

Élaborer des stratégies en synthèse organique

Vidéo : [Accéder à la vidéo du cours](#)

Manuel : pages 194 à 198



17.1 Structure et propriétés des molécules

17.1.1 Rappels de première

La **nomenclature** consiste à donner un nom standardisé pour chaque type de molécule en fonction de sa structure. Les molécules sont classées dans des familles chimiques en fonction de leur **groupe caractéristique** ou **groupe fonctionnel**, qui leur confère une réactivité particulière.

À retenir

Le nom d'une molécule organique s'articule en trois parties :

préfixe – racine – **suffixe**

- La **racine** se détermine en identifiant l'**alcane correspondant** de la chaîne carbonée principale.
- Le **suffixe** est nommé par rapport à la famille chimique du composé étudié.
- Le **préfixe** permet de rendre compte de la présence de ramifications sur la chaîne carbonée principale.

Tableau de nomenclature des alcanes

Nombre de carbone	Alcane correspondant
1	méthane
2	éthane
3	propane
4	butane
5	pentane
6	hexane
7	heptane
...	...

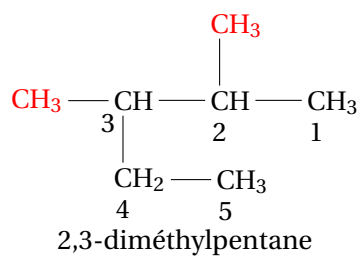
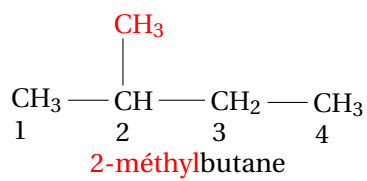
Nomenclature des ramifications (préfixes)

Dans le cas d'une ramification composée d'une chaîne carbonée, on parle de groupements **alkyles**.

Nombre de carbone	Groupelement alkyle
1	méthyl
2	éthyle
3	propyle
4	butyle
...	...

Remarque

Après avoir identifié la chaîne carbonée la plus longue, on numérote les carbones de telle sorte que la somme des indices des ramifications soit la plus petite possible.



17.1.2 Familles de composés chimiques

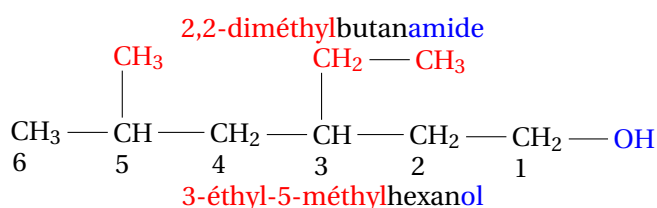
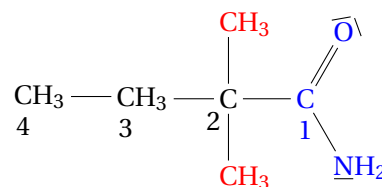
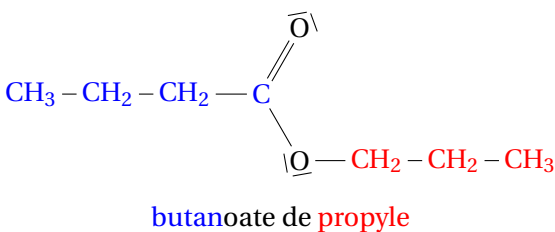
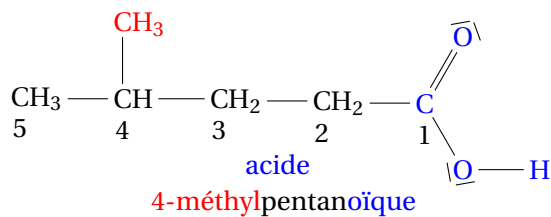
Vous devez savoir identifier un groupement fonctionnel dans une molécule organique (hydroxyle, carbonyle, carboxyle) et savoir identifier à quelle famille chimique appartient ce composé.

Représentation	famille chimique	suffixe	Exemple
$R-OH$	Alcool	-ol	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ propanol
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$	Aldéhyde	-al	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_3-C-H \end{array}$ éthanal
$R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2$	Cétone	-one	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_3-C-CH_3 \end{array}$ propanone
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$	Acide carboxylique	Acide racine-oïque	$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH$ acide butanoïque
$R_1-\overset{\overset{R_3}{ }}{N}-R_2$	Amine	-amine	$\begin{array}{c} H \\ \\ CH_3-N-CH_3 \end{array}$ diméthylamine
$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	Amide	-amide	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ H-C-NH_2 \end{array}$ méthanamide
$R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_2$	Ester	Alcanoate de alkyle	$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ CH_3-C-O-CH_3 \end{array}$ éthanoate de méthyle

17.1.3 Quelques exemples

À retenir

Dans la chaîne carbonée principale, le **carbone fonctionnel** porte toujours le numéro le plus petit possible.



Remarque

Pour les esters, la nomenclature est un peu différente :

- la partie liée au carbone fonctionnel, provenant de l'acide lorsqu'on réalise la synthèse de l'ester (voir partie 4) est suivie de « oate » ;
- la partie reliée à l'atome d'oxygène, provenant de l'alcool, se nomme de la même façon qu'un groupe alkyle.

La famille fonctionnelle est bien le groupement $R-COO-R'$ comme dans le tableau ci-dessus.

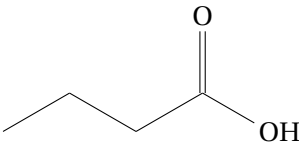
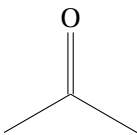
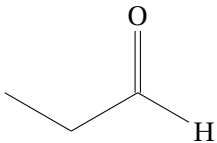
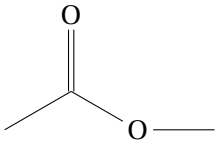
17.2 Représentation en formule topologique

La représentation topologique est très pratique en chimie organique quand il s'agit de représenter des molécules complexes.

À retenir

Dans une représentation topologique, les atomes de carbone ne sont pas explicitement représentés : ils se situent aux extrémités et aux sommets (cassures) de la chaîne carbonée. Les atomes d'hydrogène qui leur sont liés ne sont pas représentés non plus.

17.2.1 Exemples de formules topologiques

Nom de la molécule	formule semi-développée	formule topologique
acide butanoïque	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$	
propanone	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \end{array} - \text{CH}_3$	
propanal	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$	
éthanoate de méthyle	$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$	

17.3 Les actes élémentaires des mécanismes réactionnels

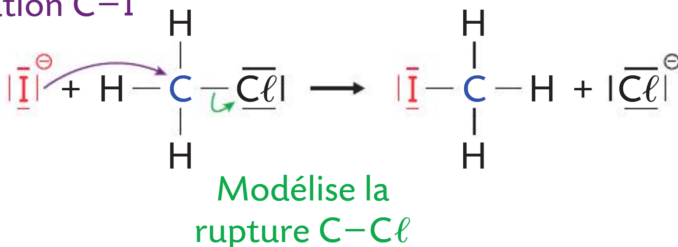
Comme vu lors du chapitre de cinétique, un mécanisme réactionnel peut se décomposer en une suite d'actes élémentaires, qui correspondent eux-mêmes à la formation ou à la rupture d'une ou deux liaisons chimiques.

17.3.1 Le formalisme de la flèche courbe

Le déplacement d'un doublet d'électrons se modélise à l'aide d'une flèche courbe. Cette flèche courbe est toujours orientée du site donneur (excédentaire en électrons) vers le site accepteur (déficient en électrons).

✓ Exemple

Modélise la formation C-I



L'ion iodure possède des **doublets non liants** qui sont des sites **excédentaires** en électrons : **sites donneurs**.

L'atome de carbone est lié à un atome de chlore qui est très électronégatif et qui attire les électrons de la liaison C-Cl. L'atome de carbone est donc **déficient** en électrons : **site accepteur**.

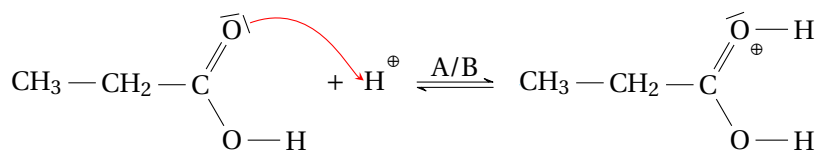
Remarque

Dans le supérieur, le site excédentaire est appelé **nucléophile** tandis que le site déficient est appelé **électrophile**.

17.3.2 Les différents actes élémentaires

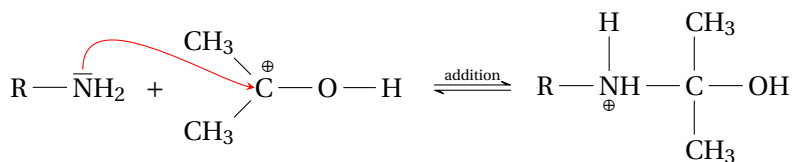
L'acte acido-basique

Gain d'un proton H^+ par l'acide propanoïque. Un acide peut jouer le rôle de base à l'aide de ses doublets non liants sur l'atome d'oxygène : c'est notamment le premier acte élémentaire lors de la réaction d'estérification catalysée en milieu acide.



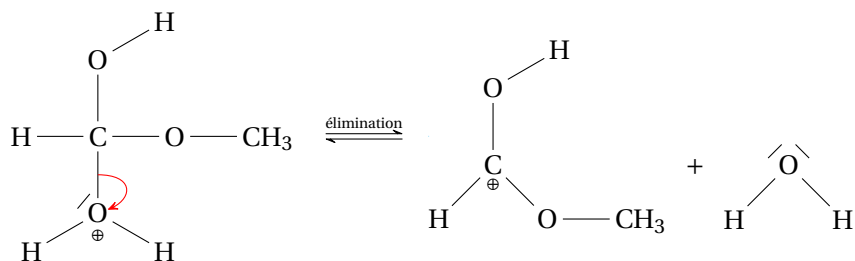
L'addition

Un atome ou un groupement d'atomes vient « s'ajouter » sur un atome au sein d'une molécule.



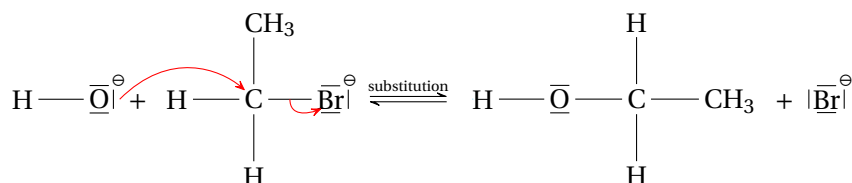
L'élimination

Un atome ou un groupement d'atomes « est libéré » d'un atome au sein d'une molécule.



La substitution

Un atome ou un groupement d'atomes « remplace » un atome ou un groupement d'atomes au sein d'une molécule. Il est possible de voir la substitution comme une addition-élimination en une seule étape. Dans le supérieur, on parle de S_N2 : substitution nucléophile d'ordre 2.



À retenir

Vous devez savoir identifier et nommer une catégorie de réaction ou un acte élémentaire, ainsi que tracer la flèche courbe après avoir repéré le site donneur et le site accepteur d'électrons au sein des molécules organiques. On pourra également vous demander de choisir un réactif approprié pour passer d'une espèce chimique A à une espèce chimique B à partir d'une **banque de réactions**. Un exemple de banque de réactions se trouve pages 460-461 de votre manuel.

17.4 Stratégie de synthèse

17.4.1 Synthèse multi-étapes

Deux types de modifications sont possibles afin de passer d'une molécule A vers une molécule B :

- **Modifier la chaîne carbonée principale** : on parle soit d'allongement de chaîne carbonée lorsqu'on crée des liaisons C-C, soit de craquage de chaîne lorsqu'on veut briser des liaisons C-C. Ces procédés sont généralement assez complexes.

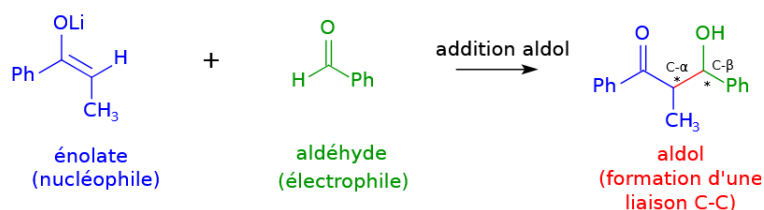


FIGURE 1 – Allongement de chaîne carbonée : création d'une liaison C-C

- **Modifier le groupe caractéristique d'une molécule**. Il est par exemple possible d'oxyder un alcool en acide carboxylique à l'aide d'un agent oxydant comme l'ion permanganate, ou de former un ester en faisant réagir un acide carboxylique et un alcool, etc.



FIGURE 2 – Modification de groupe fonctionnel : réduction d'une cétone en alcool

À retenir

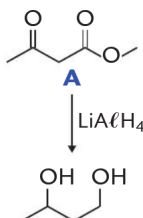
Le but d'une synthèse multi-étapes est de choisir les bons réactifs afin d'arriver à la molécule souhaitée tout en respectant au maximum les principes de la **chimie verte** :

- limiter la quantité de déchets et donc augmenter le rendement de la synthèse ;
- utiliser des produits les moins nocifs possibles pour l'homme et l'environnement ;
- consommer le moins d'énergie possible, par exemple en cherchant des synthèses qui se font à température ambiante.

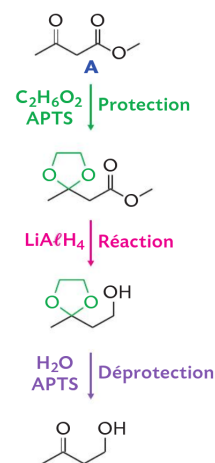
17.4.2 Protection et déprotection

Si l'on souhaite modifier une fonction chimique alors que plusieurs sont présentes dans la molécule, il faut au préalable s'assurer de **protéger** la fonction que l'on souhaite ne pas modifier.

- En présence de tétrahydro-roaluminate de lithium, les deux groupes fonctionnels de la molécule **A** sont transformés :



- Grâce à des étapes de protection et de déprotection, il est possible de transformer un seul des deux groupes caractéristiques de la molécule **A** :



Source : manuel Hachette, p. 196

17.5 Optimisation d'une étape de synthèse

Optimiser une synthèse consiste par exemple à augmenter son rendement final, à accélérer la réaction, à utiliser des produits moins dangereux ou encore à consommer moins d'énergie.

17.5.1 Le montage à reflux

Le montage à reflux est largement répandu en chimie. Il permet de :

- réaliser une synthèse à température élevée afin d'augmenter la cinétique de la réaction ;
- réaliser un montage sans perte de matière : le milieu réactionnel est porté à ébullition puis les vapeurs sont recondensées à l'aide d'un réfrigérant à eau et retombent par gravité dans le ballon.

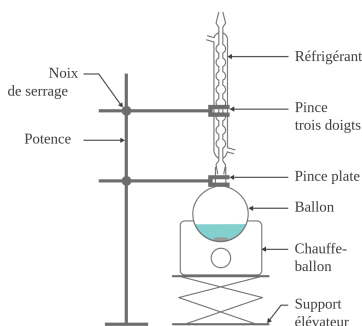


FIGURE 3 – Schéma d'un montage à reflux

17.5.2 Rendement d'une synthèse

Σ ♥ Formule à connaître

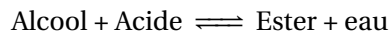
Le rendement d'une synthèse est donné par la relation :

$$\eta = \frac{n_{\text{expérimentale}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{expérimentale}}}{m_{\text{théorique}}}$$

C'est donc le rapport entre la quantité de matière (ou la masse) de produit obtenue expérimentalement et la quantité de matière (ou la masse) maximale de produit que l'on aurait pu obtenir théoriquement. Il s'exprime en pourcentage.

17.5.3 Comment déplacer un équilibre chimique?

Prenons pour exemple la réaction d'estérification



Pour rappel, un équilibre chimique est caractérisé par une constante d'équilibre K , et la transformation s'effectue dans le sens direct tant que $Q_r < K$. Lorsque la réaction est à l'état final, c'est-à-dire à l'équilibre chimique, $Q_{r,f} = K$. Pour une estérification classique (avec un alcool primaire), lorsque $Q_{r,f} = K$, le rendement de la synthèse n'est que de 67 %. Le but est donc de **diminuer la valeur de Q_r** afin de poursuivre la réaction dans le sens direct.

♥ À retenir

Déplacer un équilibre afin d'**augmenter le rendement** d'une synthèse consiste à diminuer la valeur du quotient de réaction Q_r afin qu'il reste inférieur à K .

Le quotient de réaction vaut :

$$Q_r = \frac{[\text{ester}] [\text{eau}]}{[\text{acide}] [\text{alcool}]}$$

📎 Remarque

L'eau est ici prise en compte dans le quotient de réaction vu qu'elle n'est pas le solvant, mais bien un produit. Il n'y a pas d'eau au début !

♥ À retenir

Pour diminuer la valeur du quotient de réaction :

- **Augmenter le dénominateur**, ce qui consiste à **introduire un des réactifs en excès**. En général, on choisit le moins polluant ou le moins cher.
- **Diminuer le numérateur**, en **éliminant un des produits** au fur et à mesure de la transformation chimique. C'est notamment le rôle d'un Dean-Stark. Si l'un des produits possède la température d'ébullition la plus faible parmi toutes les espèces chimiques du milieu réactionnel, il est également possible de distiller directement ce produit pour l'évacuer du ballon.

Le Dean-Stark

Cette pièce de verrerie, que l'on insère dans un montage à reflux, permet d'éliminer l'eau produite lors de la réaction d'estérification. La synthèse se fait ici à l'aide d'un solvant, généralement le cyclohexane. Le réservoir du Dean-Stark est lui aussi initialement rempli de cyclohexane. Au fur et à mesure de la synthèse, l'eau se vaporise, puis est recondensée par le réfrigérant à eau. Elle retombe ensuite dans le réservoir du Dean-Stark. L'eau étant plus dense et non miscible au cyclohexane, elle est piégée en bas du réservoir. Une mesure de la quantité d'eau formée permet d'obtenir le rendement de la synthèse.

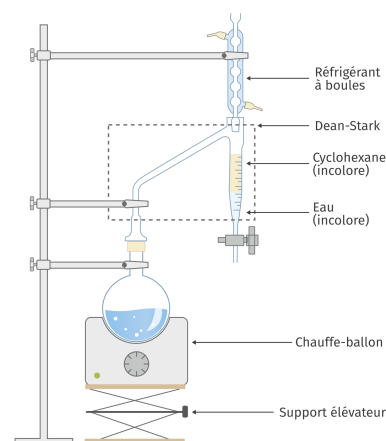


FIGURE 4 – Montage permettant d'éliminer l'eau formée lors de la synthèse

17.5.4 Optimisation de la cinétique d'une réaction chimique

À retenir

Attention : **augmenter la cinétique** de la réaction permet à la transformation d'être plus rapide, mais ne modifie pas son état final : cela **ne modifie pas le rendement** ! Afin d'augmenter la cinétique d'une réaction, il est possible de :

- augmenter la température du milieu réactionnel ;
- ajouter un catalyseur.

17.6 Les polymères

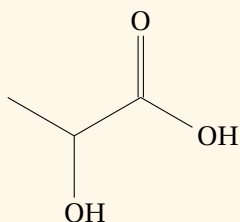
Un **polymère** est une **macromolécule**, c'est-à-dire une molécule contenant des dizaines de milliers d'atomes et qui possède donc une masse molaire très élevée. Une macromolécule est composée d'une suite d'atomes qui se répètent, appelée **motif élémentaire**. La valeur de n , c'est-à-dire le nombre de monomères présents dans le polymère, est appelée **degré de polymérisation**.

Quelques exemples

polymère	Motif élémentaire
Nylon 6	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} (\text{CH}_2)_5 \end{array} \right)_n$
Polyéthylène	$\left(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right)_n$
Polychlorure de vinyle	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$

Remarque

Cette année, vous avez utilisé des « dés radioactifs » qui étaient issus de l'impression 3D : c'est un plastique biodégradable appelé PLA : polylactic acid ou acide polylactique en français. C'est donc un polymère dont le motif élémentaire n'est autre que... l'acide lactique !



Maîtrise			
Compétence			
Nommer un ester ou une amide à partir de sa formule semi-développée.			
Reconnaître les groupes caractéristiques des différentes familles chimiques.			
Identifier le site donneur et le site accepteur d'électrons et tracer la flèche courbe correspondante.			
<i>Compétence expérimentale : Mettre en œuvre une réaction d'estérification et identifier le produit formé.</i>			
Justifier le choix d'un montage à reflux pour optimiser une synthèse.			
Calculer le rendement d'une synthèse.			
Identifier un polymère à partir de son motif élémentaire.			