

THÈME 1

CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers de Strasbourg

Décembre 2020

CHAPITRE 7 : STRATÉGIES EN SYNTHÈSE ORGANIQUE

I. Structure et propriétés des molécules organiques

1. Formule topologique
2. Isomérisie de constitution
3. Squelettes carbonés insaturés et cycliques
4. Polymères

II. Familles fonctionnelles

1. Définition
2. Règles de nomenclature
3. Différentes familles de composés organiques

III. Optimisation d'une étape de synthèse

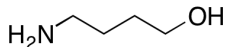
1. Vitesse de la réaction
2. Rendement de la réaction
3. Sélectivité de la réaction

IV. Synthèse multi-étapes

1. Catégories de réactions
2. Protection de fonction
3. Synthèses écoresponsables

I. Structure et propriétés des molécules organiques

1. Formule topologique

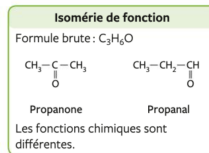
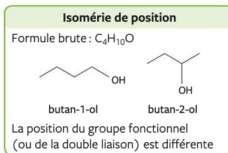
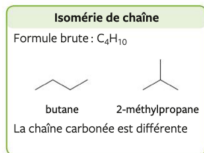


- Dans les formules topologiques, on ne fait pas figurer la lettre C pour les atomes de carbone ni la lettre H des atomes d'hydrogène qui leur sont directement liés (hydrogènes implicites).
- Les chaînes carbonées sont représentées en zigzag, chaque extrémité d'un trait et chaque sommet de zigzag étant occupés par un atome de carbone.
- Tous les hétéroatomes (autres que C et les H implicites) figurent clairement ainsi que les atomes d'hydrogène qui leur sont liés.
- La formule topologique ne fournit à priori aucune information sur la géométrie tridimensionnelle de la molécule.

I. Structure et propriétés des molécules organiques

2. Isomérie de constitution

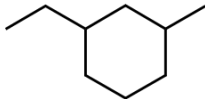
- À une même formule brute peuvent correspondre plusieurs molécules différentes que l'on appelle isomères.
- Si deux molécules de même formule brute diffèrent par l'enchaînement des atomes, alors il s'agit d'isomères de constitution.
- Deux isomères de constitution ont donc même formule brute mais des formules semi-développées ou topologiques différentes.
- Deux isomères de constitution peuvent différer l'un de l'autre par leur chaîne carbonée (isomères de chaîne), par la position des substituants de la chaîne carbonée (isomères de position) ou par la nature de leur groupe fonctionnel (isomères de fonction).



I. Structure et propriétés des molécules organiques

3. Squelettes carbonés insaturés et cycliques

- On appelle insaturation une liaison multiple (double ou triple) entre deux atomes de carbone ou entre un atome de carbone et un hétéroatome.
- Exemples : $C = C$, $C \equiv C$, $C = O$, $C \equiv N$, etc
- Une insaturation peut aussi avoir pour origine le fait que la chaîne carbonée soit refermée sur elle-même ; c'est le cas des composés cycliques.
- Les chaînes carbonées cycliques les plus stables comportent 5 ou 6 atomes de carbone mais il existe des composés cycliques à partir de 3 atomes de carbone et au-delà de 6.
- Exemples de composés cycliques :



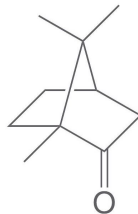
1-éthyl-3-
méthylcyclohexane



Cyclopentane



Benzène

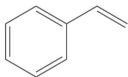


Camphre

I. Structure et propriétés des molécules organiques

4. Polymères

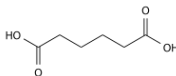
- Un polymère est une très grosse molécule (macromolécule) constituée de l'enchaînement d'un très grand nombre de motifs de base, appelés monomères qui, eux, sont de petites molécules organiques.
- Exemples de polymères naturels : caoutchouc, cellulose, ADN
- Exemples de polymères synthétiques : polyéthylène, polychlorure de vinyle, polystyrène, polyméthacrylate de méthyle, acide polylactique, nylon.
- Quelques exemples de monomères :



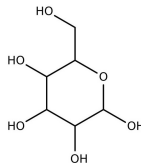
Styrène



Acide lactique



Hexaméthylène adipamide

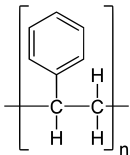


Glucose

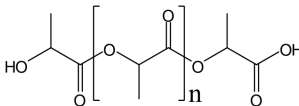
I. Structure et propriétés des molécules organiques

4. Polymères

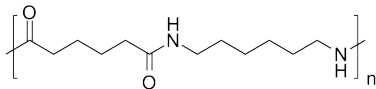
- Quelques exemples de polymères :



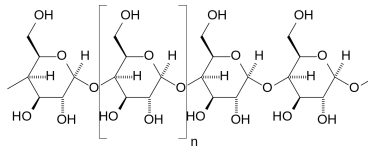
Polystyrène



Acide polylactique



Nylon 6,6



Amidon

II. Familles fonctionnelles

1. Définition

- Un groupe caractéristique est un atome ou un groupement d'atomes qui est lié au squelette carboné de la molécule. Il s'agit souvent, mais pas toujours, d'un groupe d'atomes comportant un hétéroatome.
- Une famille fonctionnelle (ou classe fonctionnelle) est l'ensemble des molécules possédant le même groupe caractéristique.
- Par exemple, le groupe caractéristique hydroxyle —OH est commun à toutes les molécules de la famille des alcools.

II. Familles fonctionnelles

2. Règles de nomenclature

- Le nom d'une molécule organique est basé sur le nom de la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction organique principale (chaîne carbonée principale). La base du nom de n'importe quelle molécule est le nom de l'alcane correspondant à la chaîne carbonée principale.
- Le suffixe ajouté au nom dépend quant à lui de la classe fonctionnelle à laquelle la molécule appartient.
- Si des ramifications de la chaîne carbonée existent ou si d'autres groupes caractéristiques sont présents dans la molécule, le nom comportera en plus des préfixes.

Nombre de carbone	Nom
1	Méthane
2	Ethane
3	Propane
4	Butane
5	Pentane
6	Hexane
7	Heptane
8	Octane
9	Nonane
10	Décane

II. Familles fonctionnelles

3. Différentes familles de composés organiques

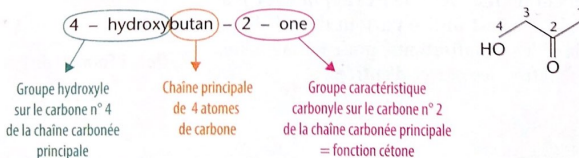
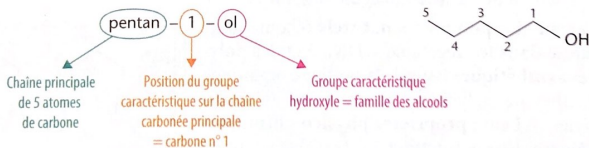
- Selon le groupe caractéristique porté par une molécule donnée, cette molécule appartient à une famille fonctionnelle précise.
- Cette famille fonctionnelle conditionne le suffixe ajouté au nom de la molécule.
- Les éventuels autres groupes caractéristiques présents dans la molécule donneront lieu, quant à eux, à des préfixes.
- Les tableaux ci-dessous regroupent les suffixes et préfixes des principales familles fonctionnelles à connaître.

Famille	Suffixe	Groupe caractéristique	Préfixe
Alcane	ane	Hydroxyle — OH	Hydroxy
Alcène	ène	Carbonyle lié à un H 	Formyl
Alcyne	yne	Carbonyle 	Oxo
Aldéhyde	al	Amine — NH_2	Amino
Cétone	one	Amide 	Carboxamido
Amine	amine	Ester 	Carboathoxy
Amide	amide	Acide carboxylique 	Carboxy
Acide carboxylique	acide ... oïque	Halogénoalcane R — X avec R : chaîne carbonée X : halogène.	Halogéno
Ester	oate de ... yle		
Alcool	ol		

II. Familles fonctionnelles

3. Différentes familles de composés organiques

- Exemples de noms de molécules organiques : la numérotation de la chaîne carbonée principale est toujours telle que le groupe caractéristique principal soit porté par l'atome de carbone de plus petit numéro.



III. Optimisation d'une étape de synthèse

Introduction

Une synthèse organique se déroule en plusieurs étapes :

- i La transformation des réactifs ou synthèse à proprement parlé pour laquelle il convient de choisir le montage approprié (chauffage à reflux, distillation fractionnée, etc)
- ii La séparation des produits : filtration, filtration sous vide, chromatographie sur colonne, distillation fractionnée, etc
- iii La purification du produit d'intérêt : rinçage, recristallisation, chromatographie, etc
- iv L'analyse et l'identification des produits afin de s'assurer que la synthèse a bien produit le composé d'intérêt et de vérifier sa pureté : mesure du point de fusion, spectroscopie UV-visible, spectroscopie infrarouge, chromatographie sur couche mince, etc

III. Optimisation d'une étape de synthèse

1. Vitesse de la réaction

- La vitesse d'une réaction chimique dépend de plusieurs paramètres expérimentaux que l'on va essayer d'ajuster au mieux afin de réduire au maximum la durée de la synthèse.
- D'une manière générale, la vitesse d'une réaction augmente lorsque l'on augmente la concentration de l'un ou de plusieurs réactifs.
- Agiter le mélange réactionnel ou le chauffer permet également d'augmenter la vitesse de réaction.
- L'emploi d'un catalyseur permet également d'augmenter la cinétique de la réaction. Il s'agit d'une espèce présente dans le même état en début et en fin de réaction mais pouvant intervenir dans les différentes étapes réactionnelles. Comme le catalyseur est régénéré en fin de réaction, il ne figure pas dans l'équation de réaction mais on indique souvent sa présence au-dessus de la flèche représentant la réaction.
- Tous ces paramètres permettant de jouer sur la vitesse de la réaction sont appelés des facteurs cinétiques.

III. Optimisation d'une étape de synthèse

2. Rendement de la réaction

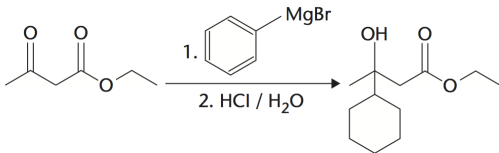
- Le rendement η de la réaction de synthèse est le rapport entre la quantité de matière de produit réellement obtenue $n_{obtenue}$ et la quantité de matière n_{max} de produit que l'on pourrait obtenir s'il n'y avait pas de pertes et si la réaction était totale : $\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{max}}$
- Ajouter un réactif en large excès permet d'améliorer le rendement en déplaçant l'équilibre vers la formation des produits. On choisira, si possible, le réactif le moins cher et celui présentant le moins de risques pour l'environnement.
- Éliminer un produit du mélange réactionnel au cours de sa formation permet également de déplacer l'équilibre vers la formation des produits et donc d'améliorer le rendement de la réaction. Pour ce faire, il faut en général avoir recours à une distillation fractionnée, peu adaptée aux molécules fragiles ne supportant pas d'être chauffées.

III. Optimisation d'une étape de synthèse

3. Sélectivité de la réaction

- Une réaction est dite sélective lorsqu'elle aboutit à la formation majoritaire d'un produit parmi tous les produits possibles.
- En effet, pour des réactifs donnés, il y a souvent plusieurs réactions possibles menant chacune à des produits différents.
- On peut souvent diriger la réaction vers la formation du produit d'intérêt en jouant sur les paramètres expérimentaux tels que la température, le solvant, le pH du milieu, etc

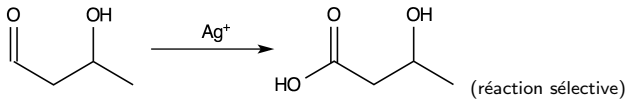
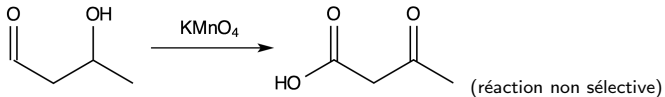
● Exemple 1 :



III. Optimisation d'une étape de synthèse

3. Sélectivité de la réaction

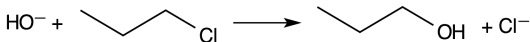
- Exemple 2 :



IV. Synthèse multi-étapes

1. Catégories de réactions

- En chimie organique, on distingue plusieurs catégories de réactions. Certaines d'entre elles peuvent modifier la chaîne carbonée et/ou les groupes caractéristiques portés par la molécule.
 - Les réactions d'**oxydoréduction** consistent en un transfert d'électrons entre le réducteur d'un couple oxydant/réducteur et l'oxydant d'un autre couple.
 - Les réactions **acido-basiques** consistent en un transfert d'ion H^+ entre l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple.
 - Une réaction de **substitution** est une réaction chimique au cours de laquelle un groupe d'atome, dit **groupe sortant** est remplacé par un autre groupe d'atome, dit **groupe entrant**.
- Exemple : substitution d'un atome de chlore par un groupe hydroxyle

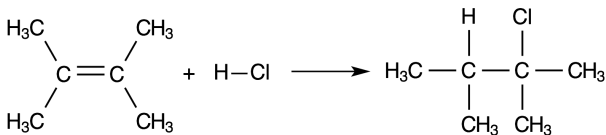


La rupture de la liaison $C - Cl$ permet le départ du groupe sortant Cl^- . La formation de la liaison $C - O$ permet quant à elle l'arrivée du groupe entrant OH^- .

IV. Synthèse multi-étapes

1. Catégories de réactions

- Une réaction d'**addition** est une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes viennent se fixer sur des atomes initialement liés entre eux par une double ou une triple liaison, sans départ d'autres groupes d'atomes.
- Exemple : addition de chlorure d'hydrogène sur un alcène

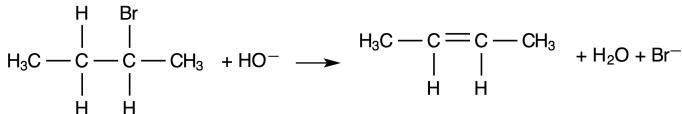


Au cours de cette addition, il y a rupture d'une liaison double $\text{C} = \text{C}$ et d'une liaison simple $\text{H} - \text{Cl}$. Il y a aussi formation d'une liaison simple $\text{C} - \text{Cl}$ et d'une liaison simple $\text{C} - \text{H}$.

IV. Synthèse multi-étapes

1. Catégories de réactions

- Une réaction d'**élimination** est une réaction chimique au cours de laquelle deux groupes d'atomes portés par des atomes voisins sont retirés d'une molécule sans arrivée d'un autre groupe d'atomes. Il se forme alors une liaison multiple ou insaturation (liaison double, liaison triple ou cyclisation).
- Exemple : synthèse d'un alcène à partir d'un dérivé halogéné



Au cours de cette addition, il y a rupture d'une liaison simple C – Br et d'une liaison simple C – H. Il y a aussi formation d'une liaison double C = C.

IV. Synthèse multi-étapes

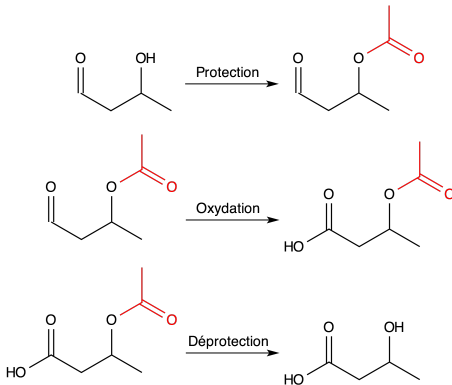
2. Protection de fonction

- Lorsque plusieurs groupes caractéristiques sont portés par la même molécule et qu'aucune réaction sélective ne peut être trouvée, il convient de faire appel à la protection de fonction.
- Il s'agit de transformer un groupe caractéristique que l'on souhaite conservé en un autre, moins réactif. On procède ensuite à la transformation souhaitée sur un autre groupe puis on "régénère" la fonction de départ.
- Cette étape de protection / déprotection doit être une réaction sélective des groupes à protéger, efficace face aux réactifs utilisés dans la synthèse et réversible pour assurer la déprotection au moment adéquat.

IV. Synthèse multi-étapes

2. Protection de fonction

Exemple :



IV. Synthèse multi-étapes

3. Synthèses écoresponsables

- Un des principaux enjeux actuels est la prise en compte des conséquences de l'activité humaine sur l'environnement.
- Une chimie durable et vivable peut apporter des solutions : utilisation d'agro-ressources, choix de solvants et de réactifs moins toxiques, production de nouveaux matériaux à partir de plantes abondantes (sacs plastiques en amidon de maïs par exemple), économie d'atomes (limitation des déchets), traitement des déchets par transformation chimique pour stocker sous une forme inoffensive une espèce en vue d'un recyclage, etc
- Une synthèse écoresponsable tendra également à limiter la consommation énergétique pour limiter non seulement les coûts de production mais aussi l'impact environnemental.
- Le rendement de la synthèse à lui seul ne permet pas de rendre compte de ces différents aspects pourtant prépondérants.

EXERCICES CONSEILLÉS : PP209-221 n°11, 12, 13, 15, 20, 21

EXERCICES CORRIGÉS EN CLASSE : PP209-221 n°25, 33 (s'aider de l'index du manuel), 34, 35 et 41