

LC 10 Du macroscopique aux microscopique dans les synthèses organiques

Naïmo Davier

Agrégation 2019

Contents

0.1	Introduction	2
1	Aspect macroscopique	2
1.1	Rappels	2
1.2	Catégories de réaction	2
1.2.1	Substitution	2
1.2.2	Addition	2
1.2.3	Élimination	3
2	Aspect microscopique	3
2.1	Polarisation	3
2.2	Site donneur ou récepteur	3
2.3	Mécanisme de réaction	3
3	Synthèse de l'aspirine	3
4	Conclusion	4
5	Remarques	5

0.1 Introduction

Pré-requis : chaines carbonée, méthodes de représentation des molécules, groupement caractéristique en chimie organique, liaisons polarisées.

On a la nécessité de connaître les réactifs et les mécaniques qui composent les réactions afin de les utiliser et optimiser, notamment dans l'industrie.

1 Aspect macroscopique

1.1 Rappels

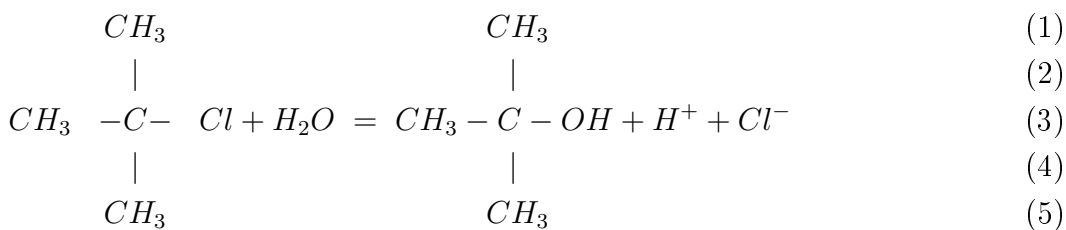
En chimie organiques on traite des molécules ayant des squelettes carbonés, habillés essentiellement d'hydrogène : ces deux éléments sont centraux en chimie organique. Les autres éléments sont appelés hétéroatomes et seulement un petit groupe joue un rôle important : l'oxygène, l'azote, les halogènes, le soufre, le phosphore et quelques éléments métalliques. Les liaisons formées entre un atome de carbone et un hétéroatome ou un groupe sont souvent polarisées, et peuvent ainsi se rompre de manière asymétrique, et plus ou moins spontanément. On va voir que cela mène à différents mécanismes qui gouvernent les différentes réactions en chimie organique.

1.2 Catégories de réaction

B.Fosset *Chimie tout en un PCSI* chapitres 9 et 10.

1.2.1 Substitution

Exemple :

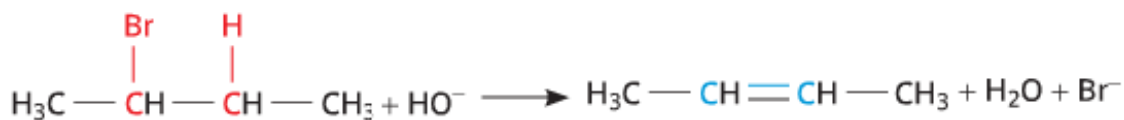


on parle de substitution lorsqu'il y a remplacement d'un atome ou un groupe d'atome, ici le groupe hydroxyde est remplacé par l'atome de Chlore.

1.2.2 Addition

On parle d'addition lorsque un carbone insaturé voit sa double liaison se rompre pour accueillir un nouveau groupe (nucléophile), comme par exemple





1.2.3 Élimination

On parle d'élimination lorsque deux groupes portés par des carbones voisins sont retirés d'une molécule sans arrivée d'autres groupes d'atomes. Il se forme alors une liaison multiple. Voici un exemple

Les réactions élémentaires que l'on vient de voir semblent ad-hoc, on ne comprend pas à première vue comment elles s'articulent exactement... On va maintenant regarder ce qui se passe à l'échelle microscopique et introduire notamment deux notions qui vont nous permettre d'y voir plus clair.

2 Aspect microscopique

2.1 Polarisation

Notion d'électronégativité, il existe des atomes plus électronégatifs que d'autres. On peut en déduire que les liaisons peuvent être polarisées, introduire la notation δ^\pm avec les exemples H_2 , $\text{C} - \text{C}$ pour les liaisons non polarisées et HCl , OH pour les liaisons polarisées.

2.2 Site donner ou récepteur

On parlera de groupe nucléophile pour un groupe qui "aime les noyaux" : c'est à dire qui peut fournir des électrons tel que OH^- par exemple, et de groupe électrophile pour un groupe qui attire les électrons, qui peut accepter des électrons comme un carbone insaturé, un cation ou H_3O^+ par exemple.

2.3 Mécanisme de réaction

On schématise les réactions élémentaires à l'aide de flèche indiquant la dynamique des doublets électroniques. Illustrer avec les 3 réactions choisies pour les présenter les mécanismes réactionnels.

3 Synthèse de l'aspirine

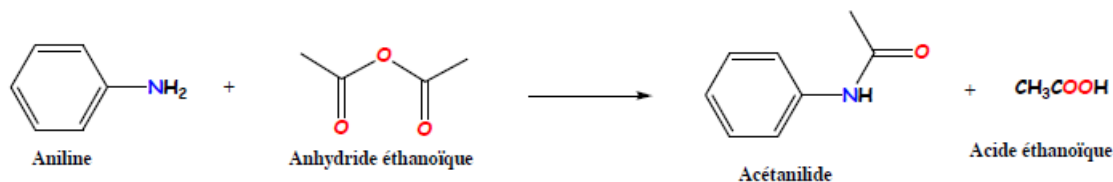
Le maréchal Tome 2 p151

Schéma de la réaction, ne faire que la cristallisation et la caractérisation du produit en direct. Évaluer si le produit obtenu est pur ou si il reste de acide salicylique : test visuel et point de fusion. Calcul du rendement.

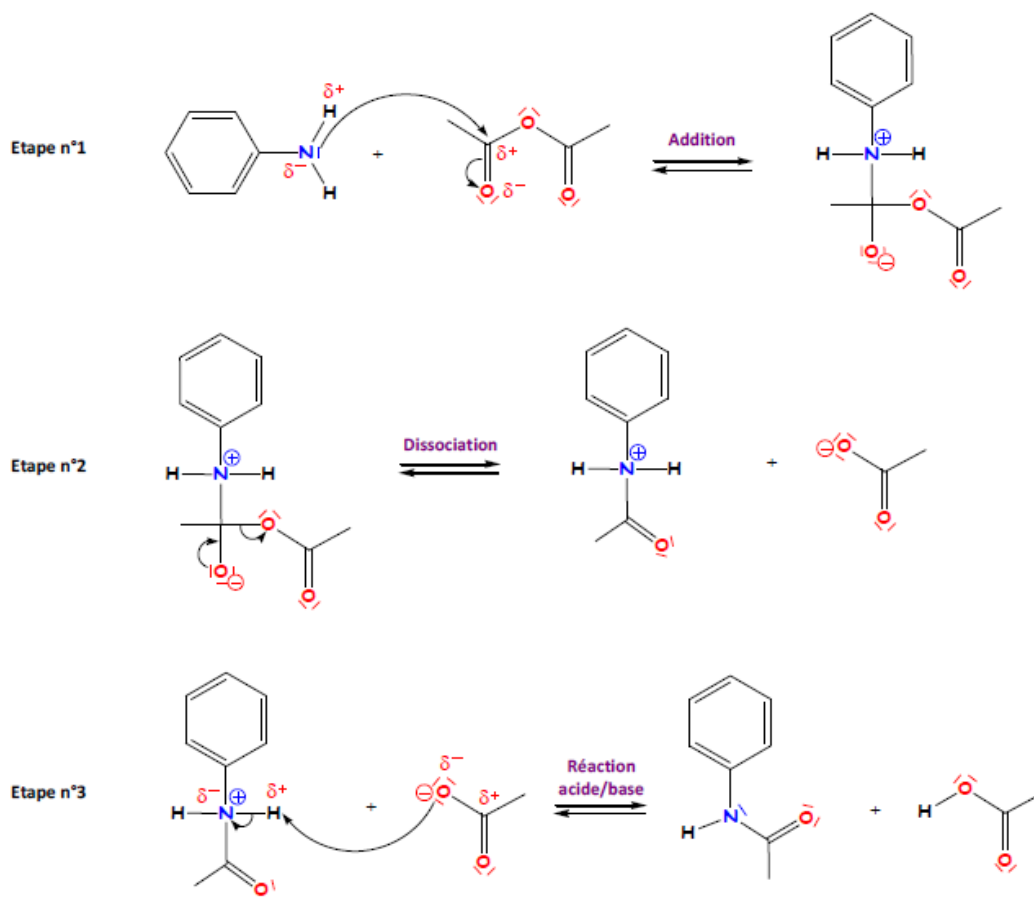
Attention : la solution à cristalliser obtenue en préparation peut prendre en masse au contact de l'air en refroidissant, il ne sera plus possible de la passer au Buchner dans ce cas

Mécanisme réactionnel de la synthèse de l'aspirine très bien présenté dans le poly de Pierre Henry Suet :

Bilan macroscopique



3.0.1 Mécanisme réactionnel



4 Conclusion

On a montré qu'il était possible d'étudier les mécanismes à l'échelle macroscopique comme microscopique. Cela permet notamment de comprendre la cinétique de ces réactions.

Questions

Avant de classer les réactions dans les catégories représentées, quelles sont les deux grandes familles de réactions ?

Modification de la/des fonction(s) ou modification de la chaîne carbonée.

A la quelle de ces deux familles appartient la synthèse de l'aspirine ?

C'est une modification de fonctions.

Pourriez vous définir clairement et simplement une réaction d'addition ?

On diminue le nombre d'insaturations.

De quel type de réaction il s'agit dans le cas de $C_4H_9 - OH + H - Cl = \dots$?

On regarde quels sont les atomes les plus électronégatifs, ce sont O et Cl , O va attirer le proton de l'acide chlorhydrique, on a alors H_2O qui est un bon groupe partant et va ainsi former un carbanion qui sera attaqué par Cl^- . C'est donc un mécanisme SN_1 .

Quel sont les mécanismes en jeu dans la synthèse de l'aspirine ?

Addition suivie d'une élimination.

Comment savoir si un atome est électronégatif ? Quels sont les cas les plus fréquents ?

En haut à droite dans le tableau périodique. O , N , Cl ...

Quels sont les réactifs de Grignard ?

ex : organomagnésiens.

Comment s'appelle un composé accepteur d'électrons ?

Un électrophile.

5 Remarques

L'identification ne fait pas partie de cette leçon, le mettre en prérequis, et bien nommer le groupes tout de même à chaque exemple.

Il faut traiter les modifications de chaîne et modification de fonctions.

Il faut expliquer na notion de flèche, c'est la première fois que l'on voit cette notion. Il faut bien faire chaque étape sans en sauter.

On peut passer plus de temps sur les liaisons polarisées, parler d'hétéro atomes.

Regarder le programme de terminale STL option SPCL.

On ne fait plus de test chimique en général : enlever le test de la fonction phénol pour caractériser l'aspirine.

Le mécanisme est plus simple à décrire si l'on fait la synthèse d'un savon, ou la saponification d'un ester.

Du macroscopique au microscopique dans les synthèses

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Échelle d'électronégativité et polarité des liaisons.</p> <p>Nucléophilie, électrophilie et réactivité.</p> <p>Mécanismes réactionnels :</p> <ul style="list-style-type: none"> - étapes d'un mécanisme ; - intermédiaires réactionnels ; - catalyseurs. 	<ul style="list-style-type: none"> - Écrire les formules de Lewis des entités chimiques en faisant apparaître les charges et les charges partielles. - Prévoir les déplacements électroniques possibles des sites nucléophiles vers les sites électrophiles. - Relier le formalisme des flèches représentant le déplacement de doublets électroniques à la formation ou à la rupture de liaisons dans les étapes d'un mécanisme fourni. - Repérer, dans une étape du mécanisme, les réactifs nucléophile et électrophile à l'aide des déplacements des doublets électroniques. - Reconnaître dans un mécanisme une addition, une substitution, une élimination et une réaction acide-base. - Retrouver l'équation d'une réaction à partir d'un mécanisme la modélisant au niveau microscopique. - Identifier un catalyseur dans un mécanisme fourni. - Montrer qu'un catalyseur renforce le caractère nucléophile ou électrophile d'un site.
Profils réactionnels.	<ul style="list-style-type: none"> - Relier mécanisme et profil réactionnel : nombre d'étapes, intermédiaires réactionnels, étape cinétiquement déterminante, en comparant les énergies d'activation des différentes étapes.

Figure 1: Programme terminale STL option SPCL