

La structure et les propriétés des molécules en synthèse...

Cours

Sommaire

I La structure et les propriétés des molécules organiques

- A Les squelettes carbonés des molécules organiques et leur nomenclature
- B La formule topologique d'une molécule organique
- C Les familles fonctionnelles et leur nomenclature
- D Les isomères de constitution
- E Les polymères

II L'optimisation d'une étape de synthèse

- A L'optimisation de la vitesse de formation d'un produit
- B L'augmentation du rendement d'une synthèse

III Les stratégies de synthèse

- A Les différents types de transformations
 1. Les modifications de chaîne carbonée
 2. Les modifications de groupes caractéristiques
- B Les stratégies de protection/déprotection
- C Les synthèses écoresponsables

I La structure et les propriétés des molécules organiques

Les molécules organiques sont composées d'un squelette carboné et d'un groupe caractéristique qui détermine leur famille fonctionnelle (avec qui elle partage des propriétés chimiques similaires). Les règles de nomenclature lient le nom d'une molécule organique à sa structure. Les isomères de constitution sont des molécules possédant les mêmes atomes mais organisés différemment, ces molécules n'ont pas la même structure. La formule topologique des molécules isomères permet d'avoir un aperçu de leur géométrie. Les polymères sont des espèces chimiques possédant une longue chaîne carbonée.

A Les squelettes carbonés des molécules organiques et leur nomenclature

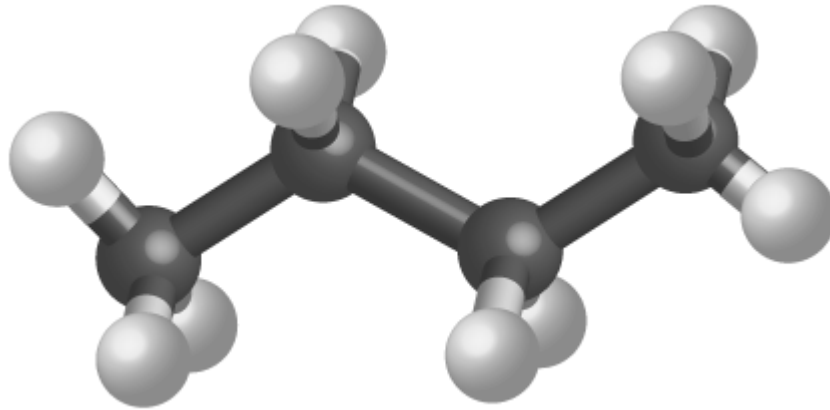
Toutes les molécules organiques sont composées d'atomes de carbone liés entre eux. Cet enchaînement est appelé squelette carboné et il peut être cyclique, insaturé ou non.

Squelette carboné

On appelle **squelette carboné** l'enchaînement d'atomes de carbone liés entre eux que possèdent toutes les molécules organiques.

EXEMPLE

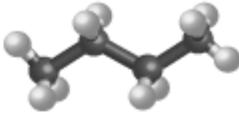
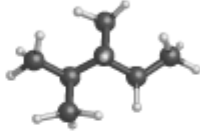
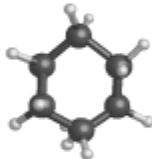
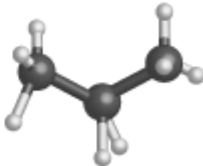
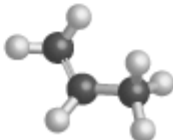
Le squelette carboné de la molécule de butane est composée de 4 atomes de carbone (en gris foncé sur le schéma), comme l'illustre son modèle moléculaire :



Modèle moléculaire de la molécule de butane

PROPRIÉTÉ

Le squelette carboné d'une molécule organique peut être de différentes natures :

Type de squelette carboné	Propriété	Exemple
Linéaire	Enchaînement formant une ligne. Chaque atome de carbone est alors lié au maximum à deux autres atomes de carbone.	 <p>Modèle moléculaire du butane</p>
Ramifié	Enchaînement pour lequel au moins un des atomes de carbone est lié à trois atomes de carbone, ce qui donne une branche dérivée, appelée ramification.	 <p>Modèle moléculaire du 2,3-diméthylpentane</p>
Cyclique	Enchaînement dont une portion se referme sur elle-même.	 <p>Modèle moléculaire du cyclohexane</p>
Saturé	Enchaînement d'atomes de carbone liés uniquement par des liaisons covalentes simples.	 <p>Modèle moléculaire du propane</p>
Insaturé	Enchaînement dans lequel une des liaisons entre les atomes de carbone est une liaison covalente double.	 <p>Modèle moléculaire du propène</p>



Les squelettes carbonés

PROPRIÉTÉ

Une molécule composée **uniquement d'un squelette carboné**, sans groupe fonctionnel, appartient à la famille des alcanes. Le nom d'un alcane s'obtient en accolant :

- un préfixe, lié au nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale.
- un suffixe, indiquant la famille: -ane.

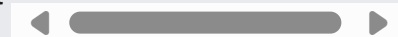
Nombre de carbones formant
la chaîne principale

Préfixe

1	méth-
2	éth-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	hex-
7	hept-
8	oct-
9	non-
10	déc-

EXEMPLE

On considère la molécule dont la formule semi-développée s'écrit $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.



Sa chaîne principale est composée de 4 atomes de carbone donc son préfixe est but- et elle n'a pas de groupe fonctionnel donc son suffixe est -ane.

C'est une molécule de butane.

PROPRIÉTÉ

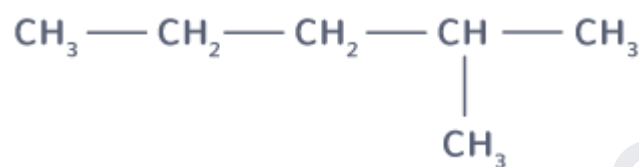
Le nom d'un alcane portant des ramifications s'obtient en indiquant, dans l'ordre :

- les **noms des ramifications**, placés dans l'ordre alphabétique et précédés d'un indice donnant le numéro de l'atome de carbone porteur de la ramification en question (qui doit être le plus petit possible) ;
- le **nom de la chaîne principale**.

Le nom d'une molécule ne peut contenir d'espaces, donc les chiffres et les noms sont séparés par des tirets.

EXEMPLE

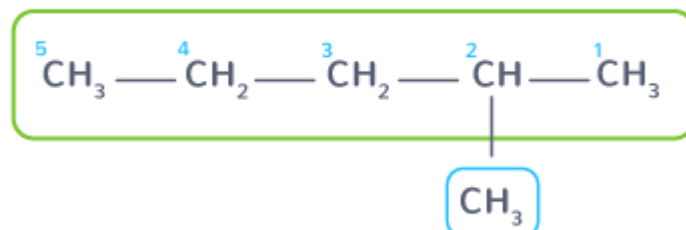
On considère la molécule dont la formule semi-développée s'écrit :



Son nom est 2-méthylpentane car :

- sa chaîne principale, composée de 5 atomes de carbone, est associée au nom « pentane » ;
- sa ramification, correspondant à un groupe méthyle, est liée au deuxième carbone de la chaîne principale.

Chaîne à 5 atomes de carbone = pentane



Ramification méthyle

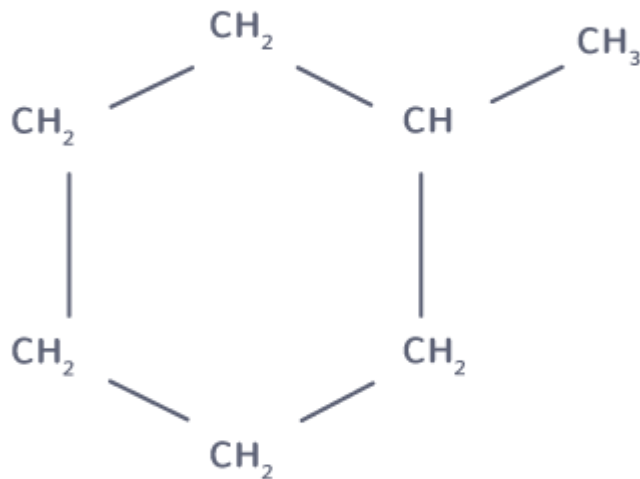


REMARQUE

Si une molécule est cyclique, on ajoute le préfixe « cyclo- » devant le nom de sa chaîne principale. Si la molécule possède des ramifications, le préfixe est ajouté après les noms des ramifications et avant le nom de la chaîne principale.

EXEMPLE

Le méthylcyclohexane est une molécule cyclique :



On n'indique pas le chiffre lorsque la ramification est sur le premier carbone du squelette carboné.

REMARQUE

EXEMPLE

On écrit méthylcyclohexane à la place de 1-méthylcyclohexane.

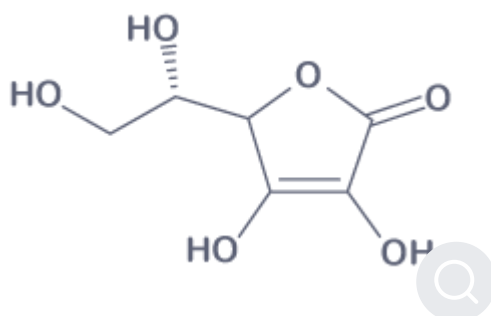
B La formule topologique d'une molécule organique

La formule topologique d'une molécule organique permet de simplifier sa représentation. Cette formule topologique donne aussi un aperçu de la géométrie de la molécule, car elle respecte les angles entre les liaisons.

DÉFINITION

Formule topologique

La **formule topologique** d'une molécule est une représentation dans laquelle les atomes de carbone et d'hydrogène du squelette carboné ne sont pas représentés.



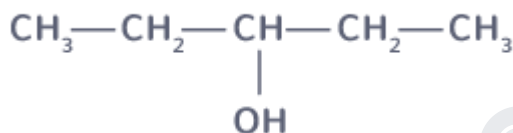
Formule topologique de la vitamine C

Pour représenter la formule topologique d'une espèce chimique, on vérifie que :

- les liaisons entre deux atomes de carbone sont représentées par des segments ;
- les doubles liaisons sont représentées par des segments doubles ;
- seuls les atomes d'hydrogène portés par d'autres atomes que les atomes de carbone sont représentés ;
- les 4 liaisons autour d'un atome de carbone s'inscrivent dans un tétraèdre. Pour donner une indication sur la géométrie des molécules.

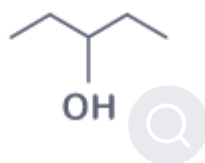
EXEMPLE

La formule semi-développée du pentan-3-ol est :



Formule semi-développée du pentan-3-ol

Ce qui donne la formule topologique suivante :



Formule topologique du pentan-3-ol



REMARQUE

Dans une formule topologique, les atomes de carbone portent autant d'hydrogènes que nécessaire pour établir au total 4 liaisons covalentes.



REMARQUE

Les formules topologiques sont souvent représentés en ligne brisée (ou en « zig-zag »).

C Les familles fonctionnelles et leur nomenclature

Le groupe caractéristique que possède une molécule organique définit sa famille fonctionnelle et ses propriétés chimiques. Les règles de nomenclature permettent de déterminer de manière systématique le nom d'une molécule organique à partir de sa structure.

Lorsqu'une molécule possède un groupe caractéristique, elle appartient à une famille fonctionnelle. Son nom est alors formé :

- du nom de son squelette carboné ;
- d'un suffixe lié à sa famille fonctionnelle, précédé éventuellement d'un indice indiquant l'atome de carbone portant le groupe caractéristique.

Nom de la famille fonctionnelle	Formule de groupe caractéristique	Nomenclature	Exemple
Alcool	$\text{R}-\text{O}-\text{H}$	(Nom de la chaîne R) -indice- ol	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 4- méthyl pentan- 2-ol
Aldéhyde	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	(Nom de la chaîne R) - al	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$ Éthan al
Cétone	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$	(Nom de la chaîne R) -indice- one	$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$ 3- méthyl butan- 2-one
Acide carboxylique	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$	acide (Nom de la chaîne R) - oïque	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ Acide 3- méthyl butano ïque
Halogénoalcane	$\text{R}-\text{X}$ X étant un halogène (F, Cl, Br, I, ...)	indice- halogéno (Nom de la chaîne R)	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 2- chloro propane
Amines	$\text{R}-\text{NH}_2$	(Nom de la chaîne R) -indice- amine	$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ butan- 2-amine
Amides	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	(Nom de la chaîne R) - amide	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$ 2- méthyl butan amide
Esters	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$	(Nom de la chaîne R- C) - oate de (nom de la chaîne R')	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{C}}}$



Les indices donnant les positions des atomes de carbone fonctionnels ne sont pas indiqués quand ils sont évidents.

REMARQUE

EXEMPLE

Il est inutile de préciser les indices de position du groupe caractéristique pour les molécules faisant partie des familles des aldéhydes, des acides carboxyliques et des amides car l'atome de carbone qui porte ces groupes est obligatoirement le numéro 1.

D Les isomères de constitution

Les isomères de constitution sont des molécules constituées des mêmes atomes mais avec un arrangement différent. Leurs propriétés chimiques sont donc différentes.

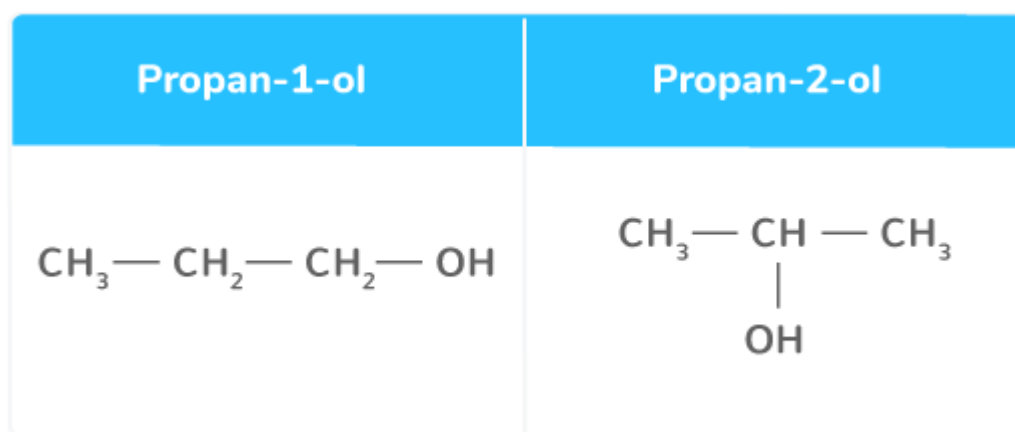
DÉFINITION

Isomères de constitution

Deux molécules sont **isomères de constitution** si elles possèdent la même formule brute mais un arrangement d'atomes différents. Ces molécules isomères n'auront pas les mêmes propriétés physico-chimiques.

EXEMPLE

Le propan-1-ol et le propan-2-ol sont des isomères de constitution :



Deux isomères de constitution

E Les polymères

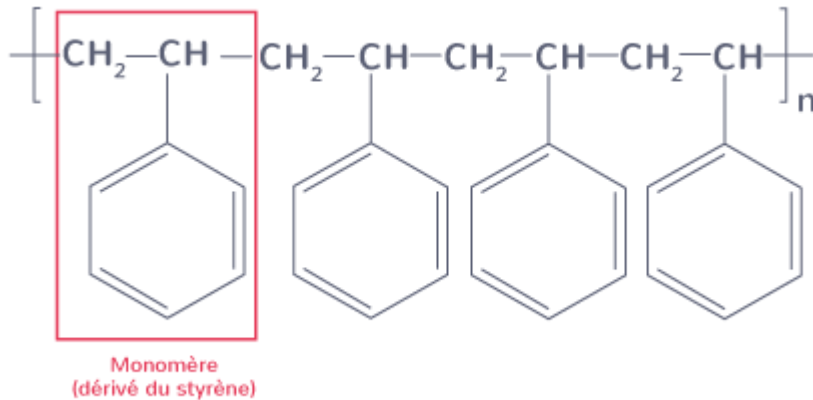
Les polymères sont de grandes molécules composées d'un motif moléculaire qui se répète un grand nombre de fois. Les polymères sont obtenus par des réactions de polyaddition.

Polymère

Un **polymère** est une grande molécule composée d'un motif, appelé « monomère », qui se répète un grand nombre de fois.

EXEMPLE

Le polystyrène est un polymère, composé de n motifs dérivés de la molécule de styrène.



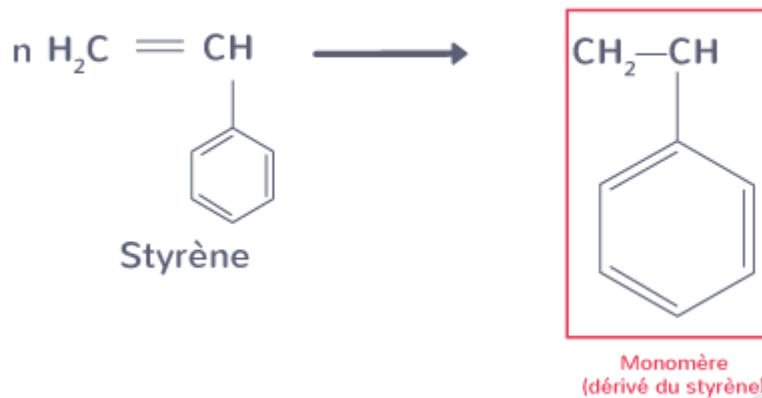
Molécule de polystyrène

PROPRIÉTÉ

Un polymère est obtenu par une réaction de polyaddition, au cours de laquelle les monomères se lient les uns aux autres.

EXEMPLE

Le polystyrène est obtenu par l'addition de n molécules de styrène :



Synthèse du polystyrène

II L'optimisation d'une étape de synthèse

Il est possible d'optimiser la vitesse d'une synthèse organique en modifiant un ou plusieurs facteurs cinétiques. Le rendement d'une synthèse peut être optimisé en introduisant un réactif en excès ou en éliminant un produit du milieu réactionnel au fur et à mesure qu'il se forme.

A L'optimisation de la vitesse de formation d'un produit

Il est possible d'optimiser la vitesse d'une synthèse organique, en modifiant un ou plusieurs facteurs cinétiques (concentration des réactifs, température, emploi d'un catalyseur).

PROPRIÉTÉ

Pour **augmenter la vitesse** d'une synthèse organique, on modifie l'un des facteurs cinétiques. Ainsi, on peut :

- augmenter la concentration initiale des réactifs ;
- augmenter la température ;
- ajouter un catalyseur.

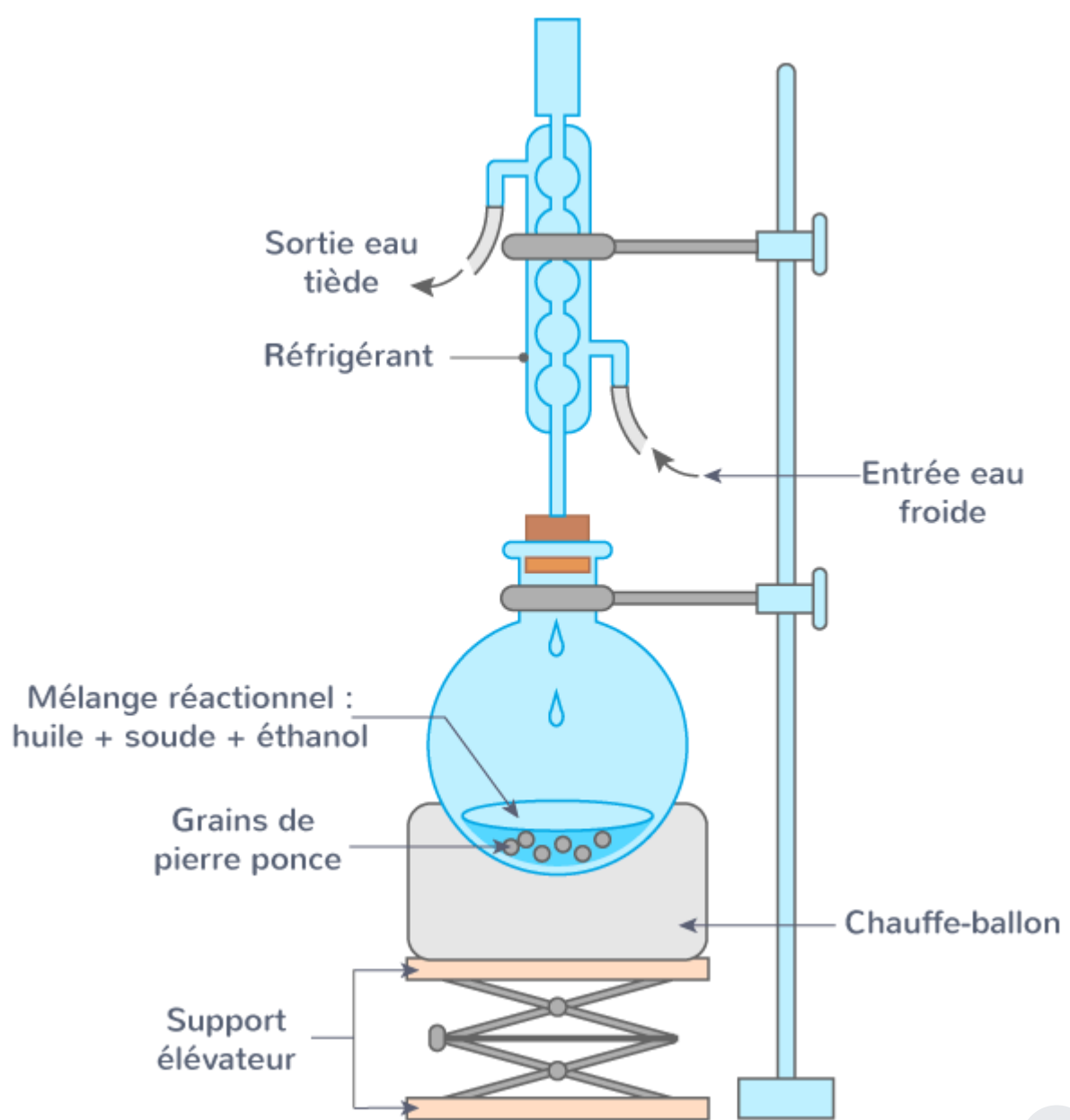
EXEMPLE

Généralement, on réalise les synthèses organiques en utilisant un montage de chauffage à reflux. Ce montage permet d'augmenter la température du mélange réactionnel, donc d'augmenter la vitesse de la réaction.

DÉFINITION

Chauffage à reflux

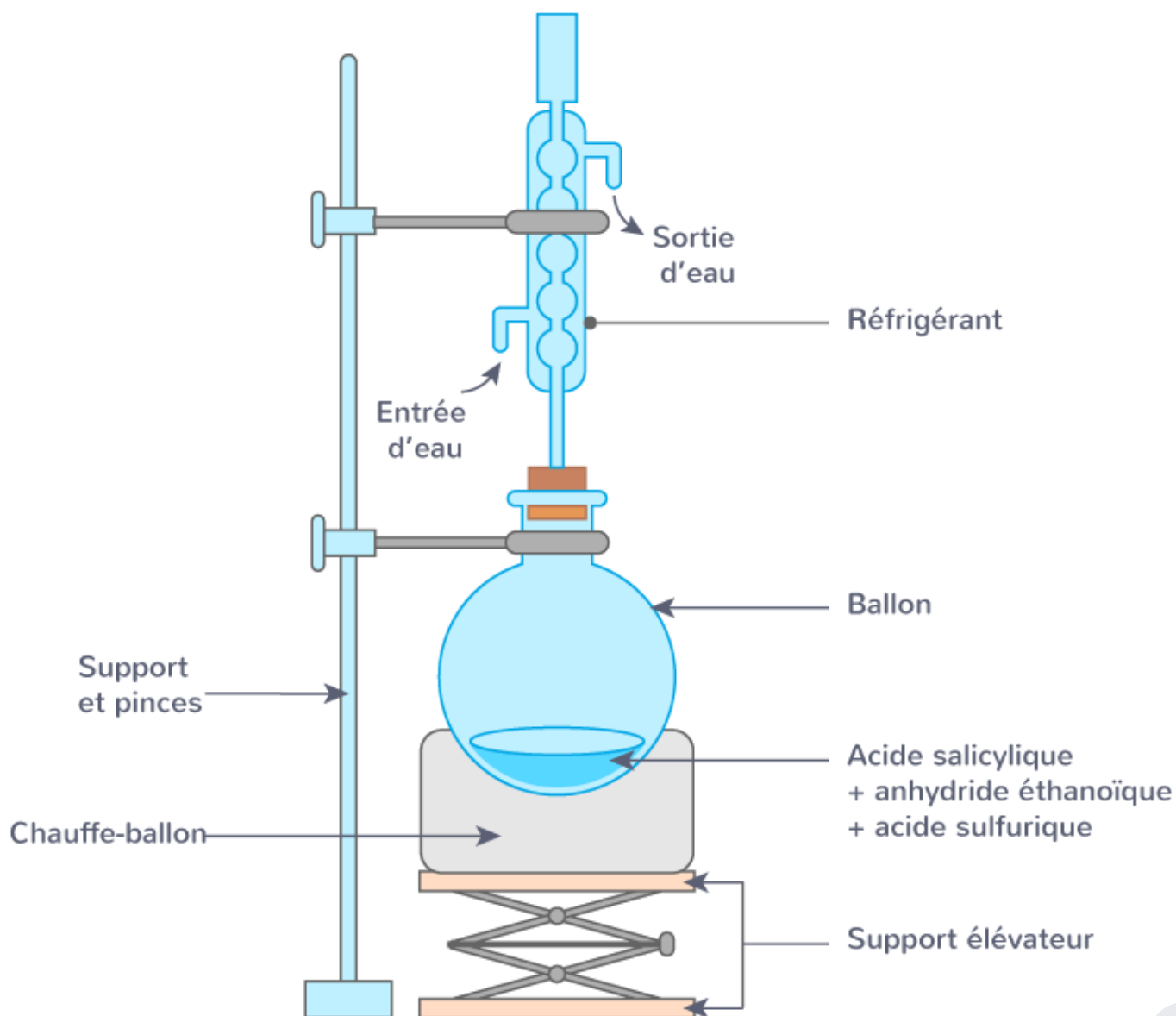
Le chauffage à reflux est un montage dans lequel le mélange réactionnel est contenu dans un ballon à la sortie duquel est fixé un réfrigérant. Lorsque le mélange est chauffé, les vapeurs qui se forment se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le milieu réactionnel. Le chauffage à reflux permet de chauffer sans perte de matière.



Montage de chauffage à reflux

EXEMPLE

Lors de la synthèse de l'aspirine, on utilise un montage de chauffage à reflux :



B L'augmentation du rendement d'une synthèse

Il est possible d'optimiser le rendement d'une synthèse organique en introduisant un réactif en excès ou en éliminant un produit du milieu réactionnel au fur et à mesure qu'il se forme.

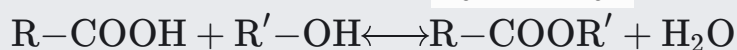
PROPRIÉTÉ

Pour **augmenter le rendement** d'une synthèse organique, il faut favoriser la formation des produits. Ainsi, on peut :

- **introduire** l'un des réactifs en excès ;
- **éliminer** un produit du milieu réactionnel pendant la synthèse.

EXEMPLE

Lors de la synthèse d'un ester $\text{R}-\text{COOR}'$, de l'eau est formée :



En éliminant la vapeur d'eau du mélange réactionnel, on diminue le quotient de réaction Q_r (proportionnel à la concentration en H_2O). Ce phénomène éloigne Q_r de la constante d'équilibre K .

. La réaction souhaitée est dans le sens direct donc $Q_r < K$. La réaction continue donc de se dérouler pour que le quotient de réaction Q_r atteigne la valeur de la constante d'équilibre K .

Donc, la réaction forme davantage d'ester et son rendement est optimisé.

III Les stratégies de synthèse

Les stratégies de synthèse permettent de former une espèce chimique. Elles sont élaborées à partir de différents types de transformations chimiques. Ces stratégies consistent à préparer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce chimique à partir d'une liste de réactions connues. On privilégie des synthèses dont l'impact environnemental est faible.

A Les différents types de transformations


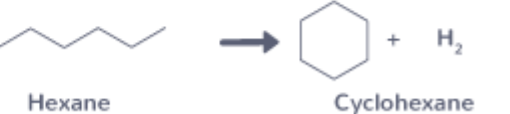
Les stratégies de synthèse consistent à préparer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une liste de réactions connues. Pour une synthèse, des modifications de chaîne carbonée ou de groupes caractéristiques sont utilisées.

1. Les modifications de chaîne carbonée

La synthèse peut conduire à modifier la chaîne carbonée de la molécule de différentes façons : par craquage thermique ou par reformage. Le reformage peut provoquer la formation de ramifications ou de cycles.

PROPRIÉTÉ

Le **craquage** et le **reformage** sont des techniques qui permettent de modifier la chaîne carbonée d'une molécule organique :

Type de réaction chimique	Modification de la chaîne carbonée	Exemple
Craquage thermique	Réduction de la chaîne en deux parties.	 Hexane → But-1-ène + Éthane
Reformage par déshydrogénation	Création d'un cycle ou d'une ramification.	 Hexane → Cyclohexane + H ₂

Les modifications de chaîne carbonée

2. Les modifications de groupes caractéristiques

La synthèse peut conduire à modifier le groupe caractéristique de la molécule. Ces modifications peuvent être des réactions d'oxydo-réduction, acido-basiques, de substitution, d'addition ou d'élimination.

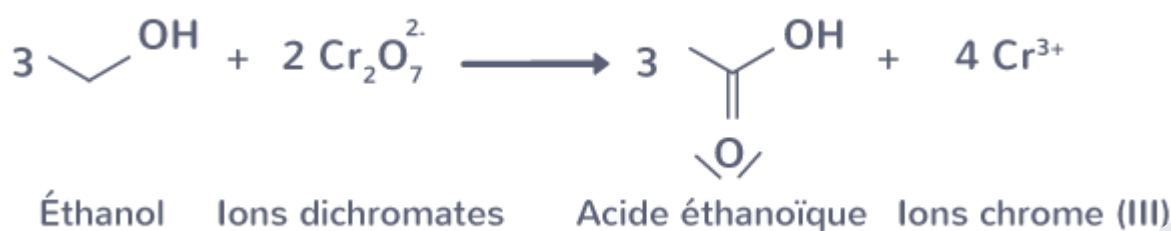
PROPRIÉTÉ

Certaines molécules organiques peuvent être modifiées par une réaction **d'oxydoréduction**. C'est notamment le cas des alcools qui sont des réducteurs. Lorsqu'ils sont oxydés, leur groupe caractéristique, le groupe hydroxyle $\text{C}-\text{OH}$, est alors transformé :

- en groupe **carbonyle** $\text{C}=\text{O}$, caractéristique des aldéhydes et des cétones si l'oxydation a lieu avec un défaut d'oxydant ;
- en groupe **carboxyle** $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$, caractéristique des acides carboxyles si l'oxydation a lieu avec un excès d'oxydant et si l'alcool le permet.

EXEMPLE

Avec un excès d'ions dichromate qui sont des oxydants, l'éthanol peut être oxydé en acide éthanoïque, c'est en groupe carboxyle que son groupe hydroxyle originel est transformé :



Oxydation de l'éthanol

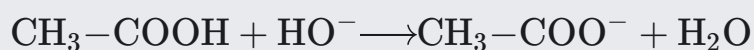
PROPRIÉTÉ

Certaines molécules organiques peuvent être modifiées par une réaction **acidobasique**. C'est notamment le cas des acides carboxyliques $\text{R}-\text{COOH}$ qui peuvent se transformer en ions carboxylate $\text{R}-\text{COO}^-$ par l'action d'une base.

EXEMPLE


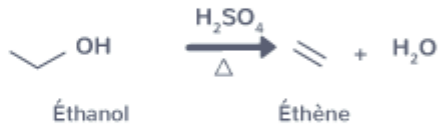

L'action d'une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) sur l'acide éthanoïque

CH_3-COOH produit sa base conjuguée, l'ion éthanoate CH_3-COO^- :



PROPRIÉTÉ

Certaines réactions en chimie organique peuvent être classées en trois catégories en fonction de la nature des réactifs et des produits :

Type de réaction	Modification	Exemple
Addition	Un groupe d'atomes est ajouté à la molécule, en transformant une liaison double en une liaison simple.	 <p>But-2-ène + HCl \longrightarrow 2-chlorobutane</p> <p>Acide chlorhydrique</p> <p>Halogénéation du but-2-ène</p>
Élimination	Un groupe d'atomes est retiré de la molécule pour former une liaison double.	 <p>Éthanol $\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Éthène + H₂O</p> <p>Déshydratation de l'éthanol</p>
Substitution	Un groupe d'atomes appartenant à une molécule est remplacé par un groupe d'atomes appartenant à une autre molécule.	 <p>Éthanol + HCl \longrightarrow Chloroéthane + H₂O</p> <p>Halogénéation de l'éthanol par substitution</p>

Réactions d'addition, élimination et substitution

B Les stratégies de protection/déprotection

Il peut être nécessaire de protéger un des groupes caractéristiques d'une molécule pour qu'il ne soit pas modifié par la synthèse. La protection consiste à modifier le groupe caractéristique, à faire la réaction voulue et ensuite à déprotéger le groupe caractéristique pour le restituer.

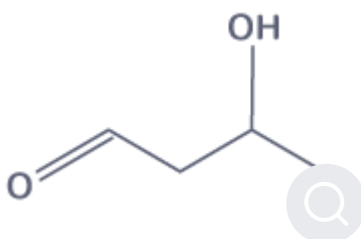
PROPRIÉTÉ

Une synthèse organique nécessite une stratégie de protection/déprotection quand l'une de ses étapes comprend une réaction chimique qui pourrait modifier un groupe caractéristique à conserver. La protection d'une fonction se déroule en trois étapes :

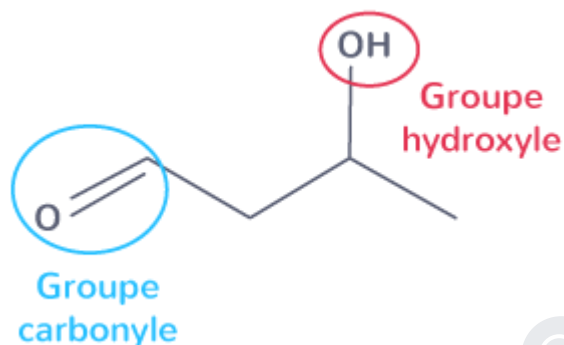
- Protection de la fonction : on fait réagir la molécule de façon à ce que le groupe fonctionnel à protéger soit rendu inactif chimiquement pour la suite.
- Réalisation de la réaction chimique : seuls les groupes fonctionnels non protégés réagissent.
- Déprotection de la fonction : on réalise la réaction inverse de celle de protection pour rendre les groupes protégés de nouveau actifs.

EXEMPLE

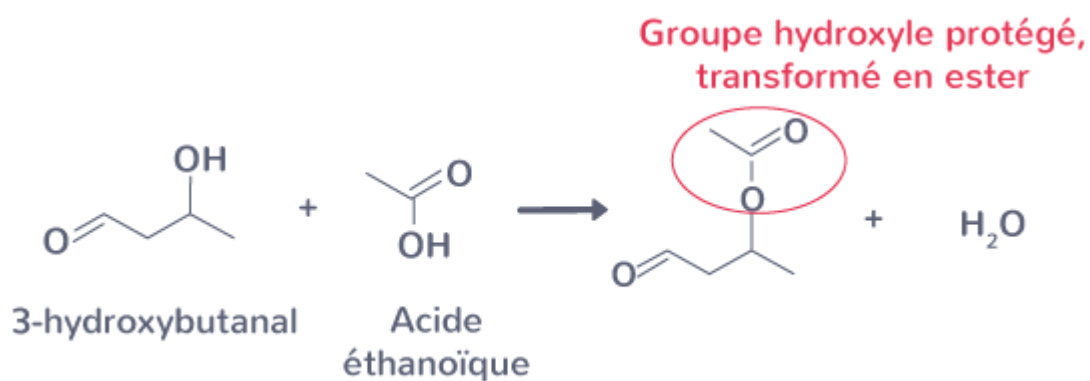
Soit la molécule de 3-hydroxybutanal :



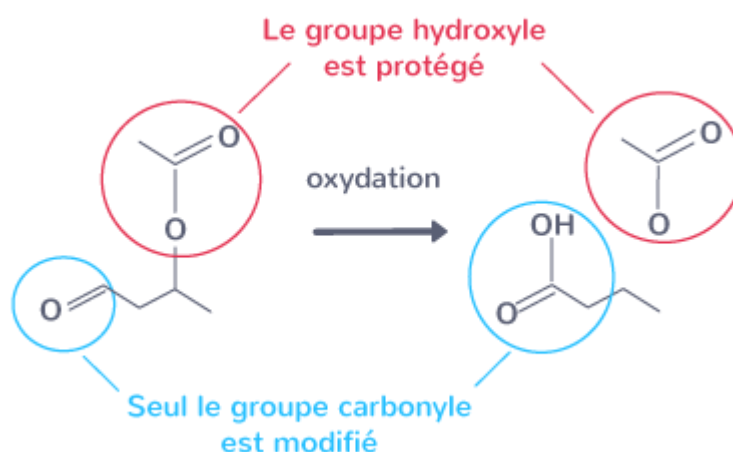
On souhaite oxyder le groupe carbonyle sans oxyder le groupe hydroxyle.



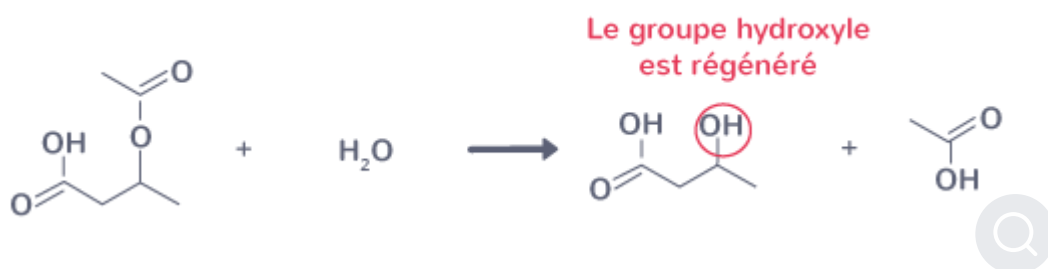
Pour protéger le groupe hydroxyle, on peut le transformer en ester en le faisant réagir avec un acide carboxylique, comme l'acide éthanoïque :



Ainsi, on peut réaliser la seule oxydation du groupe carbonyle de la molécule :



Finalement, on régénère le groupe hydroxyle en faisant la réaction inverse à celle qui a permis de le protéger, ce qui permet d'obtenir le produit voulu :



C Les synthèses écoresponsables

On privilégie des synthèses dont l'impact environnemental est faible en termes d'énergie, de formation et de valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et des solvants. Il est possible de proposer des améliorations à envisager sur un protocole existant.

Il est important de privilégier les protocoles de synthèse dont l'impact sur l'environnement est le plus faible. Ainsi, il faut veiller aux précautions suivantes :

Précautions	Descriptions	Exemples
Économiser les ressources naturelles	L'utilisation de certains réactifs permet d'économiser des ressources naturelles.	L'utilisation d'acide salicylique dans la synthèse de l'aspirine permet d'éviter l'abattage quotidien de milliers de saules.
Optimiser le coût énergétique	Certaines techniques permettent de consommer moins d'énergie tout en étant aussi efficaces.	Pour augmenter la vitesse d'une synthèse, il est énergétiquement plus économique d'ajouter un catalyseur plutôt que de chauffer le mélange réactionnel.
Choisir des réactifs moins toxiques	Il est parfois possible d'utiliser des réactifs moins nocifs.	Les polyuréthanes (des polymères très répandus), peuvent être obtenus par action du phosgène sur une amine. Or, le phosgène est un gaz extrêmement toxique. Un nouveau procédé de synthèse permet de remplacer le phosgène par du dioxyde de carbone, non toxique.
Valoriser les sous-produits	Certains sous-produits peuvent être réutilisés au lieu d'être rejetés.	Certaines industries exploitent le dioxyde de carbone formé par une synthèse, au lieu de le rejeter dans l'air.
Limiter les rejets dans l'environnement	Il faut éviter la formation de produits toxiques. Si elle est inévitable, ces produits doivent être recueillis	Des entreprises sont spécialisées dans le traitement des déchets chimiques. C'est notamment le cas des entreprises de recyclage.

séparément afin d'être
traités.