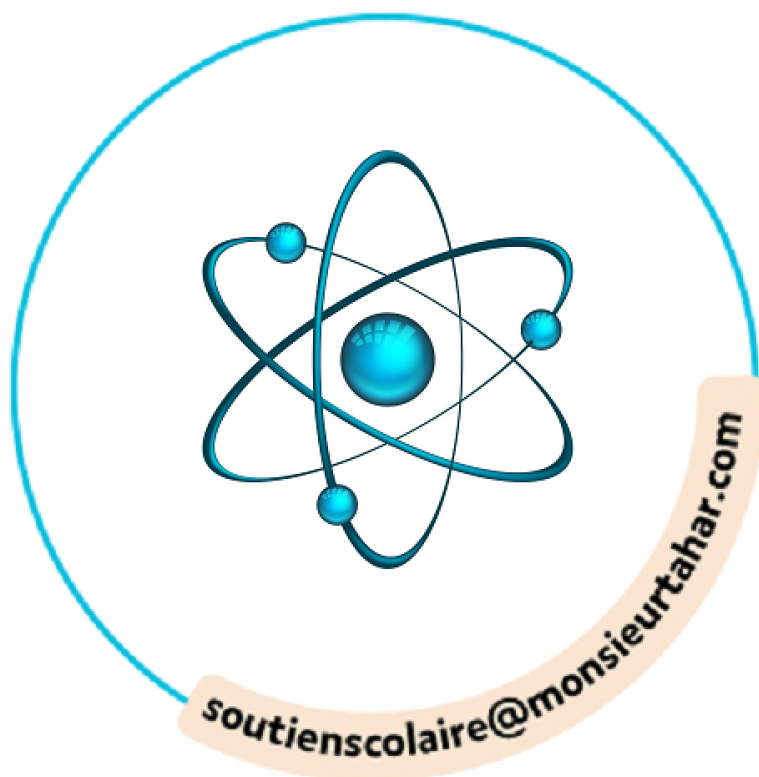


PHYSIQUE-CHIMIE



CHAPITRE 14

I. NOMENCLATURE DES MOLECULES ORGANIQUES:

Voir ANNEXE FIN DU CHAPITRE

II. ASPECT MACROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

Lorsqu'une molécule organique participe à une réaction chimique, on peut avoir :

- une modification de la chaine carbonée.
- Et/ou
- une modification du groupe caractéristique.

1- Modification de chaîne :**a) Fragmentation d'une chaîne carbonée**

Le craquage permet de fragmenter les molécules d'hydrocarbures. On obtient alors des molécules avec des chaînes carbonées plus courtes (alcanes ou alcènes).

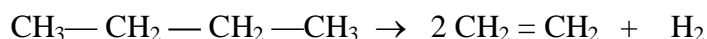
* Le **craquage catalytique** consiste à casser, en présence de catalyseurs, les molécules d'hydrocarbures à longue chaîne carbonée en **molécules plus petites** dont certaines possèdent une double liaison

Exemple : le craquage de l'hexane :

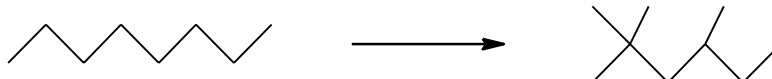


* Le **vapocraquage** est un craquage d'alcanes en présence de vapeur d'eau afin d'obtenir des **alcènes**.

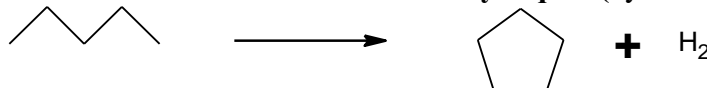
Exemple : vapocraquage du butane :

**b) Modification de la structure de la chaîne carbonée**

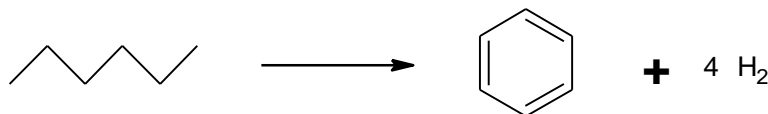
* **Isomérisation** : transformation des alcanes linéaires en leurs isomères ramifiés.



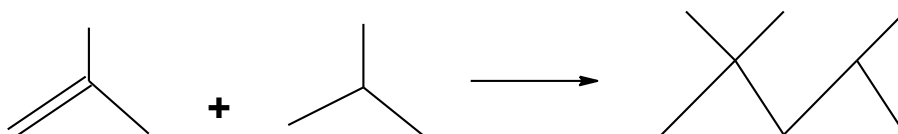
* **Cyclisation** : transformation d'alcanes linéaires en alcanes cycliques (cyclanes).



* **Déshydrocyclisation** permet d'obtenir des dérivés benzéniques et du dihydrogène.

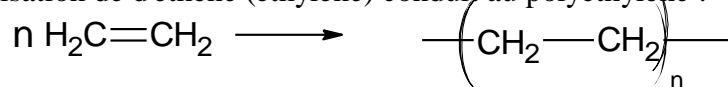
**c) Allongement de la chaîne carbonée**

* **Alkylation** permet de rallonger la chaîne carbonée d'un alcane en le faisant réagir avec un alcène.



- **Polyaddition** permet d'assembler plusieurs molécules identiques pour former une molécule à très grande chaîne (polymère).

Exemple : la polymérisation de d'éthène (éthylène) conduit au polyéthylène :



2- Modification de groupe caractéristique

Un alcool primaire est oxydé en aldéhyde en présence d'un défaut d'oxydant, puis en acide carboxylique en présence d'un excès d'oxydant.



Un alcool secondaire est oxydé en cétone. $\text{groupe hydroxyle} \longrightarrow \text{groupe carbonyle}$

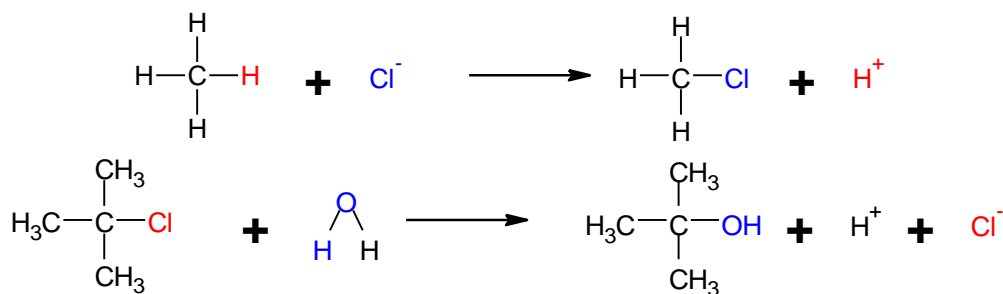
3- Catégories de réaction en chimie organique:

La plupart des réactions en chimie organique peuvent être classées en trois catégories :

a) Réactions de substitution

Dans une réaction de **substitution**, un atome (ou un groupe d'atomes) est **remplacé** par un autre atome (ou groupe d'atomes).

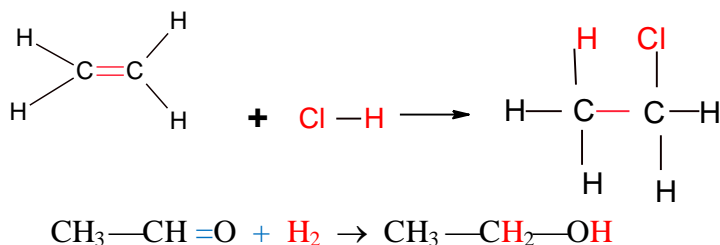
Exemples :



b) Réactions d'addition

Dans une réaction d'**addition**, des atomes, ou des groupes d'atomes sont **ajoutés** aux atomes d'une **liaison multiple**.

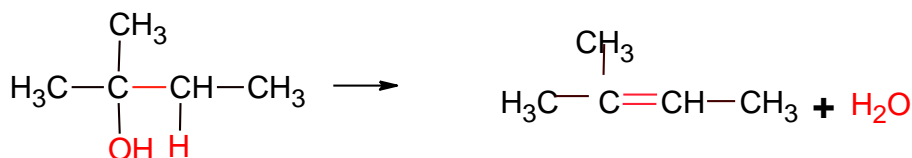
Exemples :



c) Réactions d'élimination

Dans une réaction d'**élimination**, des atomes ou des groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents, sont **éliminés** pour former une **liaison multiple**.

Exemple :



III. ASPECT MICROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

Comment expliquer ces réactions à l'échelle microscopique, c'est-à-dire à l'échelle des molécules ?

1- Electronegativité et polarisation des liaisons chimiques :

L'électronégativité d'un atome traduit sa capacité à attirer le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

L'électronégativité est une grandeur sans dimension (sans unité).

Plus la valeur d'électronégativité est élevée, plus l'atome est électro-négatif.

Dans une liaison $A-B$, si l'atome B est plus électro-négatif que l'atome A , le doublet liant est plus proche de l'atome B que de l'atome A . L'atome B possède alors une charge partielle négative δ^- et l'atome A une charge partielle positive δ^+ .

La liaison $A-B$ est dite polarisée, elle est notée : $A^{\delta+} - B^{\delta-}$

Les électronégativités de H et C sont très voisines. Donc :

Les liaisons $C-H$ sont considérées comme non polarisées.

2- Site donneur et accepteur d'électrons :

On considère la molécule polarisée suivante : $A^{\delta+} - B^{\delta-}$

a) Site donneur d'électrons :

Un site donneur de doublet d'électrons est, suivant les cas:

- un atome portant un doublet non liant
- un anion A^-
- un atome présentant un excès d'électrons, c'est à dire une charge négative partielle δ^-
- une liaison multiple (double ou triple)

b) Site accepteur d'électrons :

Un site accepteur de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons c'est à dire une charge partielle positive δ^+ ou un cation B^+

3- Mécanisme d'une réaction

A l'échelle microscopique, les réactions de substitution, d'addition ou d'élimination peuvent s'expliquer par les interactions entre les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

Pour représenter ces interactions, on utilise la convention suivante

- Lors de la formation d'une liaison, le transfert du doublet d'électrons se schématise par une flèche courbe issue de la liaison rompue de l'atome donneur et pointant vers l'atome accepteur.
- Lors de la rupture d'une liaison, le transfert du doublet d'électrons se schématise par une flèche courbe issue de la liaison rompue et pointant vers l'atome le plus électro-négatif de celle-ci.

Acte élémentaire :

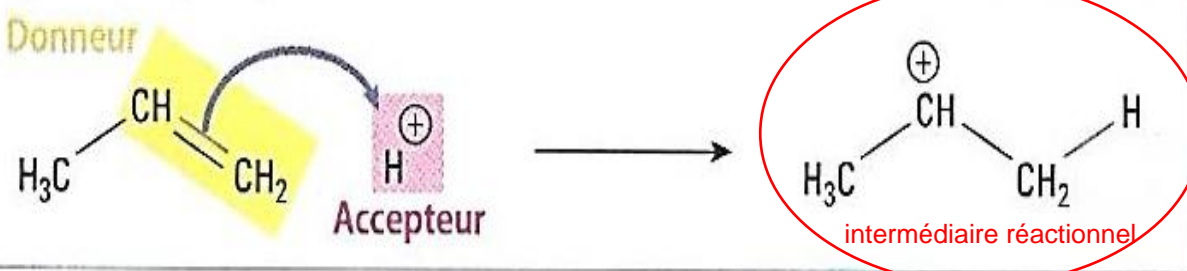
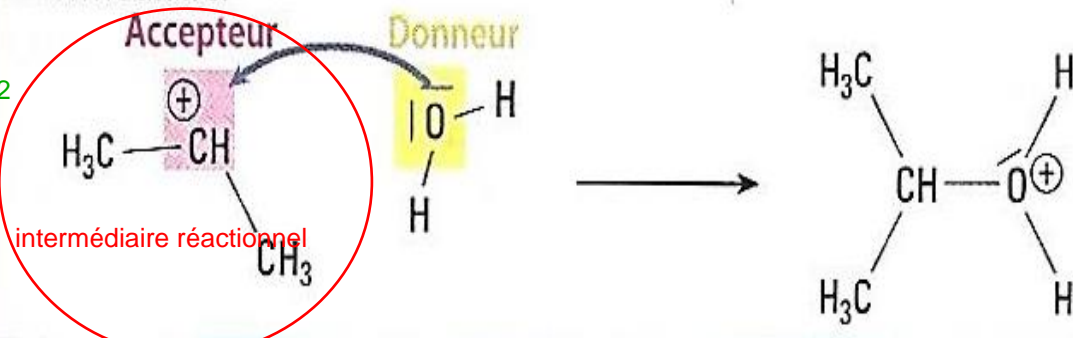
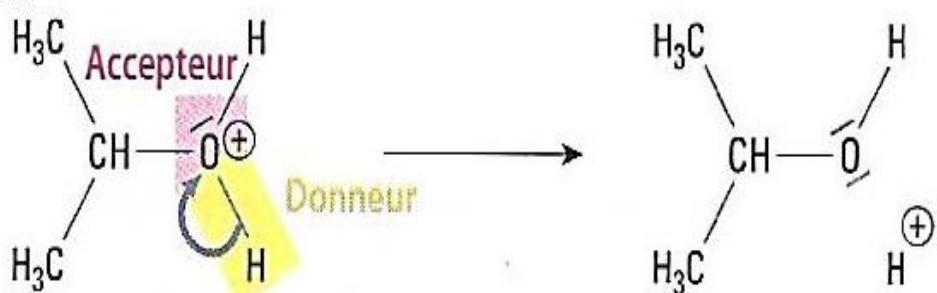
Un **acte élémentaire** traduit ce qui se passe à l'échelle microscopique donc à l'échelle de la molécule. En **une seule étape** les réactifs sont transformés directement en produits. Ainsi, une réaction décrite à l'échelle macroscopique est en fait une succession d'actes élémentaires.

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.

Exemple: Hydratation d'un alcène

La réaction s'effectue en trois étapes:

Étape ①	<p>Le doublet d'électrons de la liaison double C=C (site donneur) de la molécule de propène permet à l'atome de carbone de se lier à l'ion hydrogène H^+ (site accepteur).</p> <p>acte élémentaire1</p> 
Étape ②	<p>Le doublet d'électrons non liant que porte l'atome d'oxygène (site donneur) lui permet de se lier à l'atome de carbone central (site accepteur) de l'entité intermédiaire.</p> <p>acte élémentaire2</p> 
Étape ③	<p>La liaison O-H (site donneur) est rompue, son doublet d'électrons liant est capté par l'atome d'oxygène (site accepteur) et il devient un doublet non liant.</p> <p>acte élémentaire3</p> 

IV. LA SYNTHÈSE EN CHIMIE ORGANIQUE:

Une synthèse en chimie organique comporte trois étapes :

- la réalisation de la synthèse avec l'élaboration préalable d'un protocole,
- l'isolement et la purification du produit synthétisé,
- l'analyse de ce produit.

Lors de ces différentes étapes, le chimiste doit faire des choix afin :

- d'avoir le meilleur rendement possible,
- de réduire les coûts et l'impact sur l'environnement,
- de travailler dans de bonnes des conditions de sécurité.

Pour réaliser ces choix, la lecture des pictogrammes de sécurité ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques des réactifs et des produits (température de fusion, d'ébullition, aspect physique, solubilité, densité ...) est absolument nécessaire.

Il faudra notamment choisir :

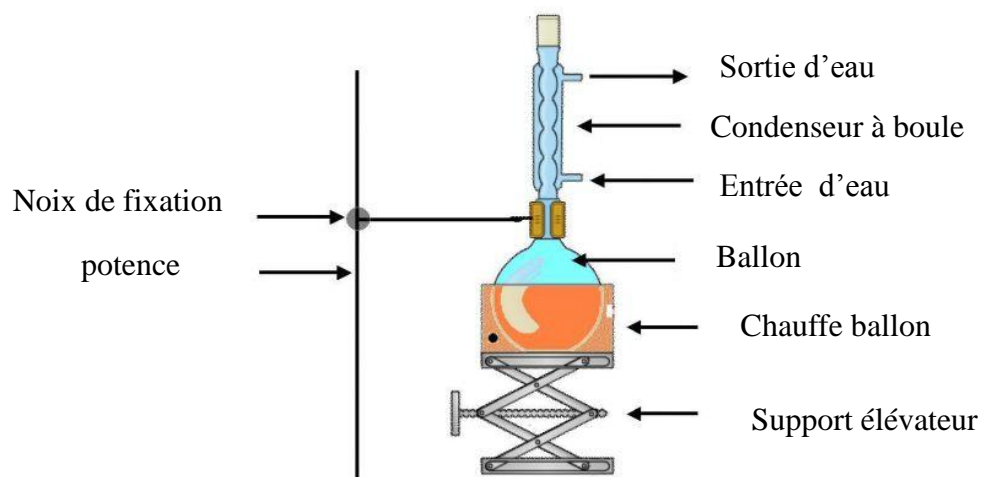
- les réactifs, leur quantité,
- le montage expérimental (verrerie adaptée, dispositif de filtration, balance ...),
- si on utilise ou non un catalyseur, un solvant (Si oui : lequel ?),
- s'il faut ou non chauffer (Si oui : Comment ?),
- si des gants, des lunettes, une hotte sont nécessaires.

1) Le montage expérimental:

Très souvent la synthèse nécessite un **chauffage** afin d'**accélérer la réaction**, la température étant un **facteur cinétique**. Dans ce cas on utilise un **chauffage à reflux**.

Intérêt du chauffage à reflux:

Le chauffage à reflux est à privilégier car il permet de **chauffer en évitant les pertes par évaporation**.



Fonctionnement :

Lors du chauffage, les vapeurs formées entrent dans le réfrigérant où la température est maintenue basse grâce à la circulation permanente d'eau du robinet. Elles se liquéfient et retombent dans le ballon.

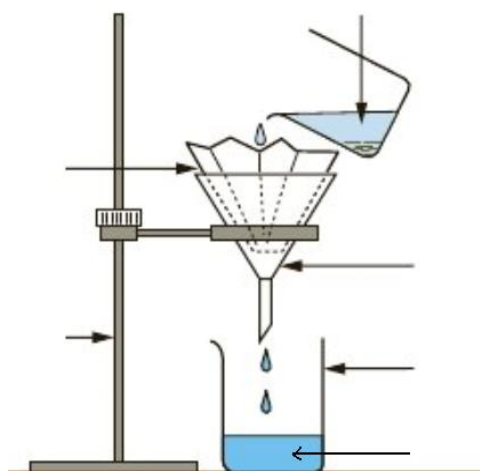
Remarques importantes:

- Dans le mélange réactionnel, on place de la **pierre ponce** ou de petites billes en verre afin de **réguler l'ébullition** et d'uniformiser le milieu réactionnel.
- Le **support élévateur** est nécessaire. En effet c'est un élément de sécurité, il permet d'éloigner le ballon du chauffe-ballon et ainsi d'arrêter immédiatement et efficacement le chauffage.
- Si on a le choix entre un **réfrigérant droit** ou un **réfrigérant à boules** (comme sur le schéma), on prendra le réfrigérant à boules car la surface de contact avec l'eau froide est plus importante et il sera plus efficace.

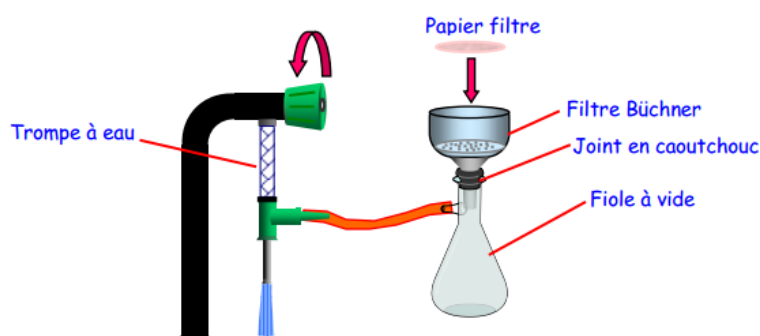
2) Isolement du produit synthétisé:

L'isolement consiste à séparer au mieux le produit synthétisé du milieu réactionnel.

a) Si le produit est solide, on peut utiliser une **filtration**.



On peut utiliser une **filtration simple** :
Il y a alors filtration par gravité



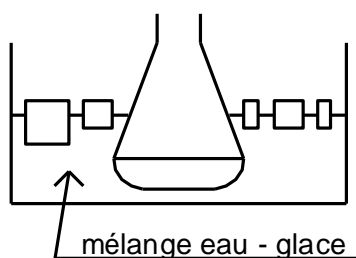
On peut utiliser une **filtration sous vide**:
Dans la trompe à eau, l'écoulement de l'eau provoque une dépression, ce qui permet une « aspiration » du liquide dans la fiole à vide.

La filtration sous vide est plus rapide que la filtration simple.

b) Si le produit solide est dissous,

on peut réaliser au préalable une cristallisation. (puis faire une filtration)
Cette méthode est basée sur la différence de solubilité du produit à isoler en fonction de la température.

(voir activité expérimentale « synthèse de l'aspirine »)



L'aspirine cristallise

On peut également diminuer la solubilité de l'espèce à isoler de manière à ce qu'elle **précipite** (c'est-à-dire qu'elle devient solide) en ajoutant de l'eau salée saturée. Cette opération s'appelle également le **relargage**.

(voir exercice de la fiche sur la synthèse d'un savon)

c) Si le produit est liquide (ou dissous dans un solvant),

On utilise une **extraction liquide-liquide**.

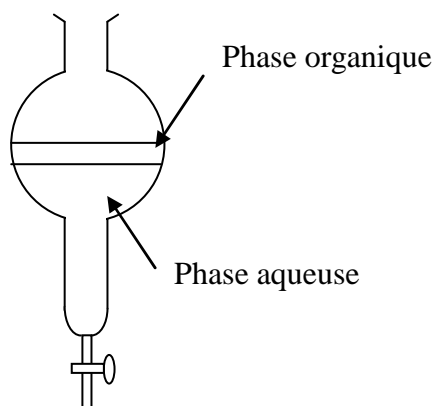
Cette extraction permet de transférer sélectivement des espèces présentes dans un solvant vers un autre solvant, non miscible au premier, dans lequel elles sont plus solubles.

Pour cette opération, on utilise une **ampoule à décanter**.

Remarques:

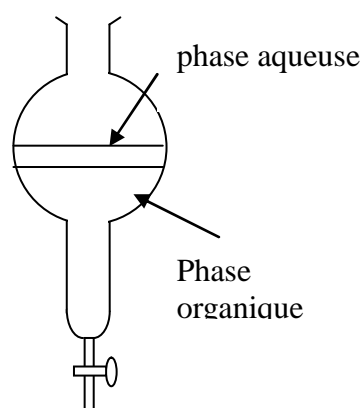
- Propriétés du solvant extracteur :
 - l'espèce à isoler doit être **plus soluble** dans le solvant extracteur que dans le solvant d'origine,
 - les deux solvants ne doivent **pas être miscibles**,
- Lors de l'agitation, il faut dégazer régulièrement ; on laisse ensuite décanter (les deux phases se séparent), on doit enlever le bouchon afin de vider l'ampoule....

Ampoule à décanter



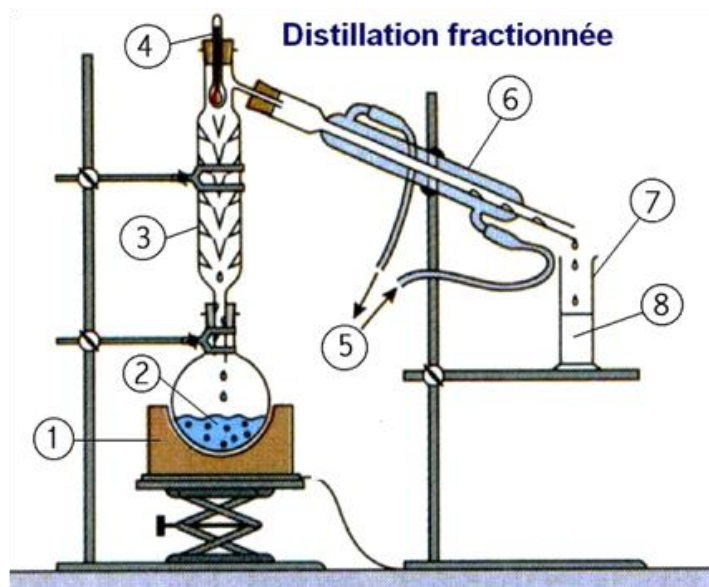
Cas où $d_{\text{phase aq.}} > d_{\text{phase orga}}$

Ampoule à décanter



Cas où $d_{\text{phase aq.}} < d_{\text{phase orga}}$

d. Si le produit fait partie d'un mélange liquide homogène, on peut utiliser une distillation.



- 1: Chauffe ballon.
2: Mélange des deux liquides + pierre ponce.
3: Colonne de Vigreux.
4: Thermomètre
5: Entrée et sortie d'eau.
6: Réfrigérant à eau.
7: Eprouvette
8: Distillat.

Cette technique est basée sur la différence de **températures d'ébullition** de l'espèce chimique et des autres espèces contenues dans le mélange

On chauffe, l'espèce qui possède la température d'ébullition la plus basse sera la première à l'état de vapeur. Les vapeurs sont liquéfiées dans un réfrigérant. On récupère le liquide formé dans un récipient.

3) La purification

La purification consiste à éliminer les quelques impuretés présentes dans le produit isolé.

Si le produit est solide, on peut utiliser la **recristallisation**. (voir activité expérimentale aspirine)

Cette technique est basée sur les **différences de solubilité** à chaud et à froid de l'espèce chimique et des impuretés à éliminer.

En général, le produit brut est dissous à chaud dans un solvant bien choisi. On laisse refroidir lentement. Les impuretés restent dissoutes dans le solvant froid alors que le produit de synthèse se cristallise. On récupère le produit pur par filtration et séchage.

4) Méthodes d'analyses et d'identification

On peut utiliser :

- **Une chromatographie sur couche mince (CCM)** : Deux espèces identiques vont migrer à la même vitesse (sur une plaque à chromatographie en silice) pour un éluant donné. Si les espèces sont invisibles, on peut effectuer une révélation sous UV.

- **Une analyse de spectres UV, IR**

- Des mesures **d'indice de réfraction** ou de **densité** pour un liquide. (technique non vue pour l'indice de réfraction car rares sont les labos de lycée ayant un réfractomètre LIAD compris)

- Un banc Köfler afin de déterminer **la température de fusion** d'un solide à analyser et de la comparer à la valeur tabulée.

5) Rendement d'une synthèse organique:

On appelle **rendement de la synthèse** le rapport, exprimé en %, entre la quantité de P effectivement obtenue $n_{\text{experimentale}}$ et la quantité maximale théorique $n_{\text{theorique}}$:

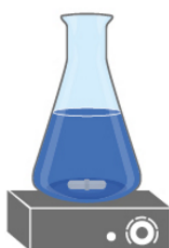
$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{theo}}} 100 = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{theo}}} 100$$

lors de l'isolement et de la purification : chaque étape (extraction, filtration...) conduit inévitablement à des pertes.

La masse expérimentale sera donc inférieure à la masse théorique. Le rendement sera donc inférieur à 100%

6) Optimiser une synthèse organique

OPTIMISER UNE SYNTHÈSE



Réactifs \longrightarrow P
Produit d'intérêt

Rendement : $r = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}}$ ← Masse de P obtenu expérimentalement
← Masse maximale de P qui aurait pu être obtenu

Augmenter le rendement

- Introduire un réactif en excès
- Éliminer un produit du mélange réactionnel
(déplacement de l'équilibre chimique)

Augmenter la vitesse

- Modifier un facteur cinétique
- Ajouter un catalyseur adapté

7) Synthèse écoresponsable

Définition

Une synthèse écoresponsable doit utiliser des procédés permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation de substances dangereuses.

Ce type de synthèse doit respecter les douze principes de la chimie verte énoncés par les chimistes américains Paul Anastas et John C. Warner en 1998 dont voici quatre d'entre eux :

- Economiser les atomes c'est-à-dire maximiser le nombre d'atomes de réactifs intégrés dans le produit de synthèse en diminuant la quantité de sous-produits.
- Utiliser des catalyseurs afin de diminuer la consommation d'énergie, d'augmenter la sélectivité des réactions et de diminuer la quantité de réactifs.
- Utiliser des réactifs les moins toxiques possibles
- Utiliser des solvants verts facilement récupérables et recyclables.

V. SELECTIVITE EN CHIMIE ORGANIQUE

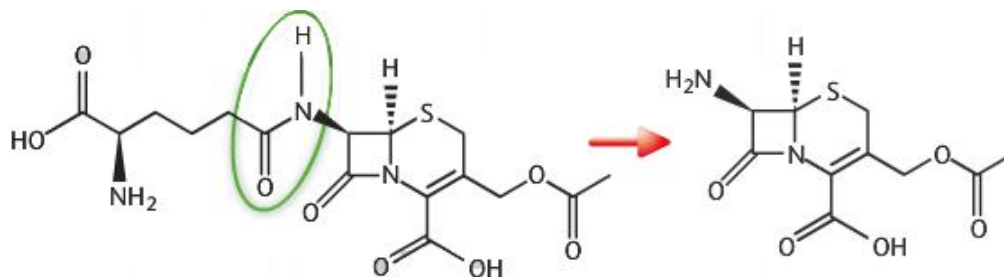
1. REACTIF CHIMIOSELECTIF ET REACTION SELECTIVE

Une espèce polyfonctionnelle appartient à plusieurs classes fonctionnelles ou possède plusieurs groupes caractéristiques identiques.

Un réactif chimiosélectif est un réactif qui transforme un ou plusieurs groupes caractéristiques (et éventuellement les doubles liaisons carbone-carbone C=C) d'une espèce polyfonctionnelle sans modifier les autres.

Lors d'une réaction sélective, une espèce polyfonctionnelle réagit avec un réactif chimiosélectif.

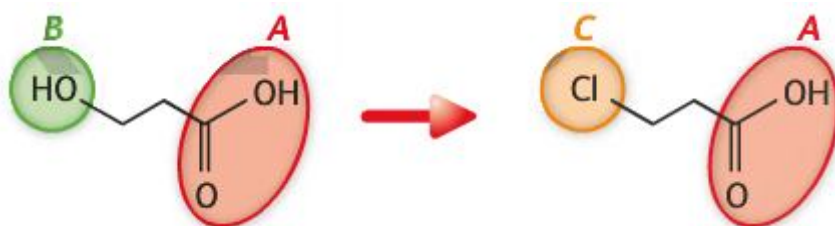
Par exemple, la synthèse des céphalosporines fait intervenir des enzymes qui permettent la transformation sélective d'un groupe caractéristique des amides, à l'exclusion de tous les autres.



2. PROTECTION ET DEPROTECTION DE GROUPES CARACTERISTIQUES

2.1. NECESSITE DE LA PROTECTION

On souhaite réaliser la transformation sélective suivante:



Il existe deux méthodes pour transformer sélectivement un groupe caractéristique d'une espèce polyfonctionnelle:

- ☐ **voie directe**: on utilise un réactif chimiosélectif capable de transformer sélectivement le groupe caractéristique B en C sans modifier le groupe caractéristique A;
- ☐ **voie indirecte**: si le réactif qui permet de transformer B en C n'est pas chimiosélectif et transforme également le groupe caractéristique A, alors on doit procéder préalablement à la protection du groupe A.

La protection d'un groupe caractéristique est l'une des étapes d'une stratégie de synthèse d'une espèce polyfonctionnelle. Elle permet à un groupe caractéristique d'être préservé lors d'une synthèse utilisant un réactif non chimiosélectif.

2.2 EXEMPLE DE PROTECTION ET DEPROTECTION

ÉLABORER UNE SÉQUENCE RÉACTIONNELLE À PARTIR D'UNE BANQUE DE RÉACTIONS

Objectif

Transformer A en B

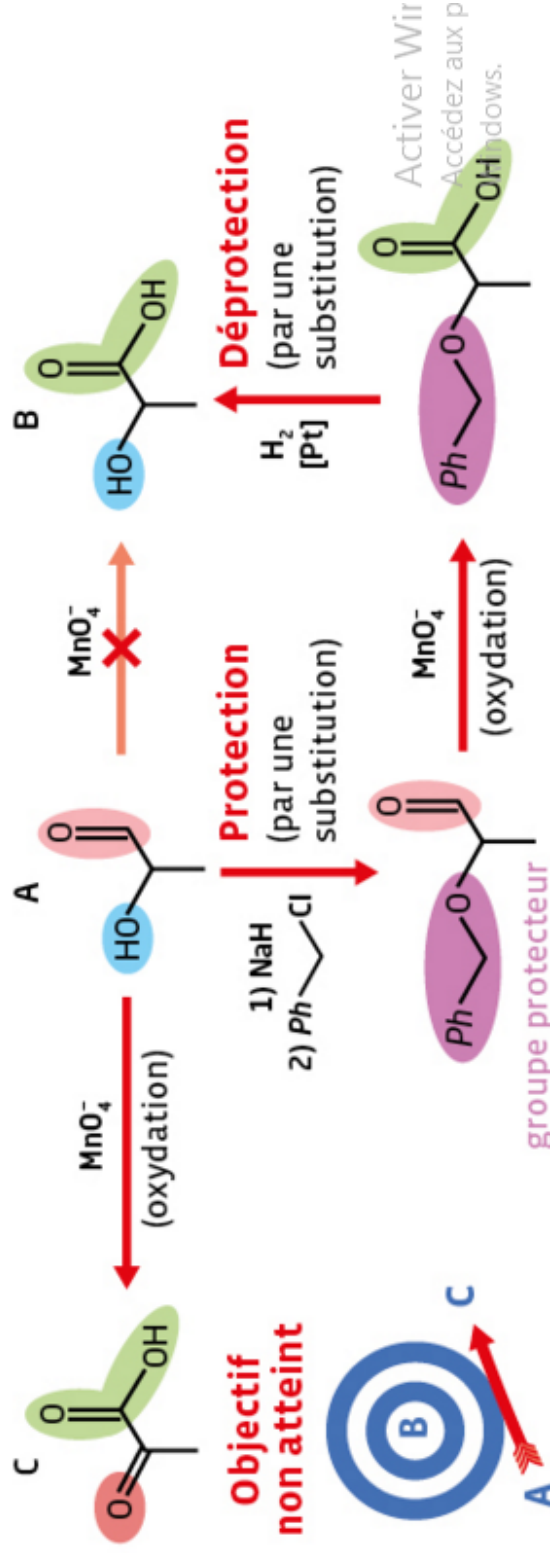
Outil de décision

Une banque de réactions



Addition	$\text{H}_2 \xrightarrow{[\text{Pt}]} \text{H}-\text{C}-\text{H}$
Élimination	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})-\text{H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$

Substitution, acide-base, etc.



ANNEXE : NOMENCLATURE DES MOLECULES ORGANIQUES

Squelette carboné

- Le nom d'une chaîne carbonée contient un préfixe qui indique le nombre d'atomes de carbone de cette chaîne carbonée.

- Liste des préfixes :

1 C : méth-	6 C : hex-
2 C : éth-	7 C : hept-
3 C : prop-	8 C : oct-
4 C : but-	9 C : non-
5 C : pent-	10 C : dec-

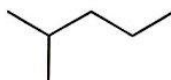
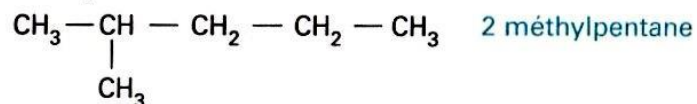
Les chaînes ramifiées ont après le préfixe ci-avant le suffixe -yl.

Famille de molécules organiques ou FONCTIONS DES MOLECULES

Pour chaque famille, on donne dans l'ordre : nom, définition, suffixe, formule générale, exemple avec nom et formule topologique.

Alcane

- Hydrocarbure n'ayant que des liaisons C—C simples.
- Suffixe : **-ane**.
- C_nH_{2n+2}
- Exemple :



Alcène (HORS PROGRAMME)

- Hydrocarbure ayant une liaison C=C.
- C_nH_{2n}
- Suffixe : **-ène**.
- Exemple : $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ but-1-ène



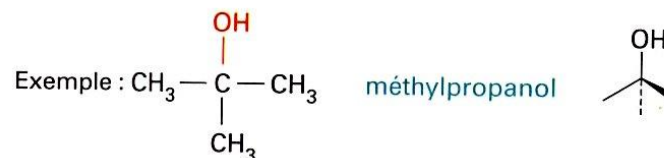
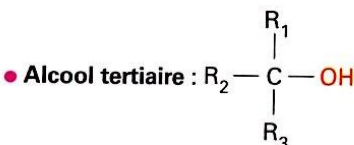
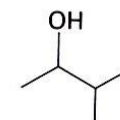
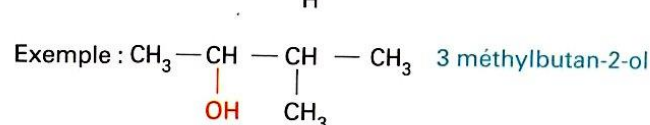
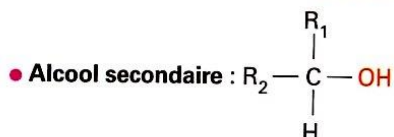
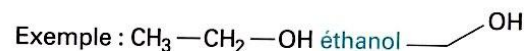
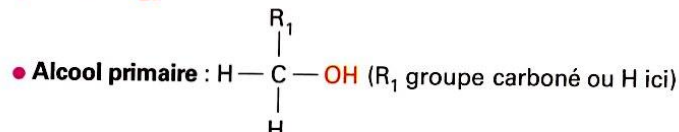
Alcyne (HORS PROGRAMME)

- Hydrocarbure ayant une liaison triple C≡C.
- C_nH_{2n-2}
- Suffixe : **-yne**.
- Exemple : $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ pent-2-yne



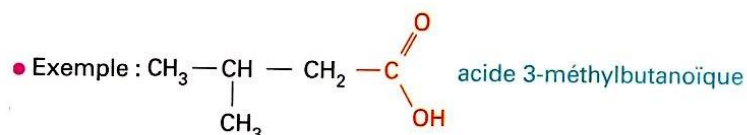
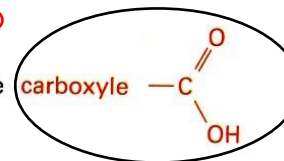
Alcool

- Molécule ayant le groupe **hydroxyle** : —OH.
- Suffixe : **-ol**.

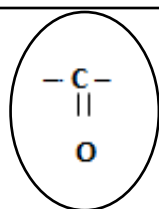


Acide carboxylique

- Molécule possédant le groupe **carboxyle** —C(=O)OH
- Au début du nom : **acide**
- Suffixe : **-oïque**

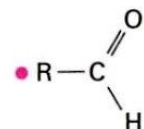


Aldéhydes et cétones possèdent le groupe carbonyle



Aldéhyde

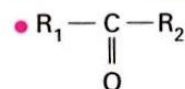
- Molécule ayant le groupe : —C—H
- Suffixe : **-al**



- Exemple : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)H}$ **propanal**

Cétone

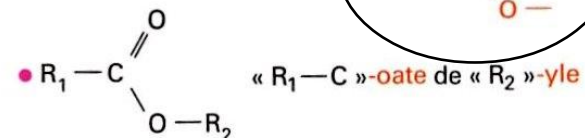
- Molécule ayant le groupe : —C(=O)—
- Suffixe : **-one**



- Exemple : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)—CH}_2\text{—CH}_3$ **pentan-2-one**

Ester

- Molécule ayant le groupe **ester** : —C(=O)O—



- R_1 et R_2 groupes carbonés

- Exemple : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C(=O)O—CH}_3$ **propanoate de méthyle**

Amine

- Molécule ayant le groupe **amine** : —NH_2
- $\text{R}_1\text{—NH}_2$
- Exemple : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$



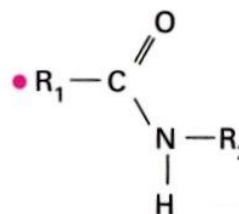
Remarque

Comme pour les alcools, on a des amines :

- primaires $\text{R}_1\text{—NH}_2$,
- secondaires $\text{R}_1\text{—N—H}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}_2$
- tertiaires $\text{R}_1\text{—N—R}_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{R}_2$

Amide

- Molécule ayant le groupe **amide** : —C(=O)N—



- Exemple :



Les halogénoalcanes

Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \text{C ou H} \\ \\ \text{H ou C—C—C ou H} \\ \\ \text{X} \end{array}$ <p>(X : F, Cl, Br ou I)</p>
Famille fonctionnelle	Halogénoalcane
Suffixe	...ane
Exemple	<p>2-bromo-2-méthylbutane</p>