume équivalent V_E .

Rentrer les données expérimentales dans l'ordinateur sous regressi (V_b , pH et σ). Afficher le graphe $\text{pH} = f(V_b)$.

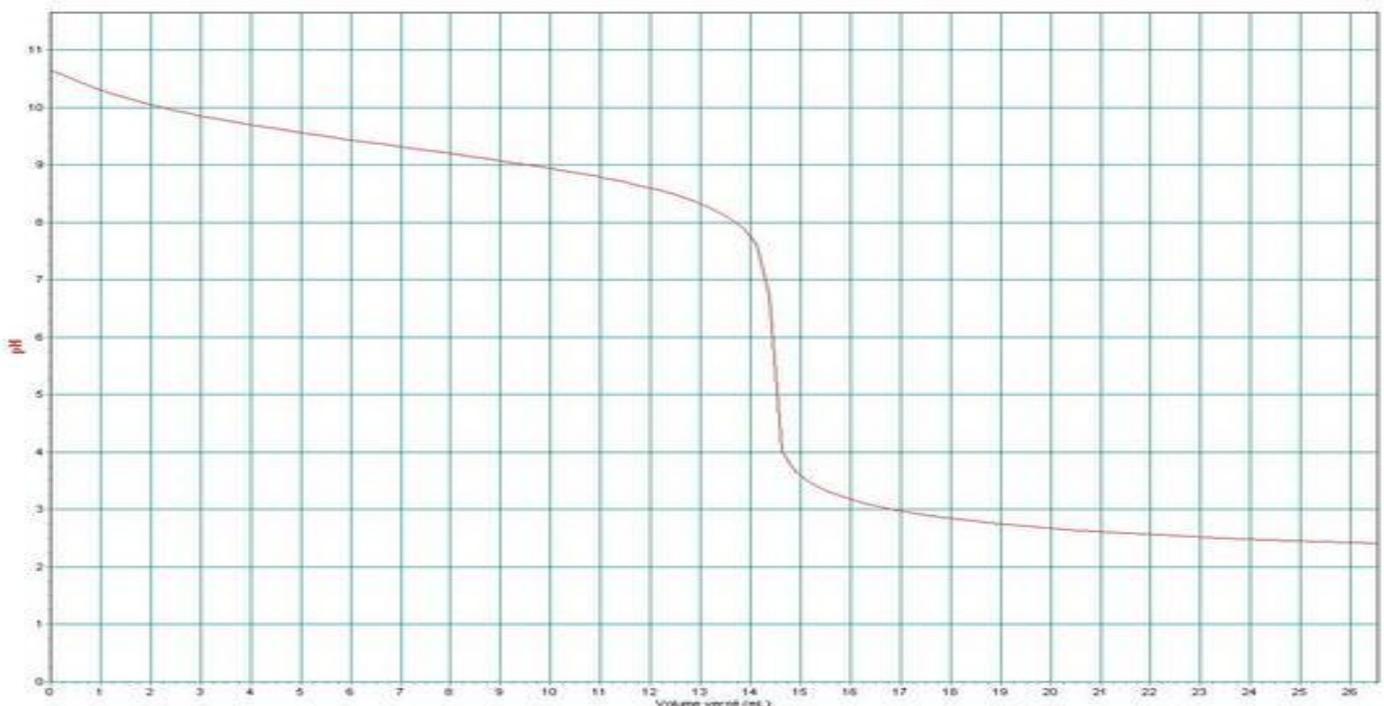
Question mathématique : la courbe étant tracée, que pouvez-vous dire de la valeur de la dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV_b}$ en fonction de V_b au cours du dosage ? En particulier, quelle est son évolution autour du point équivalent ?

Créer la nouvelle grandeur $\frac{d\text{pH}}{dV_b}$ et afficher la courbe $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = f(V_b)$ ainsi que celle de $\text{pH} = f(V_b)$. Imprimer Comment se fait alors la lecture du volume ajouté de l'équivalence ? Vérifier la validité de cette méthode.

Tracer la courbe $\sigma = f(V_b)$ et imprimer pour exploitation à la maison. Imprimer

3) Détermination de l'équivalence par la méthode des tangentes

Exemple sur le titrage d'une base par H_3O^+



Méthode pour trouver le volume équivalent par la méthode des tangentes

4) Mise en œuvre expérimentale d'un titrage par suivi pH-métrique

Pour les titrages par suivi pH-métriques (paragraphe 1, 2 et 3). Il est indispensable de tracer simultanément

.....

.....

.....

.....

.....

5) Titrage pH-métrique colorimétrique

a) Indicateur coloré pH-métrique

Un indicateur coloré pH-métrique est

A pH relativement faible (plus exactement, forcément pour,), la forme..... du couple prédomine : la solution est de la couleur de la forme.....

A pH relativement élevé, la forme..... du couple prédomine : la solution est de la couleur de la forme.....

La zone de virage de l'indicateur est le domaine de pH où la forme acide et la forme basique de l'indicateur coexistent. Par exemple, pour le BBT, la zone de virage est

Voici ci-dessous les zones de virage de quelques indicateurs colorés acido-basiques :

Indicateur coloré (pK_A)	Couleur forme acide	Zone de virage	Couleur forme basique
BBT (7,1)	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol ()	Jaune	7,2 – 8,8	Rouge
Phénolphthaléine (9,6)	incolore	8,3 – 10	Rose violacé

Pour le bleu de bromothymol (BBT), indiquer sur un axe gradué en pH les domaines de prédominances correspondant et les couleurs observées en fonction du pH :

b) Choix du bon indicateur

Reporter les trois zones de virage des trois indicateurs sur le graphique du TP donnant le $pH = f(V_b)$ par des bandes horizontales coupant la courbe.

L'indicateur coloré doit être choisi pour qu'il y ait changement de couleur à l'équivalence de manière..... c'est-à-dire qu'en rajoutant goutte(s), la couleur doit passer de celle de la forme acide à celle de la forme basique ou inversement.

En déduire quel est le meilleur indicateur coloré à choisir pour le précédent titrage.

c) Mise en œuvre

- Faire un dosage rapide par suivi pH-métrique afin de visualiser le saut de pH (ajouter 1 ou 2 mL à chaque fois) (voir 4))
- Reporter les zones de virage des indicateurs colorés pH-métriques à disposition.
- Choisir le meilleur.
- Passer au titrage colorimétrique à proprement parlé :

VII Effets thermiques des réactions acido-basiques

Les réactions acido-basiques sont en général exoénergétiques : l'énergie stockée sous forme chimique est transformée en énergie thermique au système chimique et à son environnement. Les réactions d'acides forts avec des bases fortes peuvent être à l'origine d'une élévation très rapide de la température et présenter en cela un danger pour l'environnement immédiat (dont les personnes).

Mise en évidence : on fait réagir 20 mL une solution d'acide chlorhydrique (.....) avec 20 mL d'une solution de soude (.....) de même concentration et on note la variation de température du milieu réactionnel dues à la réaction.

Concentration de chaque solution	Température avant réaction (en °C)	Température après réaction (en °C)	Variation de température (en °C)
0,5 mol.L ⁻¹			
2,0 mol.L ⁻¹			

Conclusion :

.....
.....
.....
.....
.....

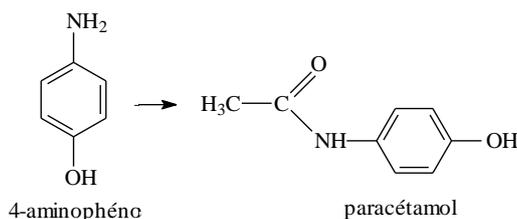
Comment éviter le danger ? Expliquer

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

B Utiliser la sélectivité des réactions

I Réaction sélective / réactif chimiosélectif

1) Exemple : retour sur la synthèse du paracétamol (voir aussi TP de cet hiver)



La synthèse du paracétamol consiste à partir de 4-aminophénol et de lui faire subir une réaction de : Quels sont les atomes ou groupe d'atomes intervenant dans ce type de réaction sur l'exemple précédent ?

Or, le 4-aminophénol possède deux fonctions organiques, c'est une espèce

- la fonction à entourer avec des tirets
- la fonction à entourer avec des points

La réaction de substitution pourrait également avoir lieu sur la fonction alcool. Dessiner la molécule qu'on aurait obtenue :

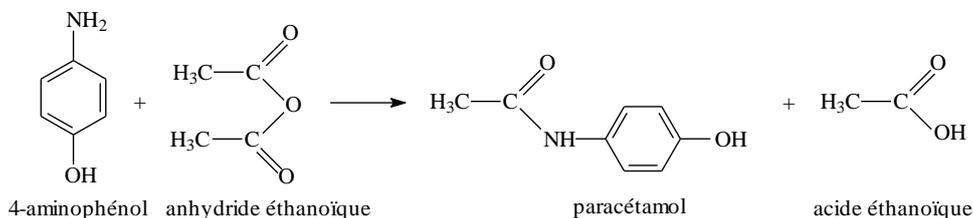
Quelle aurait été la nouvelle fonction chimique apparue ? A la place de laquelle ?

Quelle autre espèce aurait été aussi obtenue en plus des deux précédentes (paracétamol et ester dérivé du 4-aminophénol) ? La dessiner :

Si ces deux substitutions sont possibles, quel problème cela engendre-t-il ?

Une façon de parer à ce problème est d'utiliser, pour réagir avec le 4 aminophénol, un réactif permettant la substitution mais uniquement sur la fonction amine : parmi plusieurs produits formés possibles (les trois précédents), un seul va ainsi être obtenu, ce produit est donc « sélectionné », le réactif utilisé est dit Et la réaction avec ce réactif a alors été orientée et sélectionne un seul produit, cette réaction est donc dite

Dans le cas de la synthèse du paracétamol, c'était de l'anhydride éthanoïque qui était utilisé :



2) Généralités

Un réactif est dit chimiosélectif s'il transforme un ou plusieurs groupes caractéristiques (et éventuellement les liaisons C=C) d'une espèce polyfonctionnelle sans modifier les autres.

Lorsqu'une espèce polyfonctionnelle réagit avec un réactif chimiosélectif, la réaction est dite sélective.

Remarque : intérêt des réactifs chimiosélectifs :

Souvent, ce sont les catalyseurs qui sont sélectifs. Par exemple, dans la chimie du vivant, de très bons catalyseurs sélectifs sont les L'industrie chimique tente de copier ce genre de sélectivité en synthétisant des catalyseurs aussi performants.

II Protection de fonction

Mais parfois, il est très difficile de trouver un réactif chimiosélectif adéquat : le réactif réagit avec l'espèce polyfonctionnelle de départ sur plusieurs de ses fonctions chimiques. Une autre méthode est alors possible.

1) Méthode envisagée

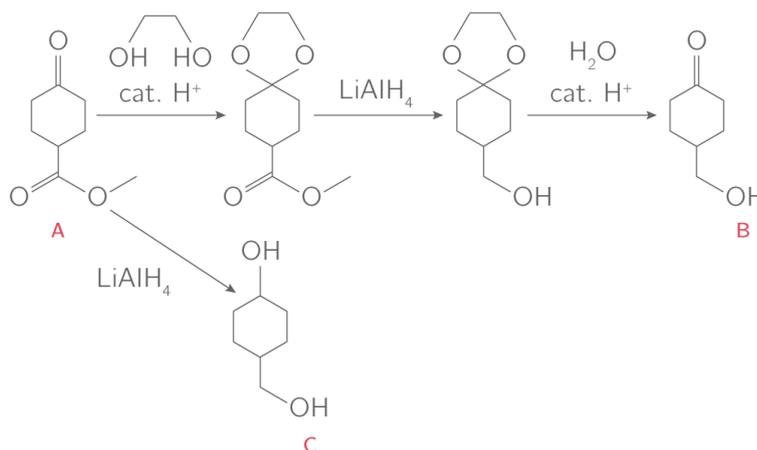
La méthode réside en trois étapes : (cas de deux groupes caractéristiques)

- 1) un groupe caractéristique qui ne doit pas être touché
- 2) faire réagir l'autre groupe caractéristique qu'on désire transformer
- 3) le groupe caractéristique qui donc semble ne pas avoir été touché dans le produit final.

2) Exemples

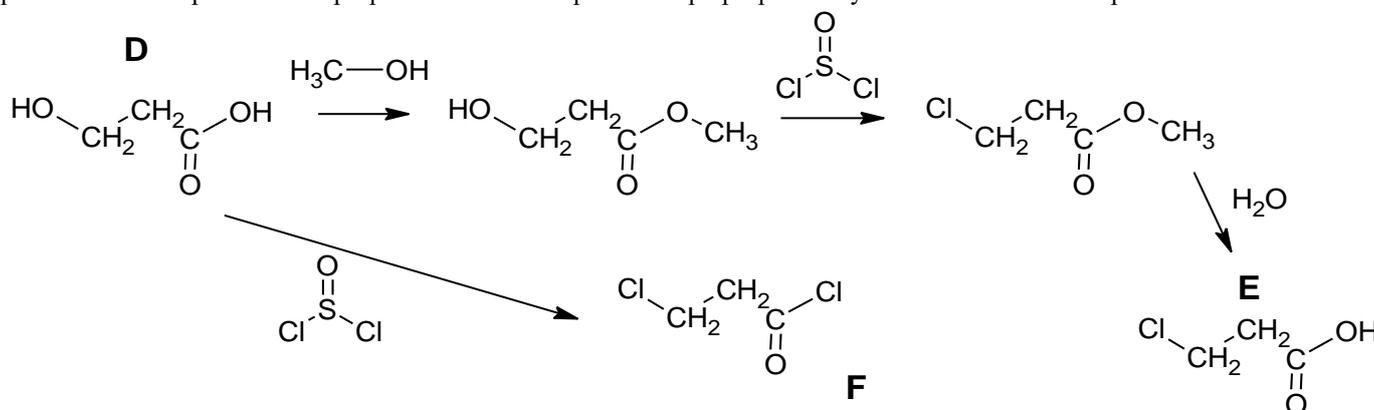
Exemple a :

On désire synthétiser l'espèce B à partir de l'espèce A. L'utilisation du tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) est une bonne méthode sauf que ... il donne le produit C. Expliquer l'alternative représentée qui propose la synthèse de B en trois étapes.



Exemple b :

On désire synthétiser l'espèce E à partir de l'espèce D. L'utilisation du chlorure de thionyle (SOCl_2) et une bonne méthode sauf que ... il donne le produit F. Expliquer l'alternative représentée qui propose la synthèse de E en trois étapes



Méthode :

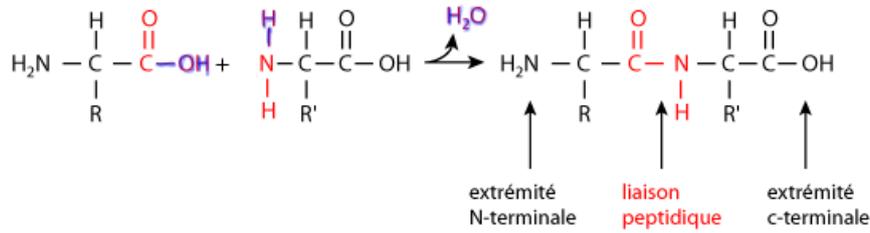
- 1) Identifier (en les entourant par exemple d'une certaine couleur chacun) sur le réactif de départ les groupes caractéristiques et préciser leur nom s'ils sont au programme de TS
- 2) Identifier le problème sans protection/déprotection en expliquant le type de réaction rencontrée, celle désirée et celle(s) non désirée. En déduire le(s) groupe(s) à protéger.
- 3) Identifier la ou les étape(s) de protection. Identifier le type de réaction(s) si possible et les nouveaux groupes caractéristiques apparaissant s'ils sont au programme de TS.
- 4) Identifier la ou les étapes de transformation souhaitée(s) du ou des groupes à transformer afin d'obtenir les groupes caractéristiques du produit d'intérêt. Identifier le type de réaction si possible et les nouveaux groupes caractéristiques apparaissant s'ils sont au programme de TS.
- 5) Identifier la ou les étape(s) de déprotection. Identifier le type de réaction si possible et les nouveaux groupes caractéristiques apparaissant s'ils sont au programme de TS.
- 6) Conclure sur l'intérêt de la stratégie adoptée.

Remarque : l'étape de transformation du groupe caractéristique désiré pour aboutir au produit d'intérêt n'est pas toujours unique ; on peut notamment rencontrer une étape d'activation de ce groupe caractéristique en le transformant de façon intermédiaire en un autre groupe qui serait plus réactif que celui initial.

3) Application à la synthèse de peptides

a) Rappels (revoir tout ce qui a été étudié sur les acides aminés : fiche et cours)

Un **acide aminé** peut réagir en mettant en jeu **son groupe acide carboxylique** sur un autre **acide aminé** qui mettra en jeu **son groupe amine** afin d'obtenir un **dipeptide** présentant une **liaison peptidique** selon la réaction suivante :



Repasser en rouge les groupement caractéristiques qui réagissent ensemble. Quelle nouvelle fonction apparaît ?.....

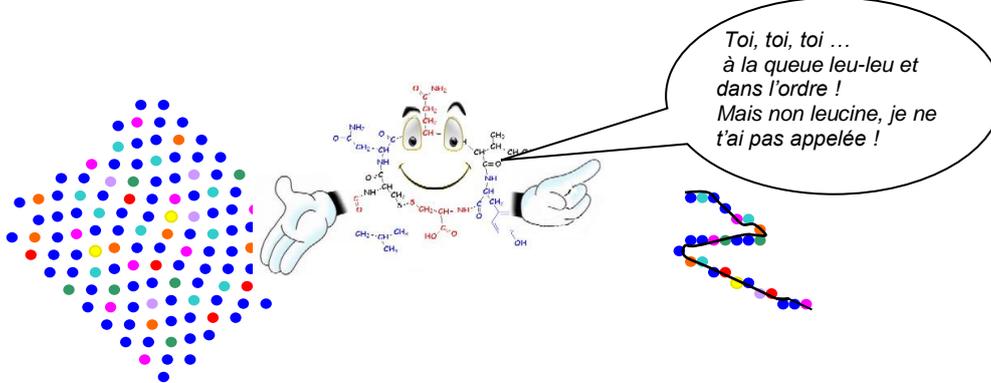
On peut ainsi continuer pour former des peptides (nombre n d'AA < 10 environ), des polypeptides (10 < n < 100 environ) et des protéines (n > 100 environ) possédant une extrémité N-terminale (fonction amine) et une extrémité C-terminale (fonction acide carboxylique)

b) Le problème...

Sur l'exemple des deux acides aminés précédents avec leurs chaînes latérales R et R', montrer qu'en les mélangeant, on n'obtiendra pas un seul produit mais... quatre. Donner méthodiquement les formules des quatre produits obtenus.

Le problème s'amplifie avec 3 acides aminés, 4, n...

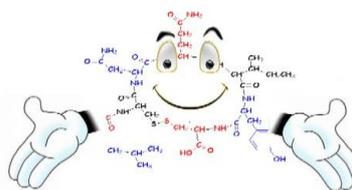
La nature fait très bien les choses (traduction d'ARN messager en protéine) grâce à des enzymes :



c) La solution

En vous inspirant du 2), trouver une méthode de synthèse en plusieurs étapes afin de n'obtenir que le dipeptide présenté. (coup de pouce : il y a 5 étapes au moins à prévoir)

La synthèse peptidique : un casse-tête pour l'homme



Je te suggère de protéger des fonctions chimiques pour arriver au même résultat que moi. Tu dois être sélectif !

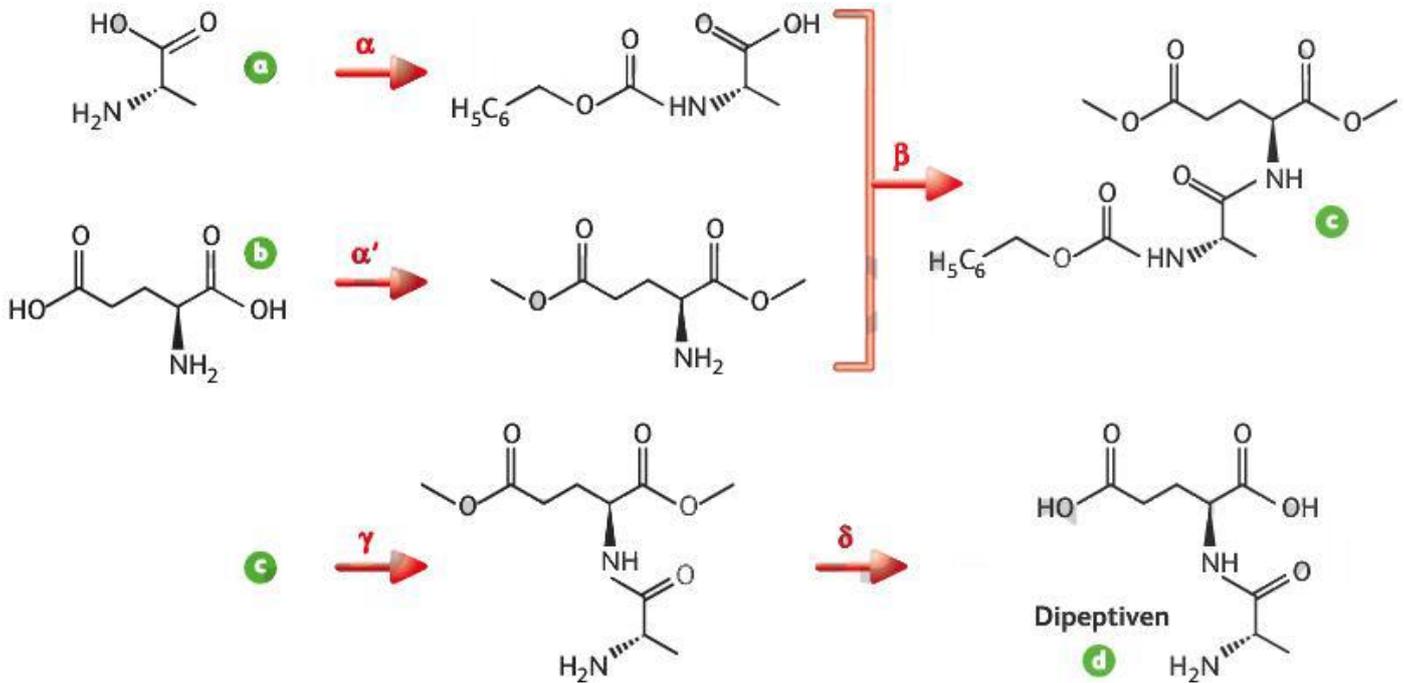
Les 5 étapes (utiliser un vocabulaire scientifique adapté) :

-
-
- couplage des deux acides aminés
-
-

Remarque : si la chaîne latérale comprend des fonctions susceptibles de réagir, il faut également les protéger.

d) Application

Le Dipeptiven est utilisé en milieu hospitalier lors d'une nutrition parentérale pour des patients en réanimation. La nutrition parentérale est le fait de suppléer artificiellement à l'alimentation d'un patient par voie intraveineuse en évitant ainsi le circuit habituel de l'alimentation et de la digestion. Les étapes de la synthèse de ce dipeptide sont regroupées dans le document suivant :



(source : livre TS Sirius Nathan)

Expliquer la stratégie de synthèse représentée qui propose la synthèse du dipeptiven en 5 étapes avec la méthode donnée au paragraphe 2).