

## TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

Dans le premier cours de ce thème sur **Comprendre**, nous nous sommes intéressés à la structure des molécules bi- et tri-dimensionnelles. Nous avons mis en avant l'importance des deux paramètres : le squelette carboné et les groupes caractéristiques.

Dans la Nature, on peut trouver un grand nombre de molécules variées qui peuvent subir diverses transformations conduisant à de nouvelles molécules. Pour pallier le manque ou l'absence de certaines molécules ou bien améliorer certaines propriétés, l'Homme s'est mis aussi à transformer les molécules naturelles (depuis F. Wöhler et sa synthèse de l'urée en 1828) si bien qu'aujourd'hui 300 nouvelles molécules voient le jour quotidiennement. Voici quelques exemples :

- le muguet est trop fragile pour que l'on puisse extraire ses composés olfactifs : son odeur est reproduite grâce à des molécules obtenues par des réactions chimiques ;
- les matières plastiques sont fabriquées par une suite de réaction de chimie organique ;
- face au danger, l'organisme transforme la phénylalanine en adrénaline ce qui provoque une accélération du rythme cardiaque, une dilatation des pupilles ... Cette transformation peut être aussi réalisée en laboratoire : le chimiste doit alors prévoir les liaisons à rompre et celles à former ainsi qu'établir l'ordre des étapes de la synthèse ;

Pour fabriquer une grande partie des matériaux qui nous entourent (carburants, médicaments, matières plastiques, ...) l'industrie chimique, lourde (celle des gros volumes) et fine (celle de précision), doit modifier les structures des espèces chimiques dont elle dispose. Pour cela, elle joue sur la chaîne carbonée et/ou les groupes caractéristiques.

Quelles sont donc ces transformations ? De quels outils dispose le chimiste pour effectuer ces transformations ?

Le but de ce chapitre est de mettre en exergue les **différentes modifications** possibles sur une molécule ce qui permettra de comprendre le nécessaire classement en différentes catégories des transformations chimiques. Enfin, toujours dans un souci de compréhension, nous tenterons d'interpréter ces transformations observées à notre niveau (le niveau macroscopique) en s'intéressant aux **mécanismes au niveau microscopique**, les mécanismes réactionnels.

### I. Modification de la structure d'une molécule.

Le chimiste peut modifier la structure de la molécule en modifiant :

- soit la chaîne carbonée ;
- soit les groupes caractéristiques.

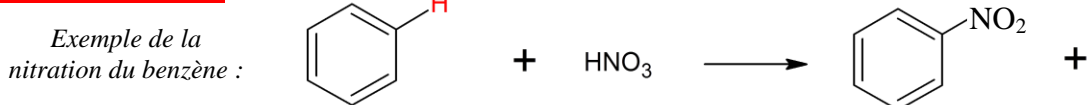
- En vous appuyant sur le document donné en **annexe « La pétrochimie : la chimie du pétrole »**, préciser comment modifier le squelette carboné d'une molécule ?  
Donner des exemples pour chaque technique.
- Le chimiste peut aussi modifier la structure d'une molécule au niveau des groupes caractéristiques. Rappeler les produits obtenus (nom & formule semi-développée) par l'oxydation du butan-1-ol en présence d'un oxydant en défaut ou en excès.

A partir du XIX<sup>e</sup> siècle, les organiciens ont développé un large éventail de réactions amenant un nécessaire classement. Les groupes caractéristiques étant plus réactifs, les modifications portent souvent sur eux. On en distingue trois grandes catégories.

**II. Les grandes catégories de réactions en chimie organique.****Cf AE 14**

- a. Le nitrobenzène est une molécule permettant de soigner les infections pulmonaires. On peut le synthétiser à partir du benzène d'après la réaction de substitution suivante.

Compléter et décrire la réaction de nitration du benzène ci-dessous et donner une définition d'une réaction de substitution.



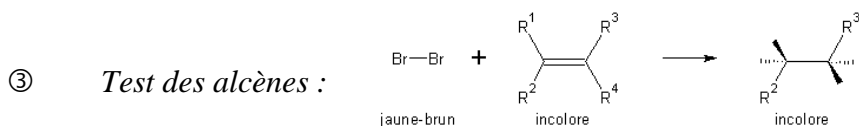
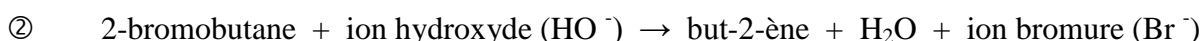
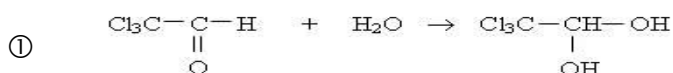
- b. Le cyclohexanol est un composé organique alcoolique de formule brute  $C_6H_{12}O$ . Cette molécule, solide quand elle est très pure, fond à température ambiante. Des millions de tonnes sont produites industriellement chaque année, notamment pour servir de précurseur au nylon. En la chauffant, on peut former le cyclohexène via une réaction d'élimination.

Ecrire la réaction chimique correspondante et donner une définition d'une réaction d'élimination.

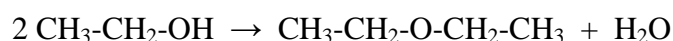
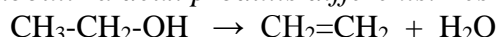
- c. Le cyclohexane est un solvant organique apolaire très usité dans les laboratoires de chimie, notamment ceux du lycée pour les épreuves expérimentales du baccalauréat ... Il peut être obtenu à l'aide d'une réaction d'addition à partir du cyclohexène préalablement synthétisé.

Ecrire la réaction chimique correspondante et donner une définition d'une réaction d'addition.

- d. Préciser la catégorie pour les réactions suivantes :



- e. La synthèse de l'éther diéthylique peut se faire par déshydratation de l'éthanol. Cependant selon les conditions opératoires choisies, la déshydratation peut aboutir à deux produits différents. Les deux équations de réaction correspondantes sont les suivantes :



La température joue un rôle important dans l'orientation de la réaction : une température moyenne favorise la formation de l'éther diéthylique, une température élevée celle de l'éthylène. On étudie deux protocoles possibles de déshydratation :

- **Conditions opératoires 1** : on fait passer à  $300^\circ C$  des vapeurs d'éthanol sur de l'alumine ;
- **Conditions opératoires 2** : on chauffe l'éthanol à  $140^\circ C$  en présence d'un acide fort.

Compléter le tableau suivant :

Conditions opératoires	Température ( $^\circ C$ )	Nom du produit obtenu	Catégorie de la réaction en chimie organique
1	300		
2	140		

Pour prévoir les réactions possibles (échelle macroscopique), il faut regarder et comprendre ce qui se passe à l'échelle moléculaire (échelle microscopique). Au cours de ces réactions, certaines liaisons se rompent et d'autres se forment.

Nous allons regarder quels sont les sites des molécules qui peuvent donner des électrons, ceux qui peuvent en recevoir pour enfin comprendre comment se forment les nouvelles liaisons.

### III. Interprétation des transformations chimiques (niveau microscopique).

#### 1. Polarisation des liaisons.

##### **Document 1 : L'électronégativité au sens de Pauling**

Seul lauréat avec Marie Curie à avoir obtenu deux prix Nobel, Linus Pauling est l'un des scientifiques majeurs du XX<sup>ème</sup> siècle : Nobel de Chimie en 54 (*pour ses recherches sur la liaison chimique et l'électronégativité*) et de la Paix en 62 (*pour sa position contre le nucléaire*).

Son travail sur la polarisation de la liaison chimique est à l'origine de la chimie quantique. L'étude détaillée des liaisons entre deux atomes différents permet à Linus Pauling d'associer en 1932, une valeur d'électronégativité à chaque élément de la classification périodique, exceptés les gaz nobles.

En effet, il a pu noter qu'une liaison covalente (entre deux atomes) est polarisée (c'est-à-dire possède une répartition des charges inégales) lorsque les deux atomes constituant la liaison possèdent une électronégativité différente.

En mesurant la polarité de diverses liaisons et en comparant les résultats, Pauling a pu établir une échelle des valeurs d'électronégativité (grandeur sans dimension) dont voici quelques exemples :

H : 2,2

C : 2,5

N : 3,0

O : 3,5

F : 4,0

Mg : 1,2

Cl : 3,2

- Rappeler la définition de l'électronégativité d'un élément.
- Qu'est-ce qu'une liaison polarisée ? Comment sont alors distribués les électrons de la liaison ? En déduire l'atome possédant une charge partielle positive «  $\delta^+$  » et celui possédant la charge partielle négative «  $\delta^-$  ». Compléter les exemples ci-contre :



#### 2. Le mécanisme réactionnel.

##### **Document 2 : Interprétation microscopique d'une transformation chimique**

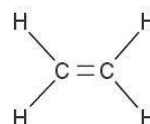
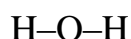
L'équation d'une réaction chimique est en réalité le résultat d'une succession d'étapes durant lesquelles des liaisons se forment et se rompent. On se situe donc au *niveau microscopique*. Cet ensemble d'étapes est appelé le **mécanisme réactionnel**.

Lors de la formation d'une liaison, un des deux atomes apporte les deux électrons permettant d'établir la liaison. L'atome correspondant est appelé le **site donneur de doublet d'électrons** : il attaque (!) l'autre site.

Plus rarement, dans le cas de mécanisme dit radicalaire, chacun des atomes apportent un électron pour former le lien.

**NB :** La représentation de Lewis dans laquelle on représente les doublets non liants portés par un atome apparaît essentielle pour mettre en exergue les sites donneurs.

- Que doit nécessairement posséder le **site donneur de doublet d'électrons** ?
- Comment appelle-t-on l'autre atome qui va recevoir le doublet d'électrons ? Quelle caractéristique doit-il présenter pour recevoir le doublet d'électrons ?
- Indiquer les différents sites sur les trois espèces suivantes :

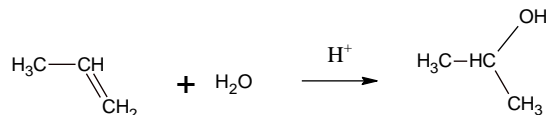


- Pour mettre en évidence les mouvements d'électrons qui correspondent aux liaisons qui se rompent et se forment, on utilise des flèches courbes.  
En précisant quel site attaque quel site, préciser le sens de la flèche courbe.
- Compléter les mécanismes réactionnels sur la page suivante :

- les trois étapes de la synthèse du propan-2-ol ;
- les deux premières étapes ainsi que la dernière de l'estérification.

## 1 - Synthèse du propan-2-ol :

\* Aspect macroscopique :



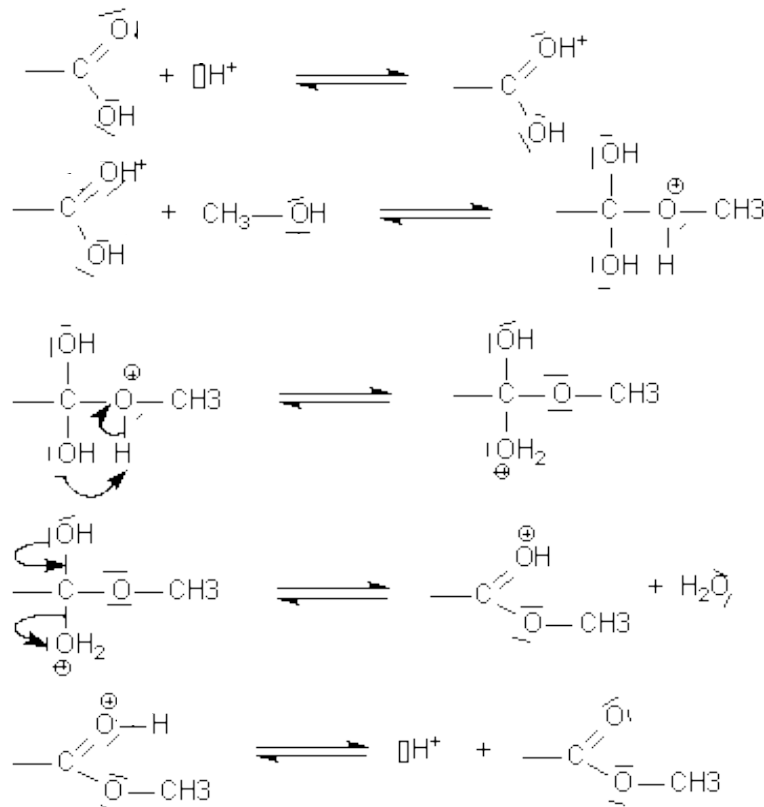
\* Aspect microscopique : Cette synthèse se déroule en trois étapes successives :

Etape 1	<p>Le doublet d'électron de la liaison C=C (site donneur) de la molécule de propène permet à l'atome de carbone de se lier à l'ion hydrogène H<sup>+</sup> (site accepteur)</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}^+-\text{CH}_2-\text{H}$
Etape 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> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}^+-\text{CH}_2-\text{H} + \text{H}-\text{O}-\text{H} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{H}^+$
Etape 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> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{H} + \text{H}^+$

## 2 – Réaction d'estérification :

\* Aspect macroscopique : *acide carboxylique* + *alcool* → *ester* + *eau*  
 $\text{R}-\text{COOH} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$

\* Aspect microscopique => **mécanisme réactionnel** :



**Conclusion :** *L'aspect microscopique permet une nouvelle fois de comprendre pleinement les observations macroscopiques.*

*A travers les TP, nous avons pu voir différents types de réactions qui mettent notamment en avant l'échange de protons entre les réactifs ou bien l'intervention d'un proton pour permettre de catalyser une réaction. On parle alors de réactions acido-basiques lors d'échanges de protons à l'origine notamment des variations de pH. Nous allons nous y intéresser plus particulièrement dans le chapitre suivant.*

### Compétences

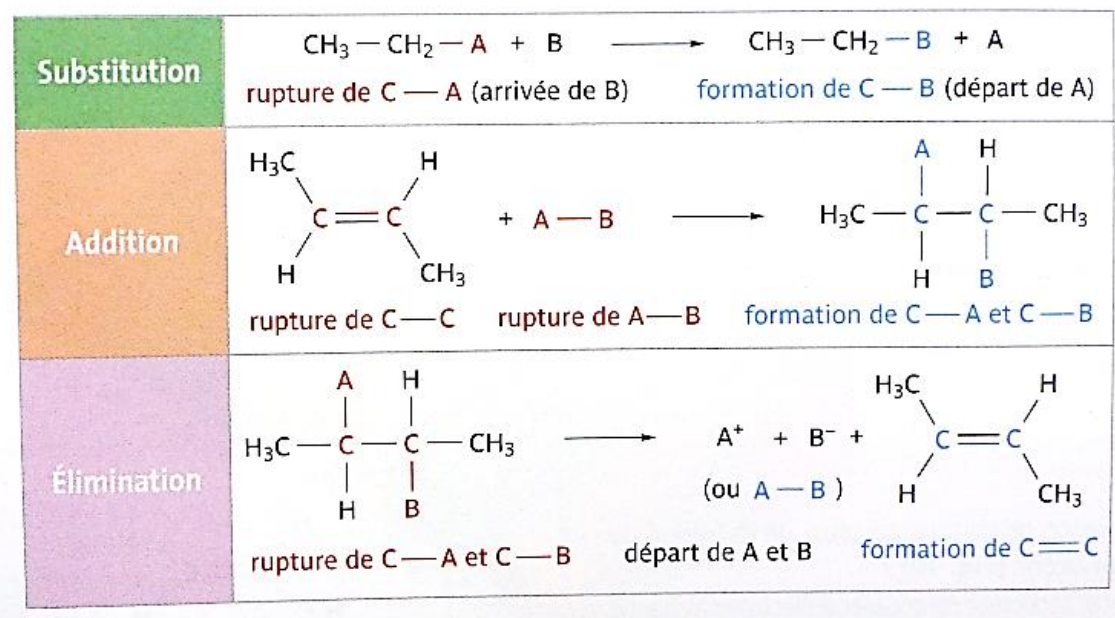
- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les : *alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.*
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.
- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
- Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (*table fournie*).
- Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.

## BILAN DES TRANSFORMATIONS EN CHIMIE ORGANIQUE

### ASPECT MACROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION :

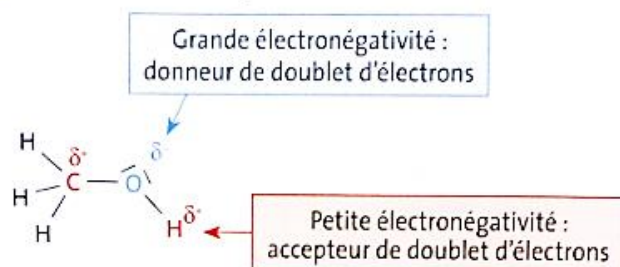
■ Les molécules se transforment soit au niveau de leur **chaîne carbonée** soit au niveau de leurs **groupes caractéristiques**.

■ Les réactions sont classées en **trois grandes catégories** :

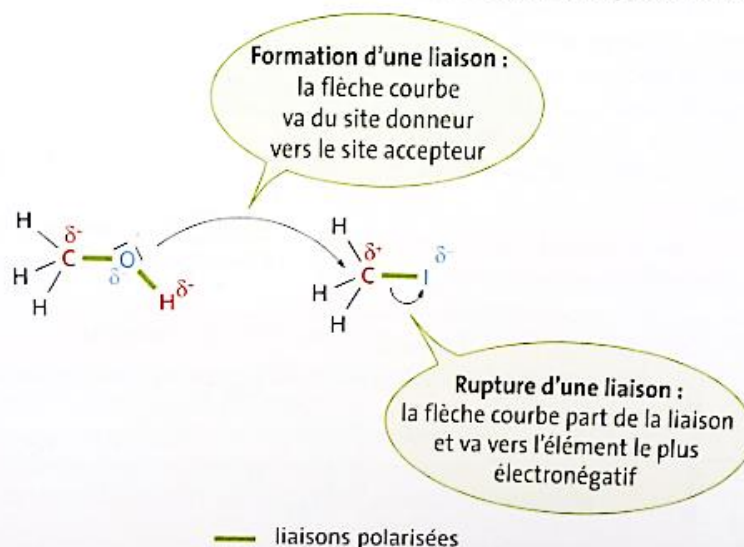


### ASPECT MICROSCOPIQUE D'UNE TRANSFORMATION :

■ Sites donneurs et sites accepteurs de doublet d'électrons



■ Mouvements d'électrons au cours de la formation et de la rupture de liaisons





## ANNEXE

## LA PETROCHIMIE : la chimie du pétrole

Le pétrole brut est constitué d'hydrocarbures de type alcane. Une distillation fractionnée permet de séparer ces alcanes selon leur température d'ébullition. Certains produits obtenus sont directement utilisables mais, pour en obtenir d'autres, il est nécessaire de modifier le squelette carboné des produits obtenus. On utilise pour cela essentiellement deux procédés : le craquage et le reformage.

<http://www.planete-energies.com/fr/medias/infographies/le-raffinage-du-brut-aux-produits-petroliers>

**Rq :** Le **raffinage** correspond à l'ensemble de ces opérations de traitement du pétrole.

Raffinage = {distillation fractionnée + craquage + reformage}

(1) Le craquage :

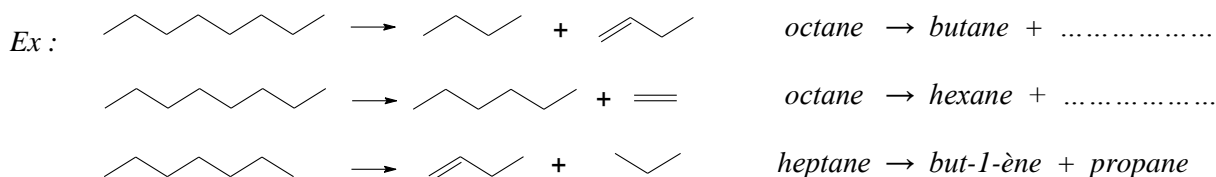
## Raccourcissement de la chaîne carbonée.

Le **craquage** consiste à casser les chaînes carbonées des hydrocarbures pour obtenir des produits plus légers (= chaînes carbonées plus courtes). Les liaisons C-C sont rompues par action de la chaleur avec ou sans catalyseur.

On distingue : \* le **craquage thermique** : ce procédé exige une forte température, jusqu'à 800 °C ;

\* le **craquage catalytique** : des **catalyseurs** (à base d'alumine et de silice) rendent la transformation moins coûteuse en énergie thermique ( $\theta < 500$  °C) et permettent un meilleur contrôle des produits obtenus. On obtient essentiellement des essences, du gazole et des sous-produits (alcènes gazeux).

\* le **vapocraquage** : il nécessite un chauffage (800 °C) et comme le craquage catalytique, permet d'obtenir des molécules plus petites. Il est réalisé en présence de vapeur d'eau qui dilue les hydrocarbures pour éviter les réactions parasites aboutissant par exemple à la formation de goudrons ou de coke.



**Rq :** \* Le vapocraquage des hydrocarbures légers permet d'obtenir en quantité industrielle de l'éthylène (ou éthène) et du propylène, deux produits essentiels à la chimie des matières plastiques.

(2) Le reformage catalytique :

## Réarrangement de la chaîne carbonée.

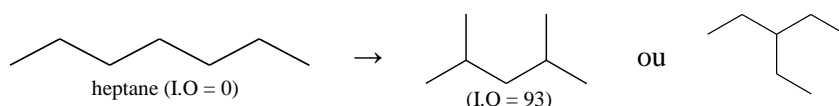
Après la distillation fractionnée d'un pétrole brut, la fraction obtenue entre 70 °C et 220 °C est surtout constituée d'un mélange d'hydrocarbures dont les molécules possèdent entre 7 à 11 atomes de carbone. Ils constituent des carburants dont les propriétés sont médiocres par rapport à leurs isomères plus ramifiés. En effet, ces derniers présentent des températures d'auto-inflammation plus élevées et donc de meilleurs rendements : l'indice octane (I.O) augmente.

Il convient donc de ramifier les molécules sans changer le nombre d'atomes de carbone qu'elles possèdent : on parle du **reformage catalytique**.

Le **reformage catalytique** correspond au réarrangement d'un alcane linéaire en un isomère ramifié par action de la chaleur, en présence d'un catalyseur. Il y a donc rupture de liaisons C-C dans la chaîne initiale et reformation de ces liaisons ailleurs sur la molécule sans que le nombre d'atomes ne varie.

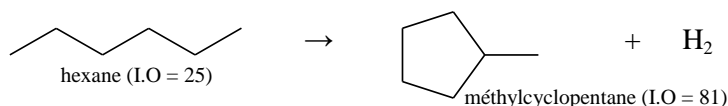
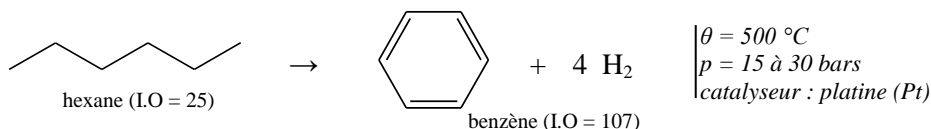
On distingue trois procédés de reformage catalytique à partir d'alcane linéaire ou cyclique :

\* **l'isomérisation** : Obtention d'isomères ramifiés



\* la **cyclisation** :

Obtention de cycloalcanes et de dihydrogène

\* la **déshydrogénation** : Obtention de cycloalcènes et de dihydrogène

**Rq :** \* Le pétrole contient des composés aromatiques, qui se retrouvent essentiellement, après distillation, dans les fractions essences et naphta. Toutefois, la quantité obtenue par simple séparation est insuffisante, il faut donc en synthétiser à partir d'autres hydrocarbures. C'est un des intérêts principaux du reformage catalytique qui produit du benzène et ses dérivés, produits importants pour l'industrie chimique de base.

### (3) La polymérisation : Allongement de la chaîne carbonée.

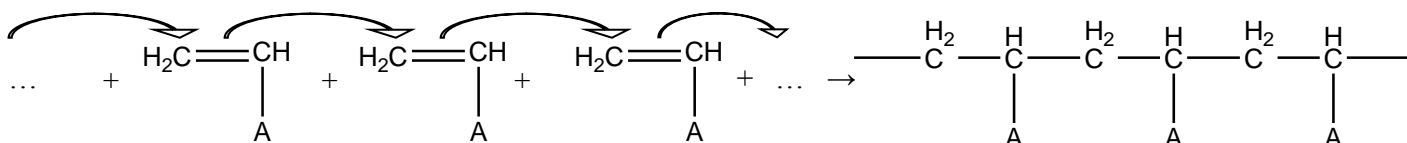
La **polymérisation** (par polyaddition ici) consiste en l'addition d'un très grand nombre de molécules insaturées (= possédant des liaisons covalentes multiples tels que les alcènes) appelées **monomères** qui comportent au moins une **double liaison**.

La macromolécule obtenue s'appelle un **polymère**.

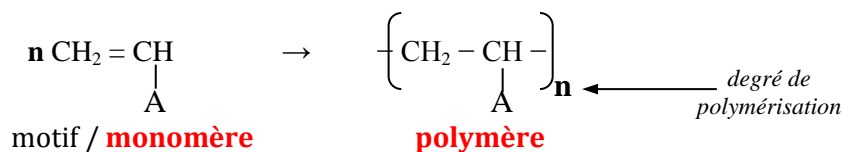
En présence d'un catalyseur et sous certaines conditions de température et de pression, il y a :

- rupture de la double liaison ;
- addition des molécules entre elles par formation de liaisons covalentes entre les monomères.

Schéma général de la réaction :



Réaction de polyaddition :



Ex :

Nom du polymère	Monomère	Polymère
polyéthylène PE	éthylène ou éthène : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$
polypropylène PP	propène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3))_n$
polystyrène PS	styrène : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5))_n$
polychlorure de vinyle PVC	chlorure de vinyle : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$

**Rq :** \* Tous ces polymères sont intensivement produits et se retrouvent dans les emballages, les jouets, les adhésifs, les conduites ...

\* Etant donné l'importance grandissante de la place des matières plastiques dans le monde, les polymères posent de sérieux problèmes d'environnement. Leur dégradation et leur recyclage sont des questions cruciales. Certaines solutions apparaissent depuis peu : les polymères biodégradables (avec des motifs d'amidon de blé ou de maïs ce qui facilite l'attaque des bactéries) ou encore les polymères biorésorbables.