

LC 9 - Du macro au micro dans les synthèses organiques

Niveau : Lycée

Prérequis : Représentation de Lewis, Groupes caractéristiques, Nomenclature, Electronégativité, Réaction chimique, Synthèse chimie organique

Biblio :

- Physique Chimie Terminale S, Hachette (mais possible aussi édition Belin, Bordas, Nathan)
- https://sphdarchicourt.pagesperso-orange.fr/cours/cours13_14_transf_chimieorganique_aspectmacromicro.pdf
- <https://www.kartable.fr/ressources/physique-chimie/cours/les-transformations-en-chimie-organique/22707>
- Plan PH Suet

Protocole n°1:

<https://www.youtube.com/watch?v=8cNIASU9CWw>

<http://monvr.pf/wp-content/uploads/2014/04/TP12-synthese-halogenoalcane-corrige1.pdf>

<http://sc.phy.free.fr/1S%20chimie/TP%20synth%C3%A8se%202-chloro-2-m%C3%A9thylpropane-%20principe.pdf>

Protocole n°2:

<https://perso.univ-rennes1.fr/patrick.bauchat/ue10C/tp/cyclohexene.pdf>

<http://ekladata.com/rG2BPCwi3Ap0gp5s7hbuSQ2iUkE/TP-cyclohexene.pdf>

100 manipulations de chimie organique et inorganique. J. Mesplède. Bréal.

<http://ekladata.com/FfwzRKZ4l719xgsp8hD1yFFpkt8/DS-20-de-cembre-2013-corrige-b.pdf>

<http://www.chim.lu/ch1701.php>

Protocole n°4:

100 manipulations de chimie organique et inorganique. J. Mesplède. Bréal.

<http://www.lyc-cezanne.ac-aix-marseille.fr/website/enseignements/chimie/chi04.pdf>

<http://sciences.arago.free.fr/pla/seconde/chimie/TP/TP5%20comment%20synth%E9tiser%20l'ar%F4me%20de%20lavande.pdf>

http://www.physagreg.fr/Cours2nd/Chimie/Theme1/TP/Chimie-TP3-synthese_acetate_de_linalyle-prof.pdf

Plan :

I – Du macroscopique au microscopique pour comprendre les réactions chimiques

- 1) Groupes caractéristiques (Rappel)
- 2) Polarisation des liaisons
- 3) Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons
- 4) Mécanisme réactionnel : mouvement de doublet d'électrons

II – Les principales catégories de réaction en chimie organique

- 1) Substitution
- 2) Élimination
- 3) Addition

III – Étude d'une synthèse organique : Estérification de Linalol

NOTES

Intro :

La chimie organique est l'étude des molécules organiques et de leurs transformations au cours des réactions chimiques. Cette étude peut-être menée à l'échelle macroscopique, en observant les réactifs et les produits d'une réaction ; une compréhension plus approfondie des transformations peut-être obtenue en étudiant le déroulement microscopique.

Mise en contexte : Pour obtenir de nombreuses molécules qui nous sont utiles au quotidien : médicament, carburant... l'industrie chimique doit modifier la structure des molécules dont elle dispose en utilisant différents procédés permettant d'apporter des changements au niveau de la chaîne carbonée et au niveau des groupes caractéristiques. Pour améliorer les procédés de synthèse, l'aspect microscopique est essentiel pour comprendre le mécanisme réactionnel.

I. Du Macro au micro pour comprendre les réactions chimiques

1) Rappels : Groupe caractéristique

MACROSCOPIQUE

Les propriétés des composés organiques (réactivité, solubilité...) sont dues entre autres à la présence de groupes d'atomes particuliers, appelés groupes caractéristiques. Leur identification permet de classer les molécules en familles chimiques aux propriétés similaires.

Une molécule organique est composée :

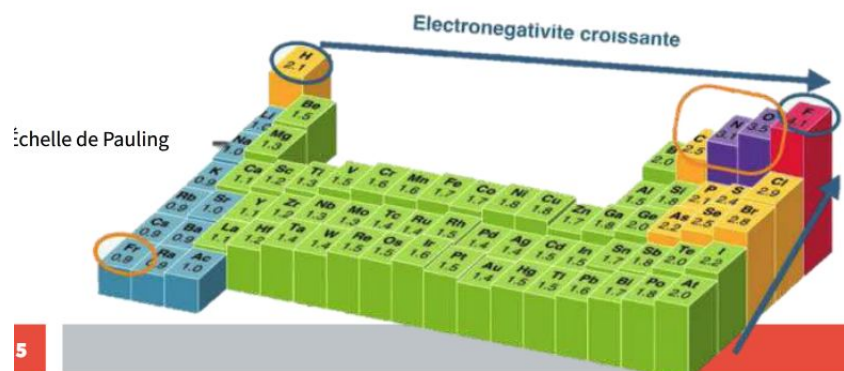
- d'un squelette carboné
- groupe caractéristique

Fonction	Formule topologique	Nomenclature
Acide carboxylique		Acide propanoïque
Ester		Propanoate de méthyle
Amide		a. Éthanamide b. N-méthyl, N-éthyléthanamide
Aldéhyde		Propanal
Cétone		a. Butan-2-one (le groupe C=O est prioritaire ou seul) b. Acide 3-oxobutanoïque ou Acide 3-cétobutanoïque (le groupe C=O est secondaire)
Alcool		a. Propan-1-ol (le groupe —OH est prioritaire) b. Acide 2-hydroxypropanoïque (le groupe —OH est secondaire)
Amine		a. Éthanamine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) a'. N-méthyléthanamine (le groupe —NH ₂ est prioritaire) b. Acide 2-aminopropanoïque (le groupe —NH ₂ est secondaire)

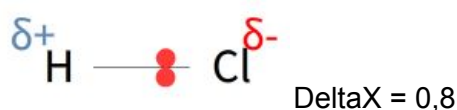
→ réactivité des molécules dû au groupes caractéristique

2) Polarisation des liaisons

Liaison covalente est une mise en commun de 2 électrons de valence entre 2 atomes
 Électronégativité : traduit l'aptitude d'un atome A à attirer à lui le doublet d'électrons qui l'associe à un autre atome B dans une liaison covalente.



Comment cela influe sur la polarisation des liaisons ?



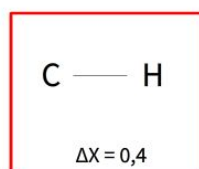
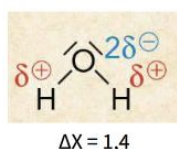
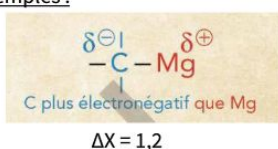
→ excès d'électrons : charge partielle négative δ^-

→ défaut d'électrons : charge partielle positive δ^+

La liaison est dite polarisée.

On dit que la liaison est polarisée si $\Delta X > 0,4$

Exemples :



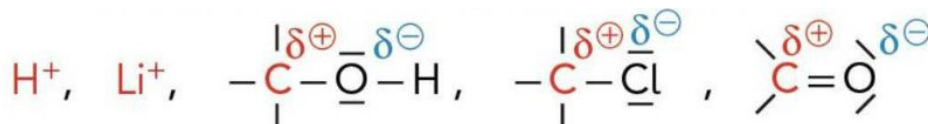
Non polarisée

→ Plus la différence d'électronégativité est grande (donc plus la liaison est polarisée) plus le groupe d'atomes sera réactif.

Donc il est plus facile d'éliminer un groupe hydroxyle d'un groupe méthyle, car la liaison C-OH ($\Delta X > 0,4$) est plus fortement polarisée que la liaison C-CH₃ ($\Delta X = 0$).

3) Sites donneurs et accepteurs de doublet 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 ou une charge positive entière.



Un **site donneur de doublet d'électrons** est un atome présentant un excès d'électrons, c'est à dire, une charge partielle négative ou une charge négative entière, mais aussi un atome portant un doublet non liant ou encore une liaison multiple.



Code couleur → bleu site donneur et rouge site accepteur

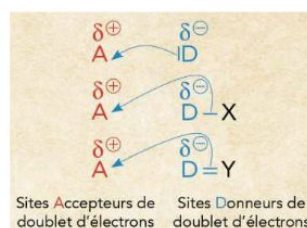
4) Mécanisme réactionnel : mouvement de doublets d'électrons

Comment interagissent les sites donneurs et accepteurs ?

→ Le mécanisme réactionnel décrit les mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques à l'échelle microscopique entre les sites donneurs et les sites accepteurs.

Modélisation :

- La flèche part toujours d'un site donneur vers un site accepteur.
- Pour une rupture d'une liaison, les électrons de la liaison vont vers l'atome le plus électronégatif.
- Une flèche représente le mouvement d'un seul doublet.



II. Les principales catégories de réaction en chimie organique

1) Substitution

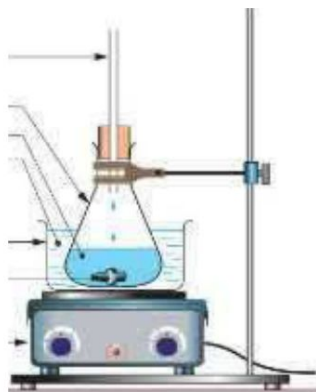
Dans une réaction de substitution, un atome ou un groupe d'atomes (groupes sortant), est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes (groupes entrant).



Synthèse du chlorure de tert-butyle

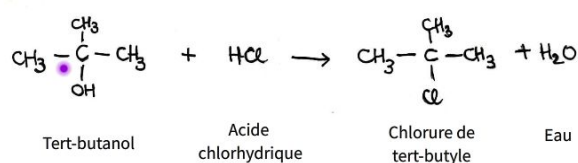
Tert-butanol + HCl

-Réaction à froid.

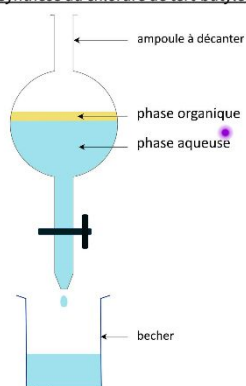


On évite de chauffer car le Tert-butanol à une température d'ébullition très faible

Bilan macroscopique :



Synthèse du chlorure de tert-butyle



-Lavage de la phase organique :

1^{er} lavage à l'eau

2^{ème} lavage avec NaHCO_3

3^{ème} lavage à l'eau (jusqu'à pH neutre)

-Séchage de la phase organique :

Avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4

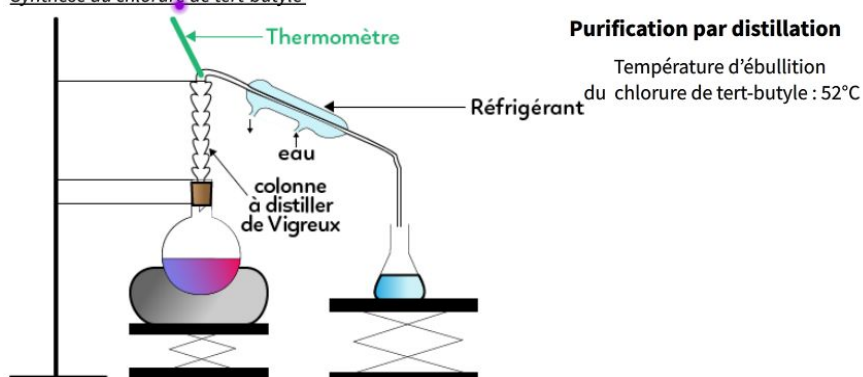
Attention : formation de CO_2 !

1^{er} lavage → Récupérer les impuretés aqueuses

2nd lavage → acide résiduel

3^{ème} lavage → pour arriver à un pH neutre

Synthèse du chlorure de tert-butyle



Caractérisation par l'indice de réfraction

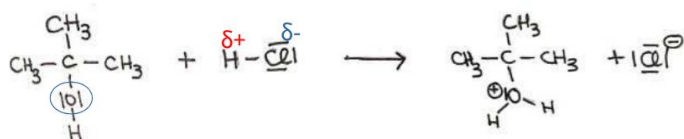
indice de réfraction du tert-butyle = 1,3857

Montrer que l'on est passé d'un alcool à un alcène

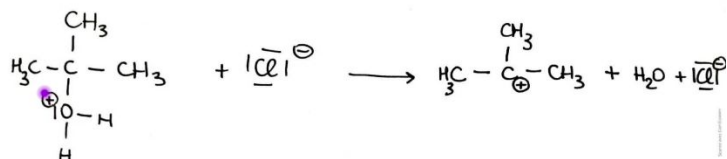
Calcul rendement

Mécanisme réactionnel :

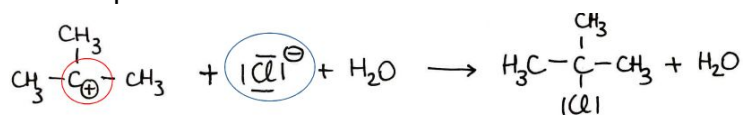
1ère étape :



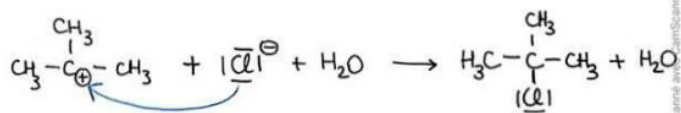
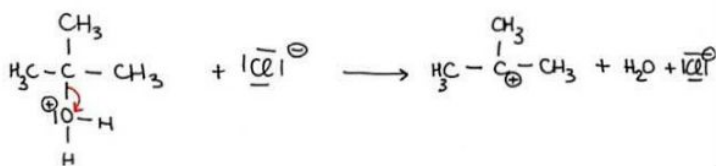
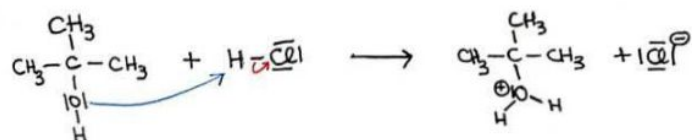
2ème étape :



3ème étape :



Mécanisme complet :

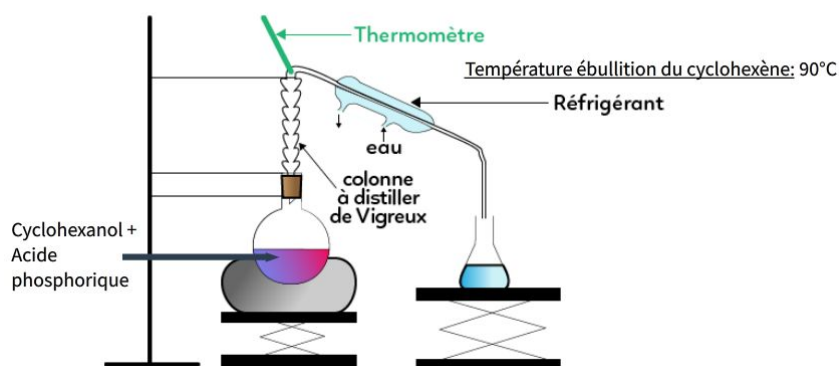


2) Elimination

Dans une réaction d'élimination, des atomes ou des groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents, sont éliminés pour former une liaison multiples. Il n'y a pas d'arrivée d'atomes ou de groupes d'atomes.



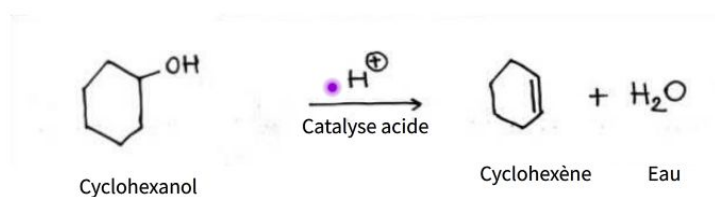
Synthèse du cyclohexène



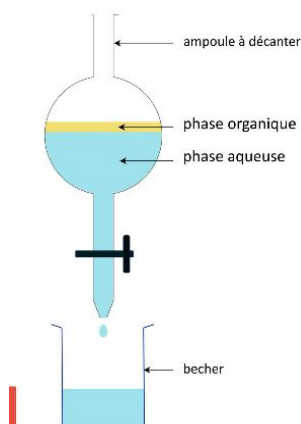
Acide phosphorique est un catalyseur.

On évite de monter trop haut en température pour ne pas avoir de solvant.

Bilan macroscopique :



Synthèse du cyclohexène



-Lavage de la phase organique :

Relargage par NaCl

Lavage à l'eau (jusqu'à pH neutre)

-Séchage de la phase organique :

Avec du sulfate de sodium anhydre NaSO₄

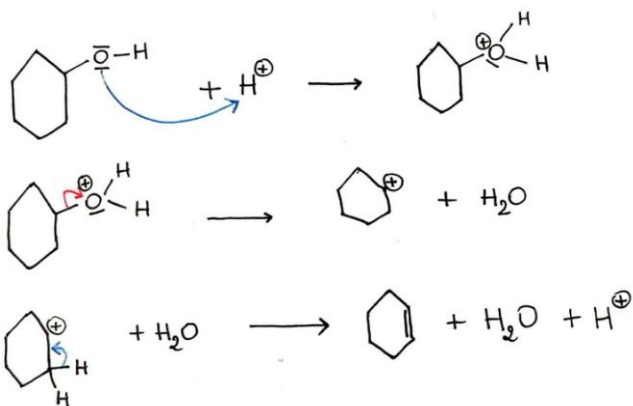
Caractérisation :

cyclohexène + eau de brome

<https://www.youtube.com/watch?v=zd0Y71ISCZk>

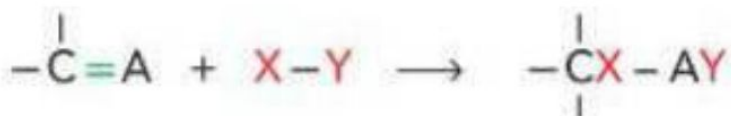
→ on observe la décoloration de la solution → présente d'un alcène

Mécanisme réactionnel

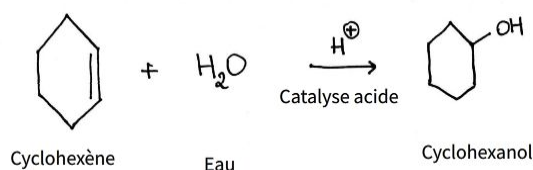


3) Addition

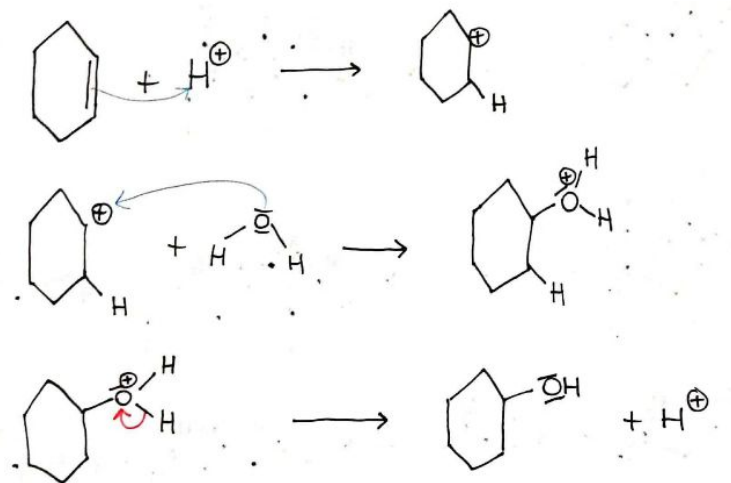
Dans une réaction d'addition, des atomes ou des groupes d'atomes, sont ajoutés de part et d'autre d'une liaison multiple (double ou triple) sans départ d'autre groupes d'atomes. (Réaction inverse à l'élimination).



Bilan macroscopique :



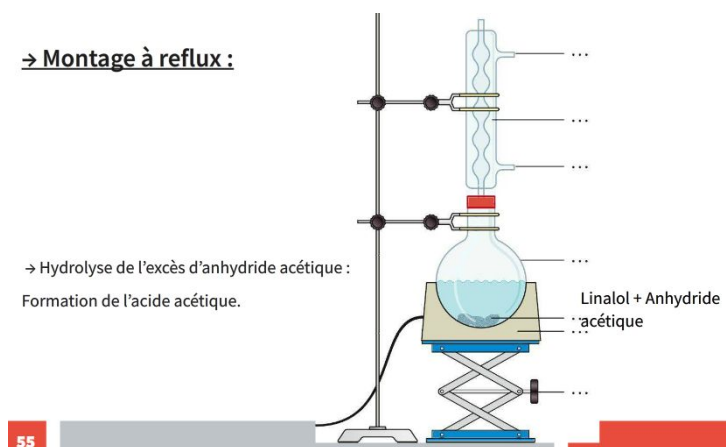
Mécanisme réactionnel :



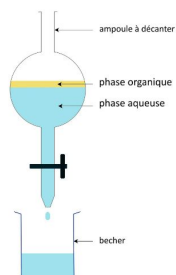
III. Etude d'une synthèse organique : Estérification de Linalol

→ **Montage à reflux :**

→ Hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique :
Formation de l'acide acétique.



Lavage et séchage :



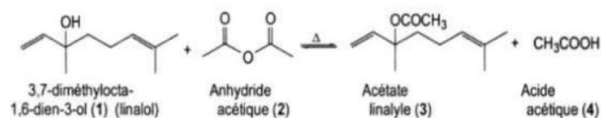
Mécanisme réactionnel :

→ réaction addition 1er étape

→ Elimination 2nd étape

→ A/B 3ème étape

Bilan macroscopique :



On a l'impression qu'il s'agit d'une réaction de substitution or ce n'est pas le cas.

Conclusion

Macro → vu d'ensemble

Micro → apporte des informations supplémentaires

Remarques/Questions :

II.1 Décantation

→ CO₂

→ Lavage

- Que signifie pH neutre ?

On cherche à éliminer les espèces acides.

pH de l'eau minérale = 6-7

pH de l'eau distillé est 5

- Pourquoi le pH de l'eau distillé est de 5 ?

CO₂ se dissout dans l'eau

1% dans l'atmosphère sous forme gazeux

Quand il se dissout dans l'eau le dioxyde de carbone est instable et forme de l'acide carbonique.

II.1 Distillation

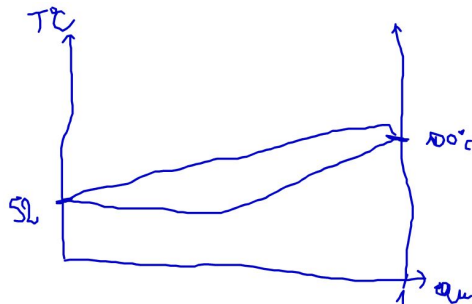
→ Ne pas monter trop haut en température

- Comment c'est possible d'avoir une température supérieure à 52°C dans la colonne ?
Pourquoi faire attention à ne pas monter en température ?

Diagramme binaire :

Eau - Chlorure de tert-butyle

Mélange idéal → pas d'azéotrope



Mélange riche en eau → quand on chauffe le mélange que se passe-t-il ?

On monte à la verticale et on arrive à la courbe d'ébullition → gaz enrichie en chlorure de tertibutyle.

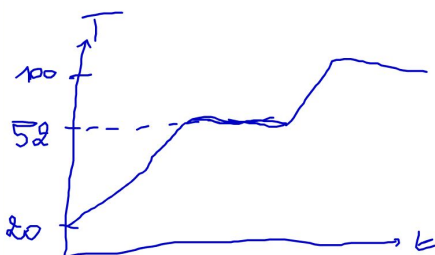
Dans la colonne on a un gradient de température et le point d'ébullition le plus bas est en haut de la colonne → escalier vers le chlorure de tertibutyle

Gradient de matière → plus on monte plus on enrichit le gaz en Cl-tertibutyle

- Si on fait un suivi de la température au cours du temps qu'observe-t-on en haut de la colonne ?

On observe un courbe qui croît linéairement de la température ambiante jusqu'à un palier → 52°C (rampe est quasi verticale, presque instantanée).

Quand il n'y a plus de tertibutyle → le courbe croît de nouveau linéairement jusqu'à un nouveau palier celui qui correspond à l'ébullition de l'eau.



Quand on voit que cela recommence à monter on change de récipient, et au prochain palier s'il y a un autre constituant on en prend un nouveau;

- Que connaissez vous comme autre technique de purification ?

Distillation

Recristallisation

Filtration (technique sommaire)

Décantation (technique sommaire)

Macération

CCM (analytique) et la chromatographie sur colonne (comparative)

Indice de réfraction → permet aussi de savoir si c'est pur car l'indice ne sera pas le bon s'il y a des impuretés.

- D'autre technique de caractérisation ?

CCM

...

- Est bien CCM avec Chlorure de tertibutyle ?

Non car très basse ébullition et on doit faire évaporer le solvant

- Technique de chromatographie ?

chromatographie en phase gazeuse

→ ici elle serait très approprié

mais nécessite un échantillon pur (base de donnée pour comparer)

- Méthode d'analyse où on a pas besoin d'échantillon témoin ?

IR

RMN

- Spectre IR du tert-butanol ?

Nombre d'onde correspondant à la liaison OH → 3000 cm^{-1} .

C-C ne se voit pas bien

C-H → Vers 2800 cm^{-1} .

C-Cl va apparaître et C-OH va disparaître

- Combien va t-on voir de signaux en RMN s'il y a un mélange de Tert-butanol et tert-butyle ?

Trois

- Différences entre ces signaux ?

surface du signal du OH est plus petit que celui du Cl, le rapport de surface entre les deux est de 1/9

- Cyclohexène caractérisé avec l'eau de brome : Bilan macro de cette réaction et type ?

Bilan de la réaction de façon générale :



réaction d'addition



Formation d'un ion ponté :

Attaque du Br^- soit d'un côté, soit de l'autre \rightarrow conséquence stéréochimique

- Dans le cas du cyclohexène, les bromes sont en cis ou en trans ?

Deux choix possible pour les bromes :

Même côté du cycle \rightarrow cis ; de par et d'autre \rightarrow trans

- La réaction est elle stéréosélective et lequel est majoritaire ?

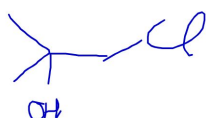
Elle l'est et le trans est majoritaire.

- Acide hypochloreux réagit avec les alcènes suivant une réaction d'addition, prédire si la réaction a une sélectivité et le produit majoritaire obtenu ?



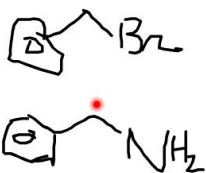
$X(\text{Cl}) < X(\text{O})$ donc HO^- et Cl^+ .

Alcène va attaquer le Cl^+ et va former le cation le plus stable qui va être attaqué par HO^- ensuite \rightarrow forme :



Nom de la personne : machovnichov

- Substitution nucléophile sur la benzy... mais pas sur la benzylamine alors que l'azote est plus électronégatif que le brome ?



Pas de substitution nucléophile sur les amines pourquoi ?

Base utilisé \rightarrow HO^- .

car NH_2^- est moins bon partant que Br^- .

Groupe partant dans la chimie des alcools \rightarrow H_2O est un meilleur que HO^- .

- II.1 est-ce que l'on écrit le HCl dissocié ?

Acide chlorhydrique \rightarrow solution aqueuse \rightarrow H^+ et Cl^- . (Acide fort, n'existe pas sous forme H-Cl).

H-Cl c'est sous forme gazeux.

Or en solution non aqueuse, exemple dans le diéthyléther, HCl et l'autre réaction sont soluble, il existe sous la forme H-Cl.

La forme dissociée ou non dépend du solvant, si l'espèce existe ou non dedans.

Réactivité de H^+ s'explique pas la lacune électronique \rightarrow cherche à respecter la règle du duet donc va vouloir se lier.

Lacune électronique \rightarrow en parler un peu avec acide de lewis et règle de stabilité (octet) mais pas pour le premier cours

Attention : microscopique avec les élèves, car les molécules ne se voient pas au microscope !

Liaison chimique 'un point de vue quantique \rightarrow rationalise les mécanismes.

Moment dipolaire \rightarrow réalité expérimentale \rightarrow l'ajouter si on considère que les élèves l'ont déjà vu.

ne pas oublier les codes couleurs.

Bilan de synthèse comme conclusion \rightarrow Alcool avec leurs différentes réactivités.

Uniquement chlorure de tert-butyle

caractérisation du cyclohexène par le brome

pas le temps pour la synthèse cyclohexène \rightarrow modifier

déshydratation d'un alcool dans un four ou par de l'alumine

estérification \rightarrow linalol peut être remplacé par la synthèse de l'aspirine car utilise de l'alcool.

Attention pas assez de temps !

prioritaire \rightarrow chlorure de tert-butyle

Les milieux super acide.

Cinétique chimique