

GRUPE 7 : PROTECTION DE FONCTIONS

Compte – rendu synthétique proposé par les étudiants (on y retrouve la démarche, la réalisation des expériences et l'analyse des résultats).

Objectif : vérifier l'efficacité de la protection de fonction lors d'une réaction en chimie organique.

Démarche : Nous voulions dans un premier temps protéger la fonction carbonyle d'une molécule polyfonctionnelle puis la faire réagir et enfin la déprotéger. Nous aurions ainsi vérifié l'efficacité de la protection d'une fonction pendant une réaction. Malheureusement cette manipulation aurait été trop longue à réaliser (la réaction pour protéger la fonction carbonyle (acétalisation) dure 1h). Nous allons donc étudier les différentes façons de protéger des fonctions dans une molécule polyfonctionnelle. Pour cela nous avons choisi d'étudier :

- un alcool
- une cétone
- une amine

Nous réaliserons donc les réactions qui permettent de protéger ces différentes fonctions puis nous analyserons les produits obtenus pour vérifier que la fonction a « disparue »

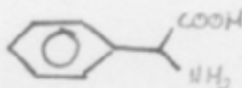
De plus nous avons choisi des molécules polyfonctionnelles afin d'étudier la chimiosélectivité des réactions de protection. L'analyse devra donc nous permettre de vérifier le caractère ciblé de la protection.

I – Protection de la fonction alcool

d'après *100 manipulations en chimie organique et inorganique*, Bréal

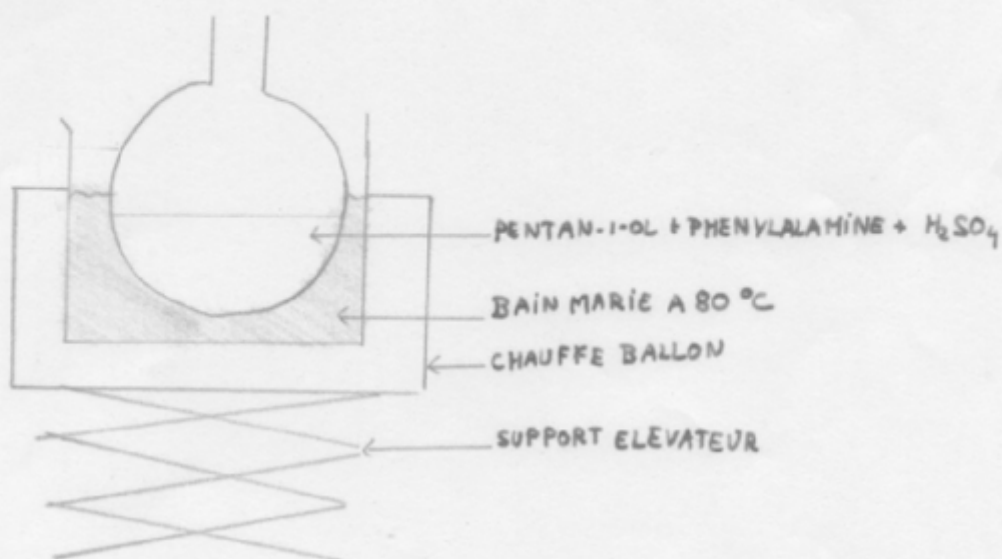
pour protéger une fonction alcool, on réalise une estérification. C'est une réaction facilement réversible d'où son utilisation pour obtenir une protection temporaire.

On fait réagir un alcool et la phénylalanine.



La phénylalanine est difonctionnelle. On vérifie ainsi que seule la fonction carbonyle va réagir avec l'alcool.

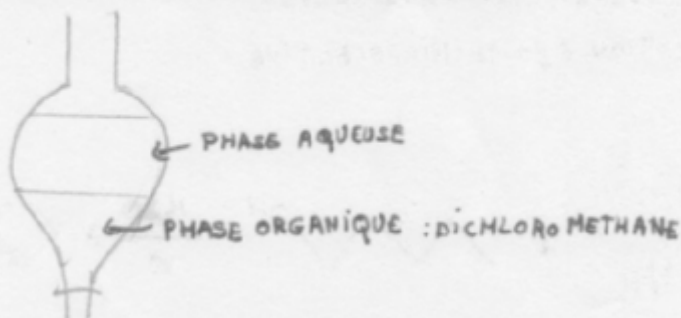
Montage :



on laisse le ballon chauffer pendant 20 min au bain marie.

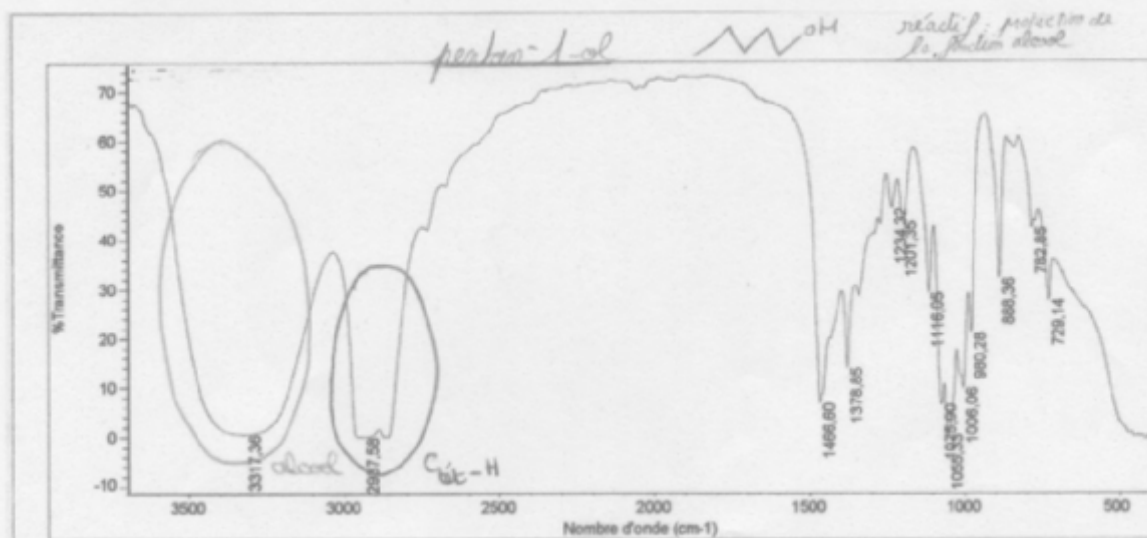
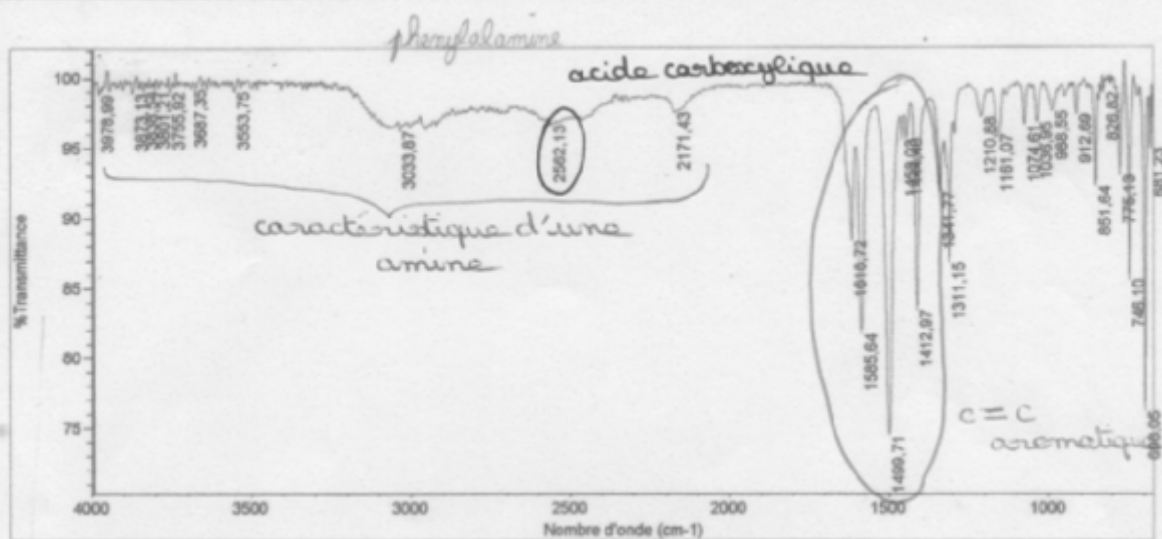
Il faut ensuite extraire l'ester obtenu de la phase aqueuse dans laquelle il se trouve. Pour cela on introduit dans le ballon du dichlorométhane qui jouera le rôle de solvant organique.

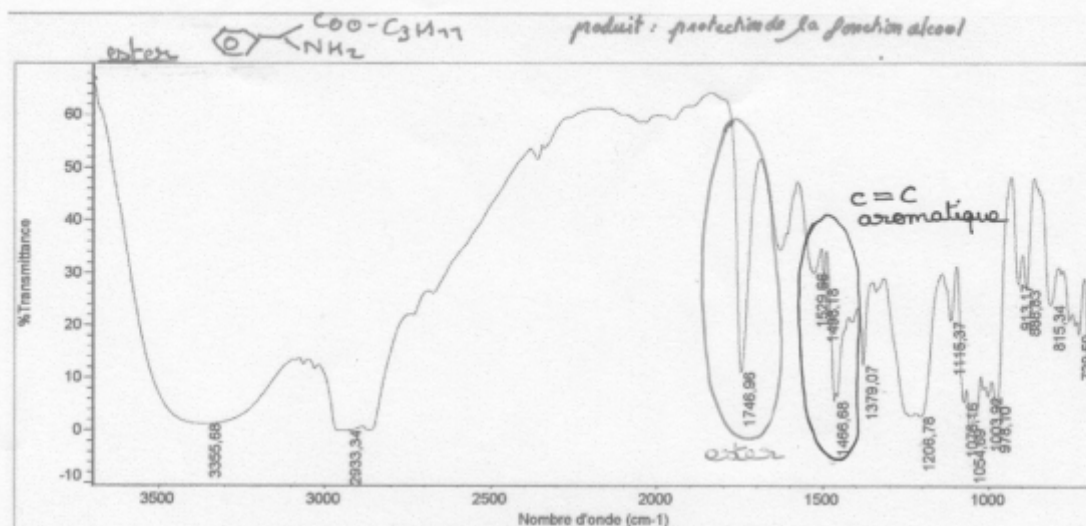
On laisse le mélange décanté, puis on récupère la phase organique



Le dichlorométhane a une densité de 1,3, il est donc plus lourd que l'eau d'où la position de la phase organique. On élimine le solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif et on analyse par spectroscopie infrarouge le produit final.

Analyse: spectre des réactifs





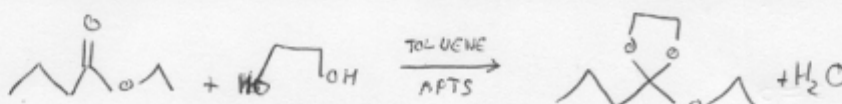
Les vibrations caractéristiques de la liaison C=O de l'acide carboxylique et de l'alcool ont disparues pour laisser la place à celle de la fonction ester à 1750cm^{-1} .

L'esterification convient donc pour protéger une fonction alcool car elle fait réellement « disparaître » la fonction alcool et elle est réversible (hydrolyse d'un ester)

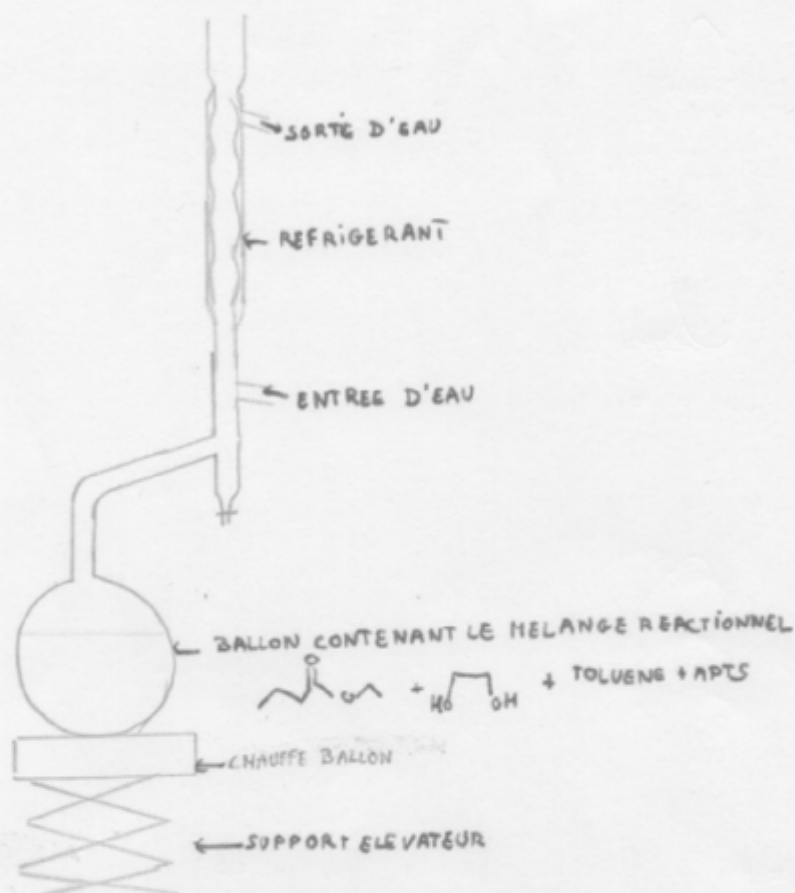
II – Protection de la fonction cétone

d'après *La microchimie, technique et expérience*, De Boeck université

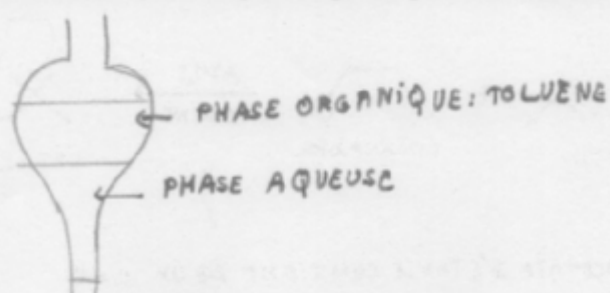
Pour protéger un groupe carbonyle (aldéhyde ou cétone), on a recourt à une acétalisation.



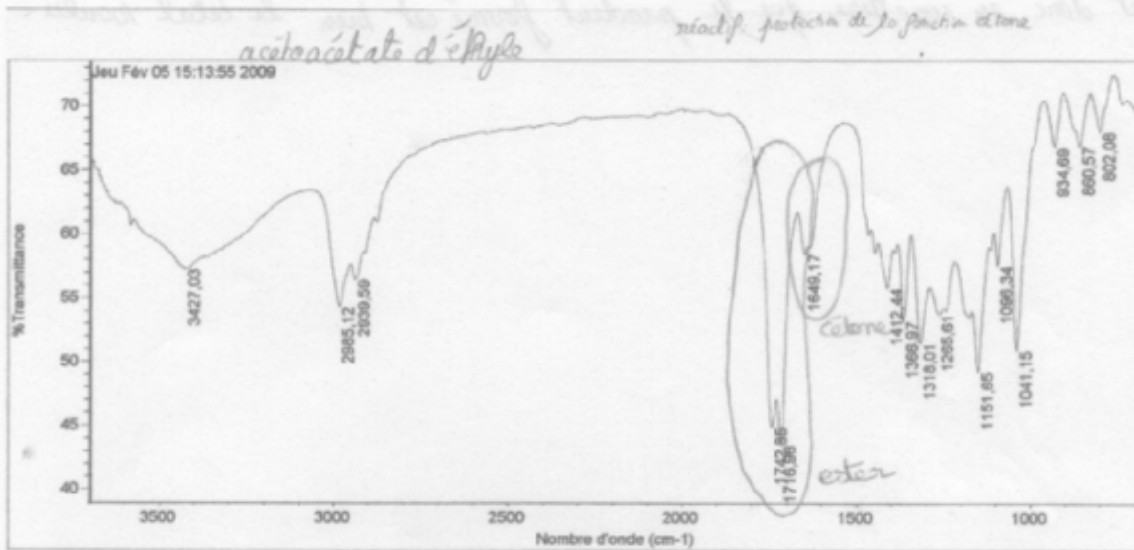
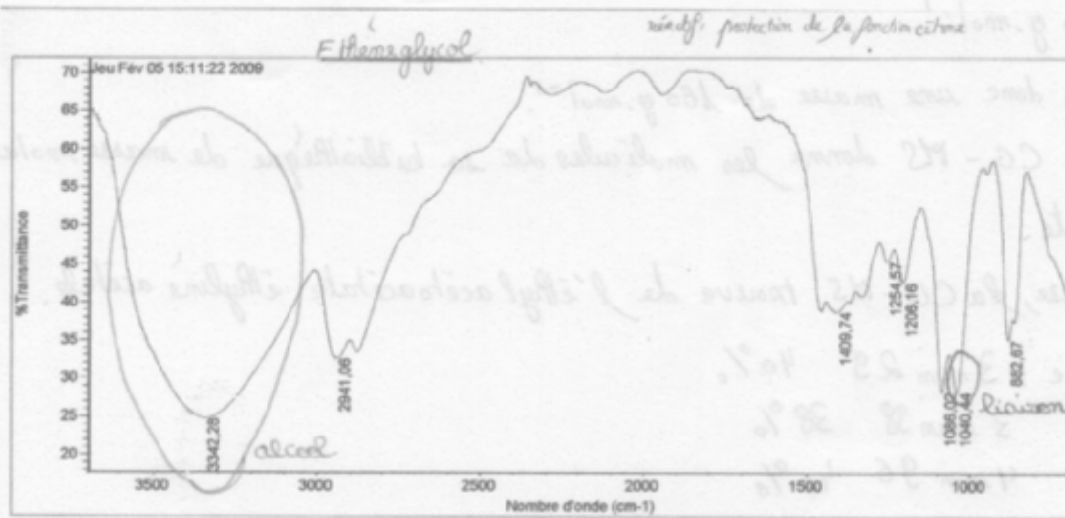
Montage :



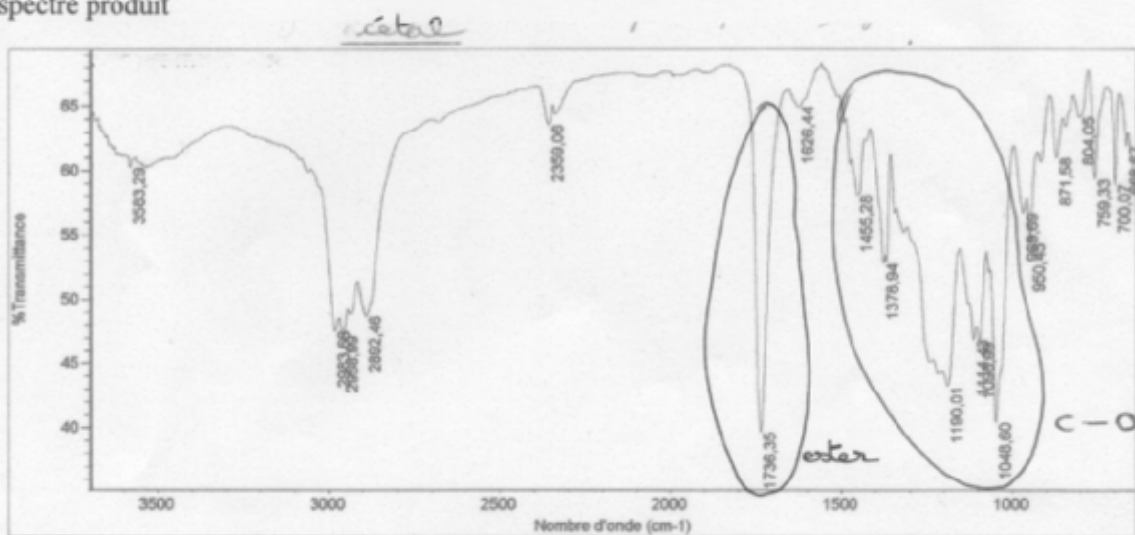
On utilise un montage Dean Stark de façon à éliminer l'eau formée au cours de la réaction. L'APTS est un catalyseur. Le mélange réactionnel est chauffé pendant une 1h à reflux puis refroidi. On sépare ensuite la phase organique de la phase aqueuse par décantation (densité du toluène: 0,8)



Puis, à l'aide d'un évaporateur rotatif, ^{on}élimine le solvant pour avoir le cétal formé
On réalise un spectre IR du produit
Analyse : spectre des réactifs



spectre produit



Les fonctions alcool et cétone ne sont plus visibles sur le spectre du cétal. On revanche la fonction ester est toujours présente vers 1730 cm⁻¹. On a donc montré que l'acétalisation permet de protéger

on réalise une CG-MS du mélange réactionnel obtenu.

$M(\text{catal}) = 160 \text{ g.mol}^{-1}$.

On recherche donc une masse de 160 g.mol^{-1} .

De plus la CG-MS donne les molécules de sa bibliothèque de masse molaire correspondante.

Après analyse, la CG-MS trouve de l'éthyl acétoacétate éthylène acétal.

dans le pic : 3 min 29 40%

3 min 38 38%

4 min 36 40%

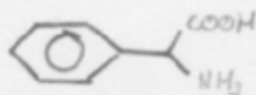
On peut donc en conclure que le produit formé est bien le catal voulu.

efficacement le groupe carbonyle. De plus c'est une réaction chimiosélective puis que l'alcool ne s'attaque ^{pas} la liaison C=O du groupe carbonyle et ne touche pas à celle de l'ester. On peut donc utiliser l'acétalisation pour protéger un carbonyle.

III – Protection de la fonction amine d'un acide aminé

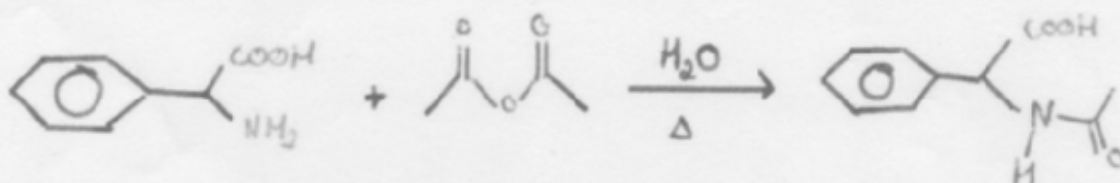
d'après 400 manipulations commentées de chimie organique, volume 2, Ellipse

La molécule choisie est la phénylamine

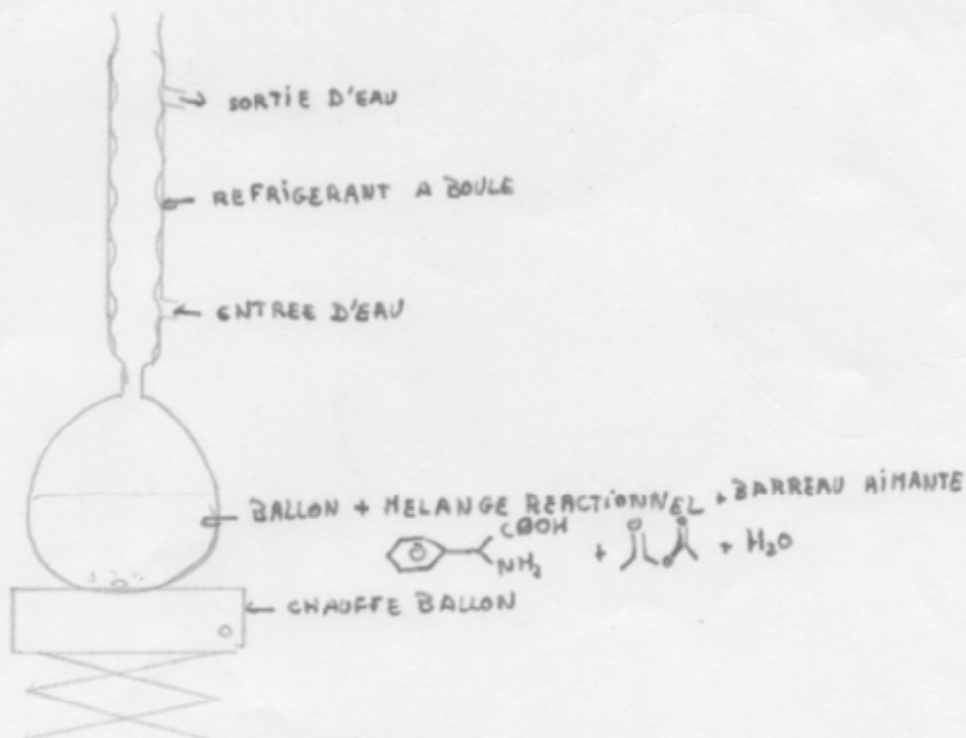


L'azote est plus nucléophile que le carbone du groupe carbonyle. Si on veut utiliser la nucléophilie du C du groupe carbonyle, on doit donc protéger l'amine.

On utilise de l'acide anhydrique. La réaction est la suivante :

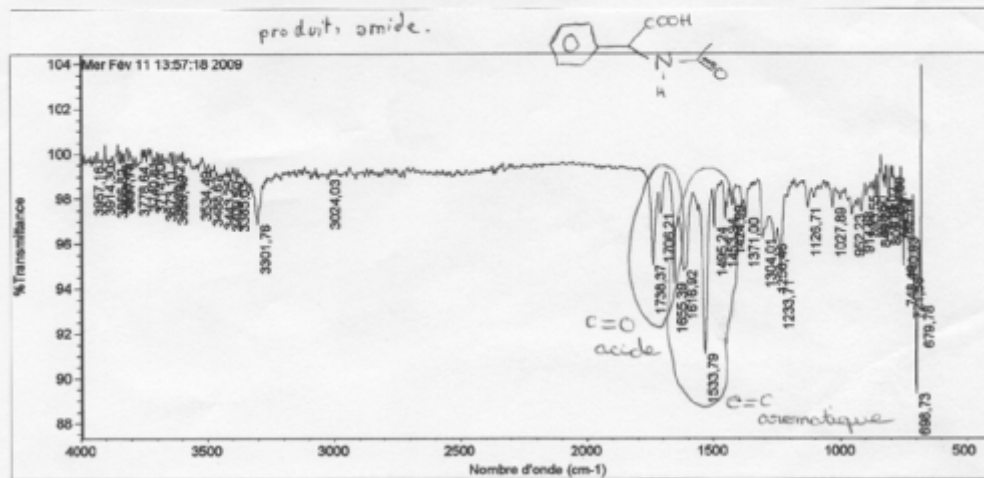
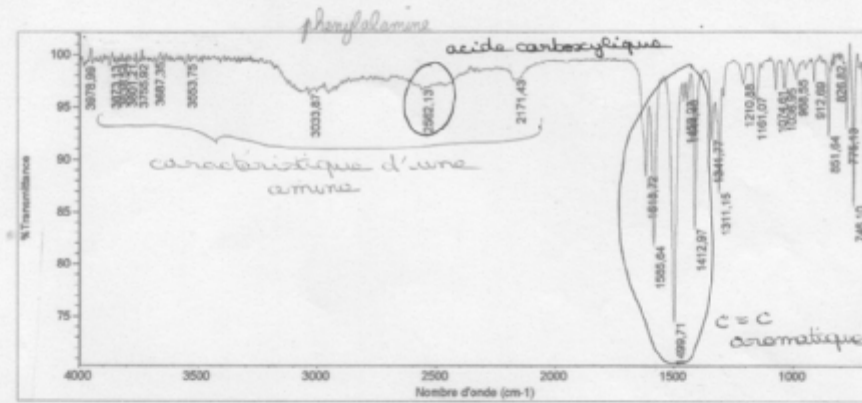
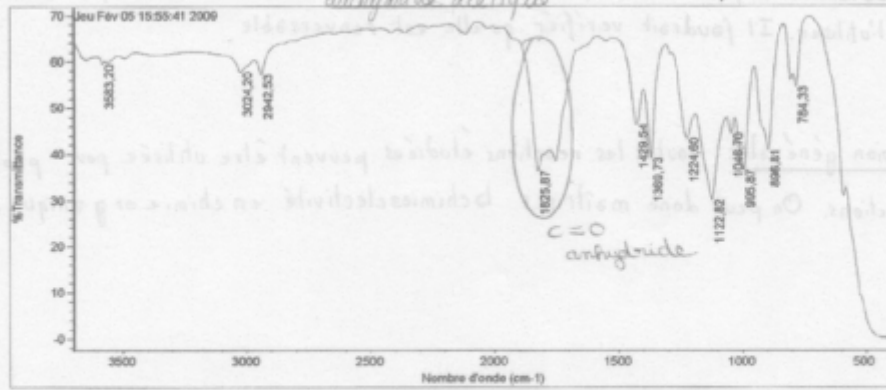


La réaction est renversible : on peut aisément déprotéger la fonction amine en enlevant l'eau. On utilise un chauffage à reflux



Le mélange est chauffé à reflux pendant 15min, puis refroidi dans le glace pour faire recristalliser le produit. Le solide obtenu est filtré sous vide puis séché à l'étuve.

On a réalisé les spectres IR des réactifs pour les comparer à celui du produit.



La fonction anhydride n'est plus présente. En revanche, l'acide carboxylique est encore présent.

La réaction de protection de la fonction amine est bien chimiosélective. on peut donc l'utiliser. Il faudrait vérifier quelle est réversible.

Conclusion générale: toutes les réactions étudiées peuvent être utilisée pour protéger des fonctions. On peut donc maîtriser la chimiosélectivité en chimie organique.

