

LC09: Du macroscopique au microscopique dans les synthèses organiques

Niveau : Lycée (1ère STL, SPCL, Tle S)

Pré-requis: Représentation de Lewis, Groupes caractéristiques, Nomenclature, Électronégativité, Réaction chimique, Synthèse chimie organique. (Synthèse paracétamol - LCO1)

Bibliographie:

-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/FfwzRKZ4I719xgsp8hD1yFFpkt8/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

→ Diaporama

Introduction:

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 macroscopique au microscopique pour comprendre les réactions chimiques

On va présenter différents "outils" nous permettant par la suite d'étudier.

1) Rappels : groupes caractéristiques

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 :

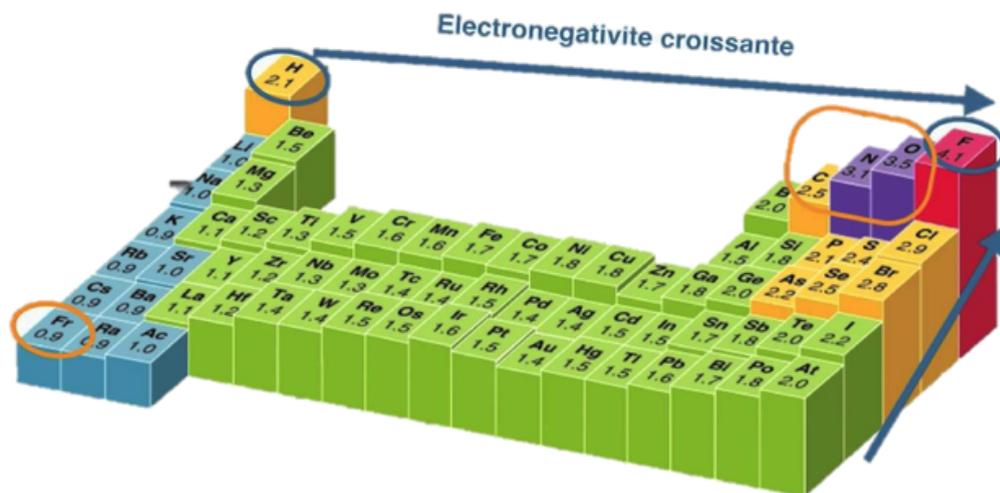
- d'un squelette carboné
- groupe caractéristique

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-amino-propanoïque (le groupe —NH ₂ est secondaire)

2) Polarisation des liaisons

MICROSCOPIQUE

-Electronégativité (Rappel): l'électronégativité est une grandeur relative qui 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. Dans la classification périodique, l'électronégativité augmente de gauche à droite, de bas en haut. L'échelle d'électronégativité la plus utilisée est l'échelle de Pauling.



Une liaison covalente simple est une mise en commun de deux électrons de valence entre deux atomes.

Au sein de cette liaison, les deux électrons sont attirés vers l'atome le plus électronégatif (ils ne sont donc pas à équidistance des 2 atomes) → nuage électronique plus localisé sur un des atomes. L'atome le plus électronégatif possède un excès d'électrons, représenté par une charge partielle négative δ^- . A l'inverse l'atome le moins électronégatif possède une charge partielle positive δ^+ . On dit que la liaison est polarisée si la différence d'électronégativité entre ces deux atomes est supérieure à 0,4.

(Il a été vu en 1ère que 2 charges égales en valeur absolue, mais de signe contraire forme un dipôle caractérisée par son moment dipolaire.)

Exemples: liaison C-O (écart 0,8), liaison O-H (écart 1,2) et molécule H₂O (évoquer le fait que la liaison C-H pas polarisée le doublet d'électron est partagé équitablement au sein de la liaison - écart de 0,4).

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 est plus fortement polarisée que la liaison C-CH₃.

3) Sites donneurs et accepteurs d'électrons

-Un site accepteur de doublet d'électrons est un atome présentant un défaut d'électrons, c'est à dire une charge positive partielle 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 négative partielle ou une charge négative entière, un atome portant un doublet non liant ou encore une liaison multiple.

Exemples: l'ion H⁺, l'ion I⁻, liaison C-O avec C site accepteur et O site donneur, molécule H₂O (doublet non liant de O), C₂H₄ (liaison multiple).

De nombreuses réactions s'expliquent par des interactions entre des sites donneurs et des sites accepteurs de doublet d'électrons.

4) Mécanisme réactionnel : mouvement de doublets d'électrons

Comment interagissent les sites donneur et accepteur? L'interaction entre les sites donneurs et accepteurs est le mécanisme réactionnel.

Le mécanisme réactionnel décrit les mouvements de doublets d'électrons traduisant la formation et la rupture de liaisons chimiques à l'échelle microscopique. Ils sont représentés par des flèches courbes.

Modélisation des déplacement de doublet d'électrons:

-Une flèche représente le mouvement d'un seul doublet. Au cours d'une même étape, il est possible que plusieurs doublets se déplacent (afin de respecter la règle de l'octet.)

-La flèche part toujours d'un site donneur vers un site accepteur. (Pour une rupture d'une liaison covalente : les électrons de la liaison rompue vont vers l'atome le plus électronégatif.)

On va appliquer ses différentes règles dans la partie II.

II - Les principales catégories de réaction en chimie organique

L'analyse des noms des réactifs et des produits d'une réaction permet de déterminer le type de modification mis en jeu. Les réactions peuvent conduire à une modification de la chaîne carbonée et/ou des groupes caractéristiques. Voici les principales catégories de réactions en chimie organique :

Notre fil conducteur est des réactions sur les alcools ou pour obtenir des alcools.

1) Substitution

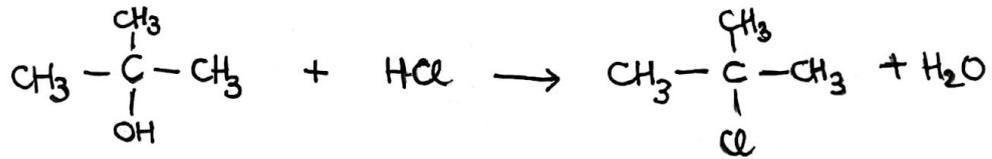
Dans une réaction de substitution, un atome, ou un groupe d'atomes (groupe sortant), est remplacé par un autre atome ou groupes d'atomes (groupe entrant).



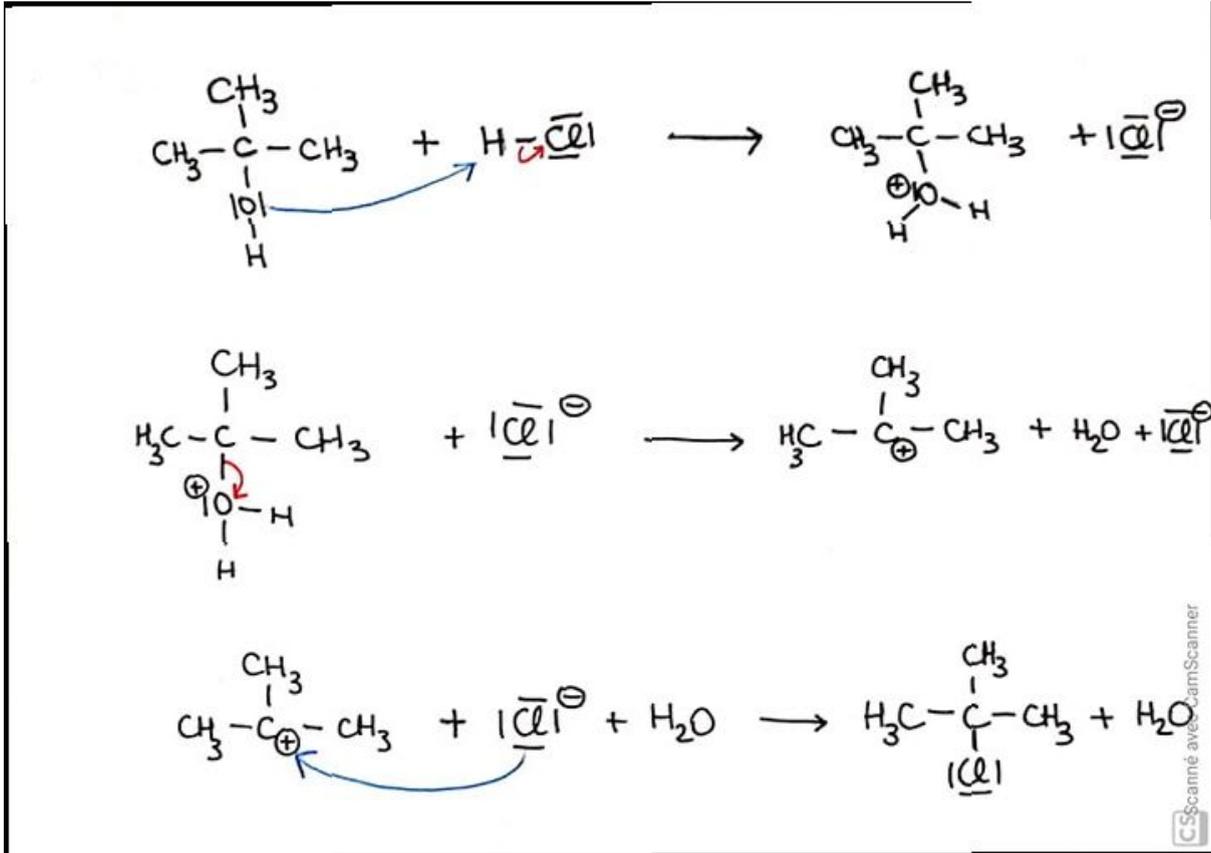
Protocole n°1 : Synthèse du chlorure de tert-butyle (ou 2-chloro-2-méthylpropane)

→ Bien expliquer le protocole expérimental

Bilan macroscopique - réaction d'halogénéation



Mécanisme réactionnel :



On observe le remplacement du groupe hydroxyl OH de l'alcool par un groupe chloro Cl → c'est une synthèse par substitution.

Attention: le H-Cl (réaction substitution) est déjà dissocié en milieu aqueux mais pas dans le diéther (solvant organique), il est préférable d'écrire H⁺, Cl⁻ directement.

1ère étape : réaction équilibré car pKa négatif.

2) Elimination

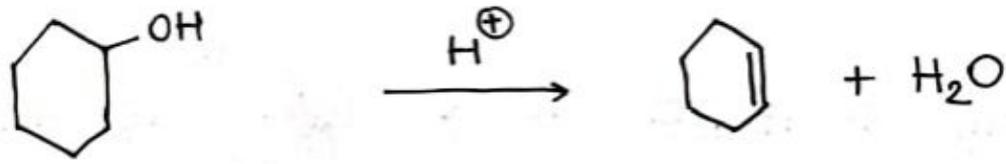
Dans une réaction d'élimination, des atomes ou des groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents, sont éliminés pour former une liaison multiple. Il n'y a pas d'arrivée d'atomes ou de groupes d'atomes. (Réaction inverse de la réaction d'addition).



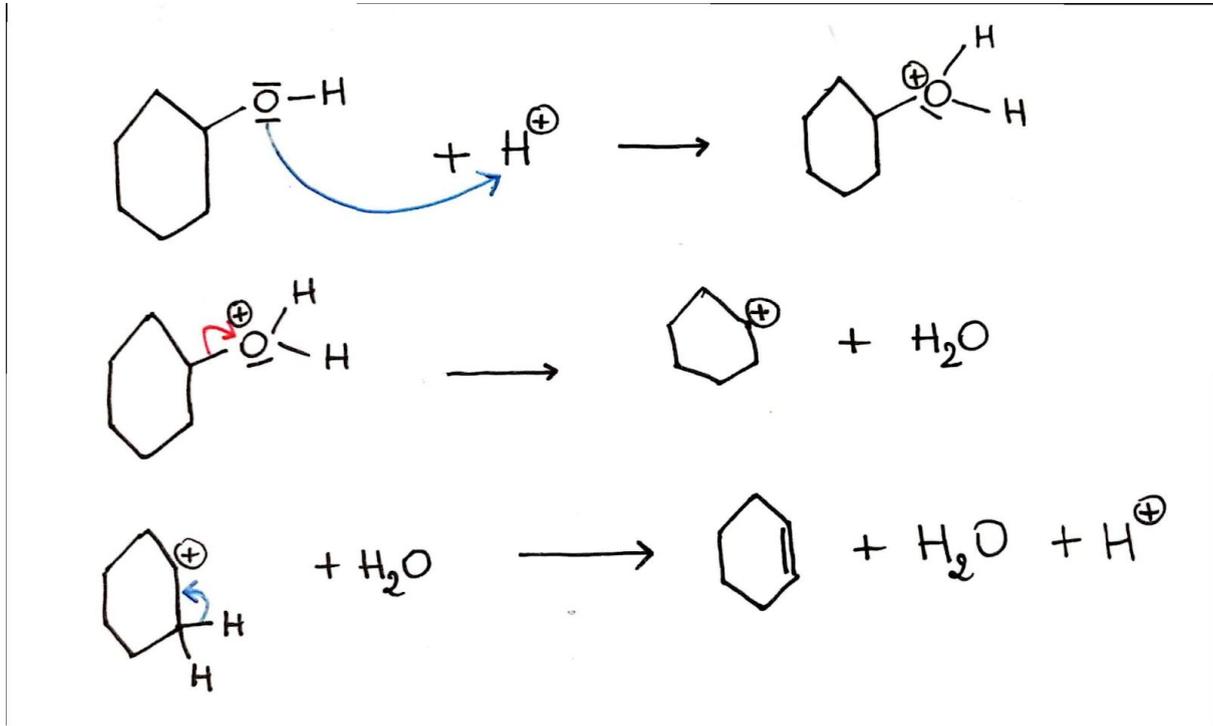
Protocole n°2 : Synthèse du cyclohexène (ou Protocole n°3 Déshydratation de l'éthanol)

→ Bien expliquer le protocole expérimentale

Bilan macroscopique - réaction de déshydratation



Mécanisme réactionnel:

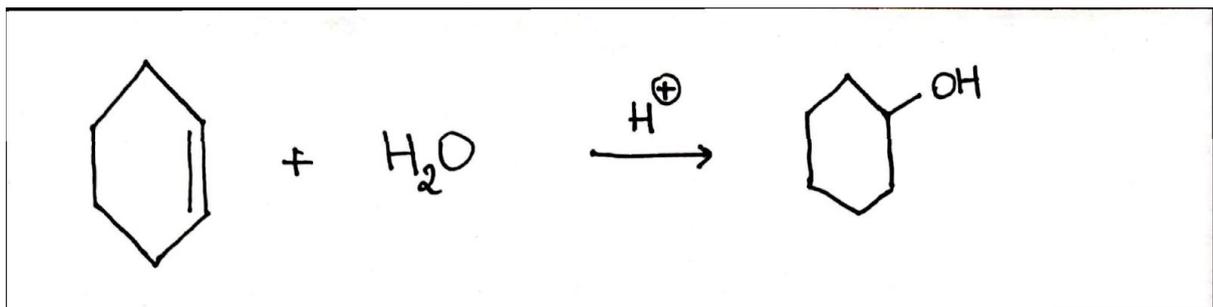


On observe la disparition du groupe hydroxyl OH par la formation d'une double liaison \rightarrow c'est une synthèse par élimination.

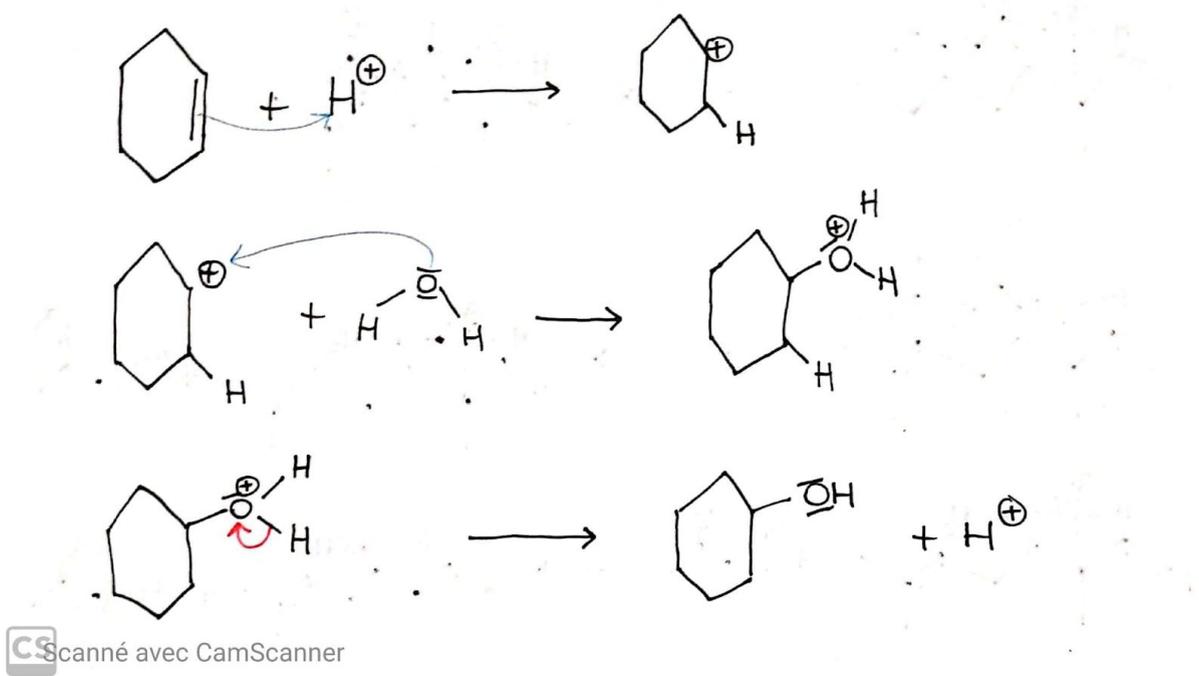
3) Addition

Exemple: Hydratation du cyclohexène

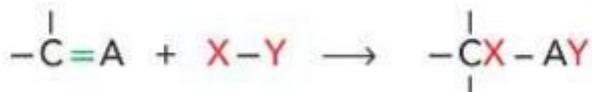
Bilan macroscopique - Réaction d'hydratation



Mécanisme réactionnel:



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'atome.



Avec l'aspect macroscopique, on a une vue d'ensemble des réactions qui ont lieu. L'aspect microscopique, permet de comprendre et de décrire le déplacement d'électrons et d'atomes provoquant la formation ou la rupture de liaisons. On va étudier un cas plus complexe comportant plusieurs étapes.

II- Étude d'une synthèse organique : Estérification de Linalol

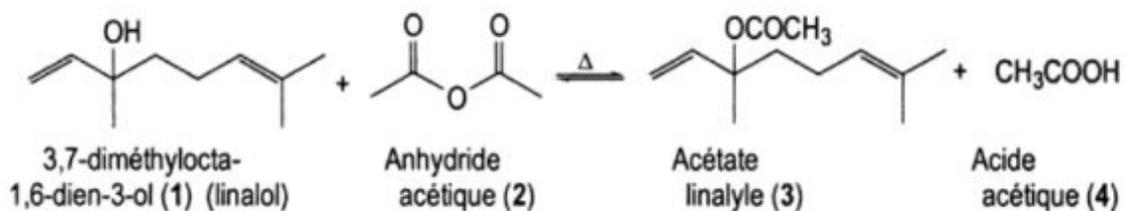
Protocole n°4: Estérification de Linalol: addition + élimination

→ Bien expliquer le protocole expérimental

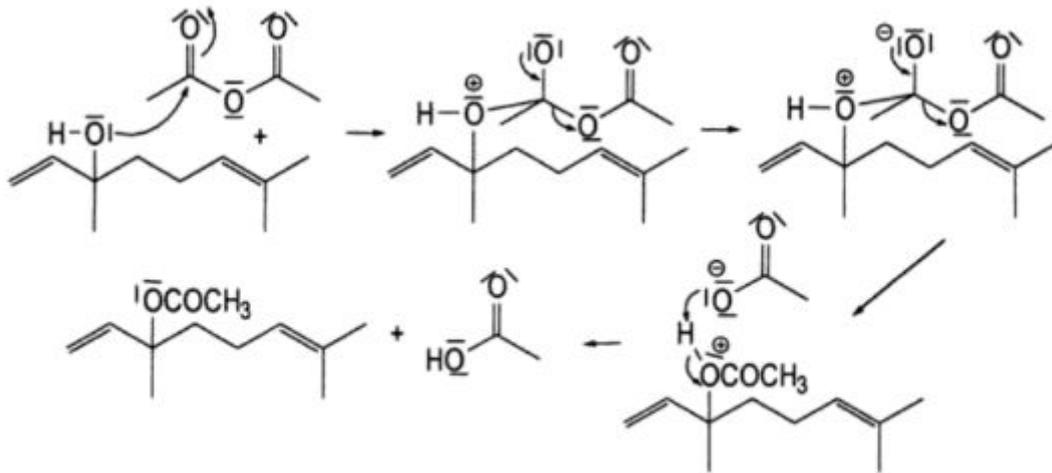
L'acétate de linalyle est un des principaux constituants de l'huile essentielle de lavande. On trouve de l'acétate de linalyle dans des savons, des produits nettoyants et des parfums.

C'est aussi un additif alimentaire.

Bilan macroscopique



Mécanisme réactionnel



On observe le remplacement du groupe hydroxyl OH de l'alcool par un groupe ester.

Il s'agit d'un mécanisme faisant intervenir 2 étapes:

- Addition due à l'attaque de l'oxygène de l'alcool sur le carbone.
- Élimination d'un ion éthanoate transformée en acide éthanoïque

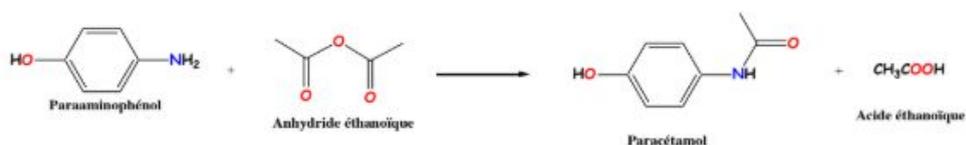
On aurait pu penser qu'on avait une substitution au niveau macroscopique, mais en fait c'est plein d'additions et d'éliminations les unes après les autres! On voit donc que le mécanisme réactionnel apporte donc des informations en plus de la transformation macroscopique.

Si le niveau temps :

→ **Synthèse du paracétamol**

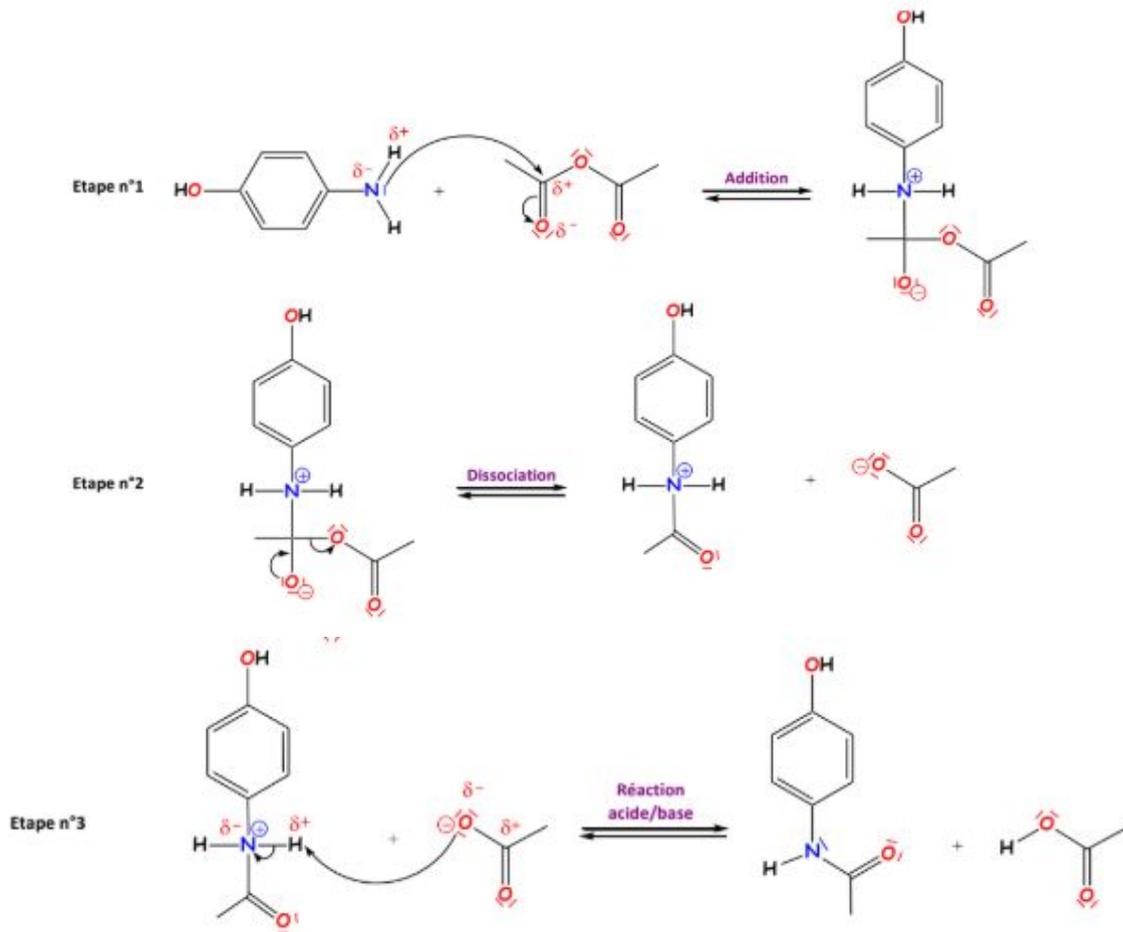
(Je ne pense pas faire la synthèse niveau temps → prérequis : LC01)

Bilan macroscopique



→ Attention ici le protocole n'est pas exacte (normalement en milieu acide → protonation à la première étape!)

Approche microscopique : mécanisme réactionnel



Conclusion:

Ce qu'il faut retenir dans cette leçon, c'est que l'aspect macroscopique nous permet d'avoir une vue d'ensemble sur la réaction qui a eu lieu. Mais l'aspect microscopique est nécessaire et apporte des informations supplémentaires sur la synthèse organique.

On voit alors l'importance de l'étude des synthèses organiques pour la construction de nouvelles molécules. Comme on a pu le voir ici avec les alcools, en obtenant différents groupes caractéristiques.

-Éventuellement faire un bilan de synthèse sur les réactions des alcools

Remarques:

-Il existe des réactions de modification de chaîne (polymérisation, craquage, reformage).

-On réalise en entier le protocole n°1 mais rapide pour les 2 autres car très ressemblant.

-Il semble difficile de réaliser toutes les manip priorité à la manip n°1.

- Les lacunes ne sont pas vues au niveau lycée.

-On écrit les équations bilan avec des flèches simples et non pas des doubles flèches.

Explication de ce choix : ils n'ont pas encore vu les équilibres, et surtout on a réaction totale par définition en chimie de synthèse.

- Les noms « nucléophile » et « électrophile » ne sont pas au programme en Terminale S, mais ils le sont en STL. On peut donc les utiliser mais il faut savoir le justifier.
- Les molécules sont plus petites que le micron, donc ne se voit pas vraiment à l'échelle microscopique.

Questions:

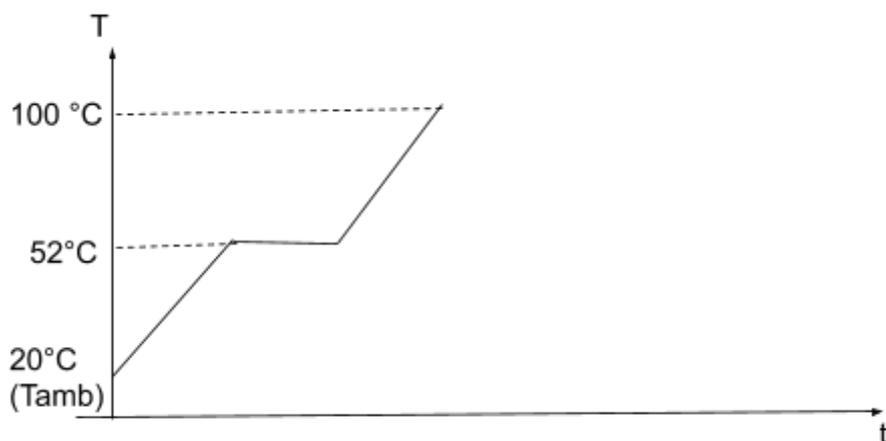
-1ère manip : laver à l'eau jusqu'à pH neutre ? signification ?
 pH eau distillée = 5 car réagit avec le CO_2 et forme acide carbonique (H_2CO_3)

-mélange binaire : eau + chlorure de tertiobutyle

Faire le diagramme binaire

Distillation → des marches, on enrichit la fraction molaire en tertiobutyle pour le gaz, on enrichit la fraction molaire en eau dans la phase liquide.

Représentation en courbe température en fonction du temps



- Autres techniques de purification
- Autres techniques de caractérisation
- Discussion RMN sur tert-butanol
- Mécanisme alcène + Br_2
- Attention : NH_2^- est moins bon partant que Br^- (il y'a aussi une échelle des groupes partants) alors que électronégativité du N est supérieur à celle du Br.
- Aussi question de cinétique chimique
- Liaison chimique → lien avec la quantique

LES PROTOCOLES

Protocole n°1 : Synthèse du chlorure de tert-butyle (ou 2-chloro-2-methylpropane)

Matériels:

- Ampoule à décanter + bouchon
- Barreau aimanté
- 2 erlenmeyer 250 mL + bouchon
- Béchers
- tube à essai + bouchon
- Anneau métallique

- Papier pH
- réfrigérant à air
- Réfractomètre

Substances chimiques:

- Tert-butanol (2-méthylpropan-2-ol)
- acide chlorhydrique HCl concentré à 35% en masse (=12,5 mol/L).
- Hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 50 g/L
- Eau déminéralisée
- Chlorure de calcium anhydre CaCl_2 (ou sulfate de magnésium anhydre ou sulfate de sodium).

Manipulation:

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à air et d'un système d'agitation, introduire 12,5 mL de méthylpropan-2-ol (préalablement tiédi pour le passage de solide à liquide)
- Par l'ampoule de coulée introduire le mélange sous agitation, 30 mL d'HCL.
- Agiter sur plaque agitatrice pendant 15 min : on observe solution plus trouble car formation chlorure de tert-butyle non soluble avec l'eau. L'agitation permet de faciliter le contact entre les espèces chimiques. En général, on accélère la transformation en utilisant un chauffage à reflux mais ici délicat car les température d'ébullition sont faibles.
- Verser erlenmeyer dans l'ampoule à décanter.
- Boucher l'ampoule et agiter. Ouvrir avec précaution le robinet pour relâcher la pression à l'intérieur. Répéter l'opération pendant 20 min environ. Laisser décanter.
- On observe 2 phases : on récupère la phase aqueuse. La phase organique comporte 2-chloro-2-méthylpropane ($d=0,85$) et la phase aqueuse comporte l'eau, 2-méthylpropan-2-ol, ions H^+, Cl^- (d proche de 1). Donc la phase organique est en haut.

→ LAVAGE DE LA PHASE ORGANIQUE

- 1er lavage à l'eau déminéralisée froide + secouer + dégazer plusieurs fois + reposer
- Éliminer la phase aqueuse
- Prélever 10 mL de NaHCO_3 .
- Ajouter NaHCO_3 dans l'ampoule à décanter ensuite + bouchon
- Secouer pour réaction entre les HCl résiduel + NaHCO_3 → formation CO_2 : il faut dégazer souvent + laisser reposer.
- Éliminer la phase aqueuse
- Ensuite lavage avec 10 mL d'eau déminéralisée froide + secouer + dégazer plusieurs fois + reposer.
- Récupérer la phase aqueuse
- Répéter l'opération jusqu'à avoir un pH environ 6-7 pour les eaux de lavage.
- On récupère la phase organique dans un nouvel erlenmeyer propre et sec.

→ SÉCHAGE DE LA PHASE ORGANIQUE

- On va sécher la phase organique avec quelques morceaux CaCl_2 anhydre (quelques grammes) → sert à capter l'eau lorsqu'elle est présente en petite quantité.
- Boucher et secouer jusqu'à l'obtention d'une solution limpide.
- Décanter et recueillir le liquide.

→ PURIFICATION DU PRODUIT (distillation)

- Permet d'éliminer les dernière traces de 2-méthylpropan-2-ol
- Verse le contenu dans le ballon à distiller + quelques grains de pierre ponce.

- Recueillir le distillat jusqu'à ce que la température atteint 48°C-52°C.
- Peser le chlorure de tert butyle → rendement
- **CARACTÉRISATION** : Indice de réfraction
- Déposer quelques gouttes de l'échantillon entre les deux faces du prisme. Attention à ne pas toucher le prisme (très fragile).
- Rabattre la face supérieure du prisme et fermez avec le loquet à gauche.
- Avec la molette 2, amener la frontière entre les zones sombres et claires au centre du réticule
- Avec la molette 1, ajuster afin d'obtenir une séparation nette entre la zone sombre et la zone claire. Si vous n'ajustez pas assez, une irisation bleue apparaît, dans le cas contraire une irisation rouge apparaît. Vous devez être à la limite.
- La lecture de l'indice de réfraction se fait en bas. Le résultat de votre mesure doit comporter 5 chiffres significatifs.
- (→ *Sinon RMN*)

Précaution:

- Bien refermer à chaque fois car produit formé est très volatil!

Protocole n°2 : Synthèse du cyclohexène par déshydratation du cyclohexanol (élimination)

Matériels:

- Ballon rodé 50 mL
- Tête de distillation
- Vigreux
- Thermomètre
- Réfrigérant ascendant
- Chauffe-ballon
- Elévateur
- Béchers
- Erlenmeyer
- Ampoule à décanter
- Eprouvette graduée
- Tube à essai

Substances chimiques:

- Cyclohexanol
- Acide phosphorique à 85%
- Pierre ponce
- Solution de dibrome
- Chlorure de sodium NaCl
- Glace
- Sulfate de sodium anhydre (ou chlorure de calcium anhydre)

Manipulation:

- Prélever 10,5 mL de cyclohexanol dans une éprouvette graduée.
- Dans un ballon rodé, introduire le cyclohexanol, pierre ponce.
- Ajouter 2,5 mL d'acide phosphorique concentré avec une éprouvette graduée.
- Mettre en marche le chauffage et l'agitation → Montage de distillation.

- Surveiller la température en haut de colonne : elle ne doit pas dépasser 90°C (sinon une quantité importante de cyclohexanol sera entraîné).
- On recueille un mélange de cyclohexène, d'eau et d'un peu de cyclohexanol dans un ballon à tubulure latérale refroidi dans de l'eau glacée.

→ LAVAGE DE LA PHASE ORGANIQUE:

- Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter (Ne pas mettre la pierre ponce).
- Introduire 10 mL de NaCl, décanter → Relargage
- Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer (couche supérieure).
- Laver la phase organique avec de l'eau distillée jusqu'à la neutralité, éliminer la phase aqueuse.
- Recueillir la phase organique dans un bécher.
- Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre (ou avec du chlorure de calcium anhydre) jusqu'à obtention d'un liquide limpide.
- Décanter le liquide organique.

→ **Il n'est pas essentiel de faire la purification lors de la présentation, du fait que le protocole n°1 est similaire → directement faire la caractérisation.**

→ PURIFICATION:

- Réaliser un montage de distillation sec pour purifier le cyclohexène (température d'ébullition environ 81°C).
- Placer le réceptacle recueillant les produits dans un bain de glace.
- Peser le cyclohexène → rendement

→ CARACTÉRISATION: Test au dibrome.

- Dans un tube à essai 1 mL de cyclohexène et quelques gouttes de solution de dibrome (solution jaune-orange) → on observe une décoloration de la solution.

Précaution: Cyclohexanol est toxique par inhalation et ingestion, le cyclohexène est très inflammable et l'acide phosphorique concentré est très corrosif.

Protocole n°3 : Déshydratation de l'éthanol par l'alumine

<http://www.physagreg.fr/capes-chimie-montage-1-alcools.php>

Protocole n°4 : Estérification de Linalol

(Sinon estérification arôme de banane → LC01)

Matériels:

- Ballon monocol (250mL)
- Réfrigérant ascendant
- Chauffe ballon
- Pierre ponce
- Elévateur
- Bécher
- Eprovette
- Ampoule à décanter
- Verre de montre
- Sèche cheveux

-Plaque à chromatographie

Substances chimiques:

-Linalol

-Anhydride acétique

-Solution d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 à 50 g/L

-Sulfate de magnésium anhydre (ou Chlorure de calcium anhydre CaCl_2)

-Ether

-Cyclohexane

-Permanganate de potassium (0,02 mol/L)

Manipulation:

-Placer dans un ballon muni d'un réfrigérant : 2,5mL de Linalol et 5mL d'anhydride acétique (mesurés à l'éprouvette bien sèche sinon on a de l'acide acétique) + Pierre ponce pour réguler l'ébullition et homogénéiser le mélange → Montage à reflux.

-Porter à reflux pendant 30 min environ.

→ HYDROLYSE EXCÈS ANHYDRIDE ACÉTIQUE

-Préparer 25mL d'eau froide dans un bécher.

-Arrêter le chauffage. Baisser le chauffe-ballon et laisser refroidir le ballon à l'air libre.

-Verser doucement et par petites doses l'eau par le sommet du réfrigérant dans le ballon → L'excès d'anhydride acétique est détruit par hydrolyse et devient l'acide acétique.

-Laisser refroidir le ballon

-Verser le contenu du ballon dans l'ampoule à décanter (Ne pas mettre la pierre ponce).

-Laisser décanter

→ LAVAGE DE LA PHASE ORGANIQUE

-Traiter la phase organique avec 30 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium → Ceci permet de transformer l'acide acétique en ions acétate (soluble dans l'eau) et en CO_2 .

-Agiter en dégazant régulièrement et décanter.

-Éliminer la phase aqueuse

→ Il n'est pas essentiel de continuer le protocole lors de la présentation, du fait que le protocole n°1 est similaire. Montrer de manière qualitative l'odeur de lavande.

-Laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée, éliminer la phase aqueuse.

-Recueillir la phase organique dans un bécher.

-Ajouter un peu de sulfate de magnésium puis filtrer.

-Peser le produit obtenu → rendement

→ CARACTÉRISATION : CCM

-Pour la cuve : Verser dans un bécher environ 5 mL d'éluant (mélange de 50% d'éther + 50% de cyclohexane). Couvrir ce bécher à l'aide d'un verre de montre.

-Pour la plaque à chromatographie : tracer légèrement au crayon à papier un trait (ligne des dépôts) à 1 cm au bas de la plaque et y faire 3 croix notée respectivement L (pour Linalol pur), S (pour le produit de synthèse) et AL (pour Acétate de Linalyle pur). Les emplacements doivent être distancés d'environ 1 cm.

-Pour déposer les échantillons : s'assurer que la ligne des dépôts se situe bien au dessus de l'éluant. Avec un tube capillaire, déposer une petite goutte de chacune des solutions à l'emplacement prévu. Laisser sécher. Si la solution est trop diluée, on peut faire plusieurs dépôts au même emplacement à condition de sécher la plaque entre 2 dépôts.

-Déboucher le bécher, introduire la plaque à chromatographie verticalement. Repositionner le verre de montre au sommet du bécher et attendre que l'éluant monte le long de la plaque.
-Sortir la plaque du bécher et repérer avec un trait de crayon le front de l'éluant. Sécher la plaque avec un sèche cheveux. Comme les constituants sont invisibles, il faut les faire apparaître : on verse alors quelques légères gouttes de permanganate de potassium. Des tâches apparaissent alors.

Précautions: acide éthanoïque et son anhydride sont des liquides inflammable et irritant → travailler sous hotte.