

LC 10 : DU MACROSCOPIQUE AU MICROSCOPIQUE EN SYNTHÈSE ORGANIQUE.

24 octobre 2017

Florence POLLET & Oliver TOLFTS

"Un atome d'hélium entre dans un bar et le serveur ne réagit pas."

A. GHEERAERT

Niveau : Lycée

Programmes

| | |
|--|--|
| <p>Transformation en chimie organique</p> <p>Aspect macroscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.- Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. <p>Aspect microscopique :</p> <ul style="list-style-type: none">- Liaison polarisée, site donneur et site accepteur de doublet d'électrons.- Interaction entre des sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons ; représentation du mouvement d'un doublet d'électrons à l'aide d'une flèche courbe lors d'une étape d'un mécanisme réactionnel. | <p>Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.</p> <p>Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.</p> <p>Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.</p> <p>Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.</p> <p>Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).</p> <p>Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.</p> <p>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.</p> |
|--|--|

(a) Terminale S

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. |

(b) Terminale STL

Bibliographie

- *Physique-Chimie TS Nathan, Prévot et Richoux* → Chapitre 15 : Transformation en chimie organique
- *Chimie TS Belin, Bataille* → Chapitre 12 : Transformation en chimie organique
- *La chimie expérimentale 2. Chimie organique et minérale, Barbe et Le Maréchal* → Protocoles détaillés des deux expériences

Pré-requis

- Groupes caractéristiques
- Formalisme de Lewis et formules topologiques
- Interaction électrostatique

Expériences

- ☞ Test de Lucas
- ☞ Estérification

Table des matières

| | |
|--|----------|
| 1 Macroscopique, microscopique, quelle différence ? | 2 |
| 1.1 Définitions en synthèse organique. | 2 |
| 1.2 Illustration : Test de Lucas | 2 |
| 2 Mécanismes réactionnels | 3 |
| 2.1 Comment décrire une réaction ? | 3 |
| 2.2 Liaisons covalentes | 3 |
| 2.3 Écriture de mécanismes | 4 |
| 3 Études de quelques réactions | 5 |
| 3.1 Réaction d'estérification | 5 |
| 3.2 Retour sur le test de Lucas | 7 |

Introduction

Pourquoi s'intéresse-t-on au passage du macroscopique au microscopique ? Généralement en physique-chimie on observe des phénomènes différents en fonction de l'échelle à laquelle on regarde. Ces observations sont toutefois liées entre elles et il est souvent utile de bien comprendre ce qu'il se passe aux petites échelles pour pouvoir interpréter les comportements à plus grandes échelles. Historiquement on part des comportements à notre échelle, facilement observables puis on tente de comprendre le fonctionnement à petite échelle afin de pouvoir influencer sur le phénomène. Par exemple jusqu'en 1823 on avait remarqué qu'en mélangeant de la suif de chèvre et des cendres on obtenait du savon. Michel-Eugène Chevreul parvient alors à comprendre que les éléments nécessaires à la fabrication du savon était en faite la soude et un ester.

Nous allons donc nous intéresser aux échelles microscopiques en synthèse organique afin de mieux comprendre les réactions macroscopiques qui se déroulent.

1 Macroscopique, microscopique, quelle différence ?

1.1 Définitions en synthèse organique.

Dans le langage courant macroscopique signifie visible à l'œil nu. Cependant lorsqu'on étudie différentes synthèses organiques on se rend compte que certains produits sont détectables "à l'œil nu" (ester sentant la banane, précipité) mais ce n'est pas le cas pour toutes les réactions chimiques (produits indécélables à l'œil nu). Afin de caractériser toutes les réactions nous allons introduire une définition de macroscopique spécifique aux synthèses organiques.

- *Aspects macroscopiques* : échelle de la molécule. Ce sont les caractéristiques de la molécules (structure, groupes caractéristiques, chaîne carbonée) et l'équation de la réaction.
- *Aspects microscopiques* : lié aux caractéristiques des liaisons entre les atomes au sein d'une molécule.

En étudiant l'échelle microscopique on cherche à comprendre les interactions entre les atomes d'une même molécule ou entre plusieurs molécules.

↓ Nous allons maintenant mettre en évidence expérimentalement ces différences avec le test de Lucas.

1.2 Illustration : Test de Lucas



Test d'identification de la classe d'un alcool

♣ *La chimie expérimentale, Barbe et Le Maréchal*

On remplit deux tubes à essais avec une solution saturée de ZnCl_2 et d'acide chlorhydrique. Dans le premier tube on introduit du butanol (alcool primaire) et dans le second du 2-méthylpropan-2-ol (alcool tertiaire). Un précipité

blanc se forme dans le cas de l'alcool tertiaire alors qu'il ne se passe rien de visible avec l'alcool primaire.

On constate donc que de très légères différences de structure macroscopique (même chaîne carbonée, seul la position du groupe OH change) modifient la réactivité des molécules face à un même réactif.

Pour essayer d'interpréter cette différence on va changer d'échelle et prendre en compte des considérations microscopiques.

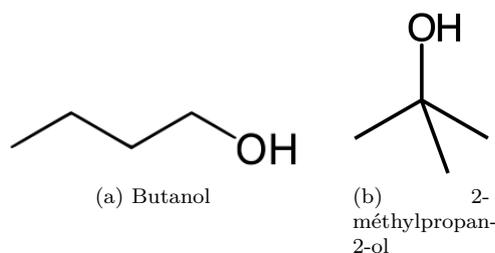


FIGURE 1 – Formules topologiques des alcools utilisés dans le test de Lucas.

2 Mécanismes réactionnels

2.1 Comment décrire une réaction ?

Comment fait-on pour décrire une réaction chimique ? A l'échelle macroscopique on écrit l'équation de la réaction, mais cela ne rend pas compte de la réalité microscopique. Pour cela nous allons introduire la notion de mécanisme réactionnel.

- *Mécanisme réactionnel* : Scénario **hypothétique** présentant les événements dans l'ordre où ils se produisent, détaillant les différentes étapes de **rupture** et de **formation des liaisons** au sein des molécules. Un mécanisme se décompose donc en plusieurs étapes, chacune doit être réaliste et statistiquement possible.
- Objectifs : Traduire la réalité physique des événements pour mieux comprendre une réaction. Cela permet ensuite d'améliorer, de prévoir et même de concevoir une réaction chimique.

Un mécanisme réactionnel traduit donc la réalité physique de formation et de rupture des liaisons. Pour pouvoir déterminer les différentes étapes de la réaction il faut donc comprendre la nature des liaisons entre atomes.

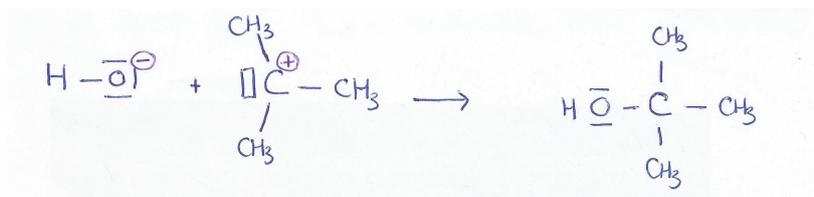
2.2 Liaisons covalentes

La formation ou la rupture d'une liaison est représentée par le déplacement d'un doublet d'électrons. En effet, la formation d'une liaison correspond à la mise en commun d'un doublet d'électrons. On peut alors définir :

- Le *site donneur* : partie de l'entité qui fournit le doublet d'électrons. Il s'agit donc principalement d'atomes avec un excès d'électrons : charge négative, doublet-non liant.
- Le *site accepteur* : partie de l'entité qui capte le doublet d'électrons. Il s'agit principalement d'atomes avec un défaut d'électrons : charge positive, lacune électronique.

La formation d'une liaison peut aussi être interprétée comme une conséquence de l'interaction électrostatique : deux charges de signes opposés s'attirent. Les sites donneurs (charge négative) et accepteurs (charge positive) sont donc attirés et vont se partager un doublet d'électrons afin d'essayer de satisfaire tout deux la règle de l'octet.

Exemple :



Cependant les molécules ne portant pas de charges peuvent aussi réagir et des liaisons peuvent se former. La définition précédente n'est donc pas suffisante.

Exemple :

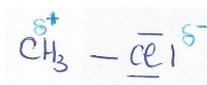


Pour interpréter ce phénomène nous avons besoin de parler d'électronégativité. L'*électronégativité* traduit la capacité d'un atome à attirer le doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé. C'est une grandeur tabulée, notamment avec l'échelle de Pauling. Elle indique l'électronégativité relative des différents atomes entre eux.

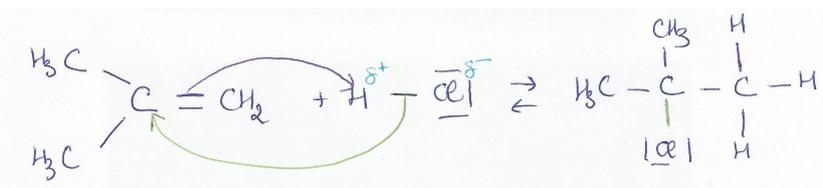
Exemple : $\chi(\text{Cl})=3.16$, $\chi(\text{C})=2.55$.

Ainsi dans une liaison C-Cl le chlore attire plus le doublet de la liaison que le carbone. La liaison n'est pas symétrique. On peut donc associer une **charge partielle** positive δ^+ au carbone qui a alors un léger déficit d'électrons et une charge partielle négative δ^- au chlore qui a un léger excès d'électrons. Une telle liaison est dite **polarisée**.

Exemple :



Enfin certaines molécules ne portant pas de charges et ne contenant pas de liaisons polarisées peuvent aussi réagir. Il s'agit de molécules présentant une double liaison. Un des doublets d'électrons constituant la **double liaison** peut-être engagé pour former une nouvelle liaison.



Il s'agit maintenant d'essayer de représenter la formation et la rupture de liaisons au cours de chaque étapes du mécanisme réactionnel.

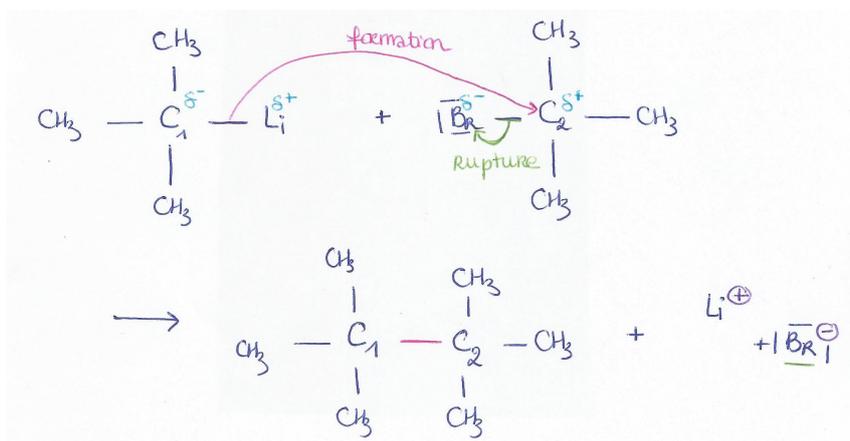
2.3 Écriture de mécanismes

L'outil principal est la *flèche courbe*. Elle schématise le transfert du doublet d'électrons lors de la formation ou de la rupture d'une liaison. Elle part du **doublet** d'électrons mis en jeu et pointe vers l'**atome** qui capte ce doublet.

Pour écrire un mécanisme réactionnel il faut :

1. Identifier les sites donneurs et accepteurs potentiels en comparant l'électronégativité des atomes présents.
2. Représenter par des flèches courbes les ruptures et formations de liaisons ayant lieu.

Exemple : $\chi(\text{Li})=0.98$ et $\chi(\text{Br})=2.96$



Il s'agit d'une tentative de représentation de ce qu'il se passe, qu'il faut ensuite essayer de valider expérimentalement. On peut parfois valider le scénario hypothétique considéré, notamment en parvenant à isoler un des états intermédiaires.

Nous avons désormais les outils nécessaires à la description et la compréhension des réactions en synthèses organiques. Nous allons donc essayer d'analyser une réaction très utilisée : l'estérification. Cette réaction intervient notamment dans la synthèse de l'aspirine.

3 Études de quelques réactions

3.1 Réaction d'estérification

Nous allons nous intéresser à la réaction permettant de synthétiser l'éthanoate d'isoamyle, ester sentant la banane. Il s'agit d'un cas d'école dont le résultat est connu mais nous allons essayer d'appliquer une démarche générale pour prévoir la réaction. En préparation j'ai mélangé un alcool et un acide carboxilique. Nous allons maintenant isoler le produit obtenu pour l'identifier. Il va falloir dans un premier temps l'extraire, le laver et le sécher. Pour tester le produit obtenu j'utilise une CCM en comparant le produit, les réactifs et le produit obtenu (que nous allons déterminer grâce à un mécanisme).

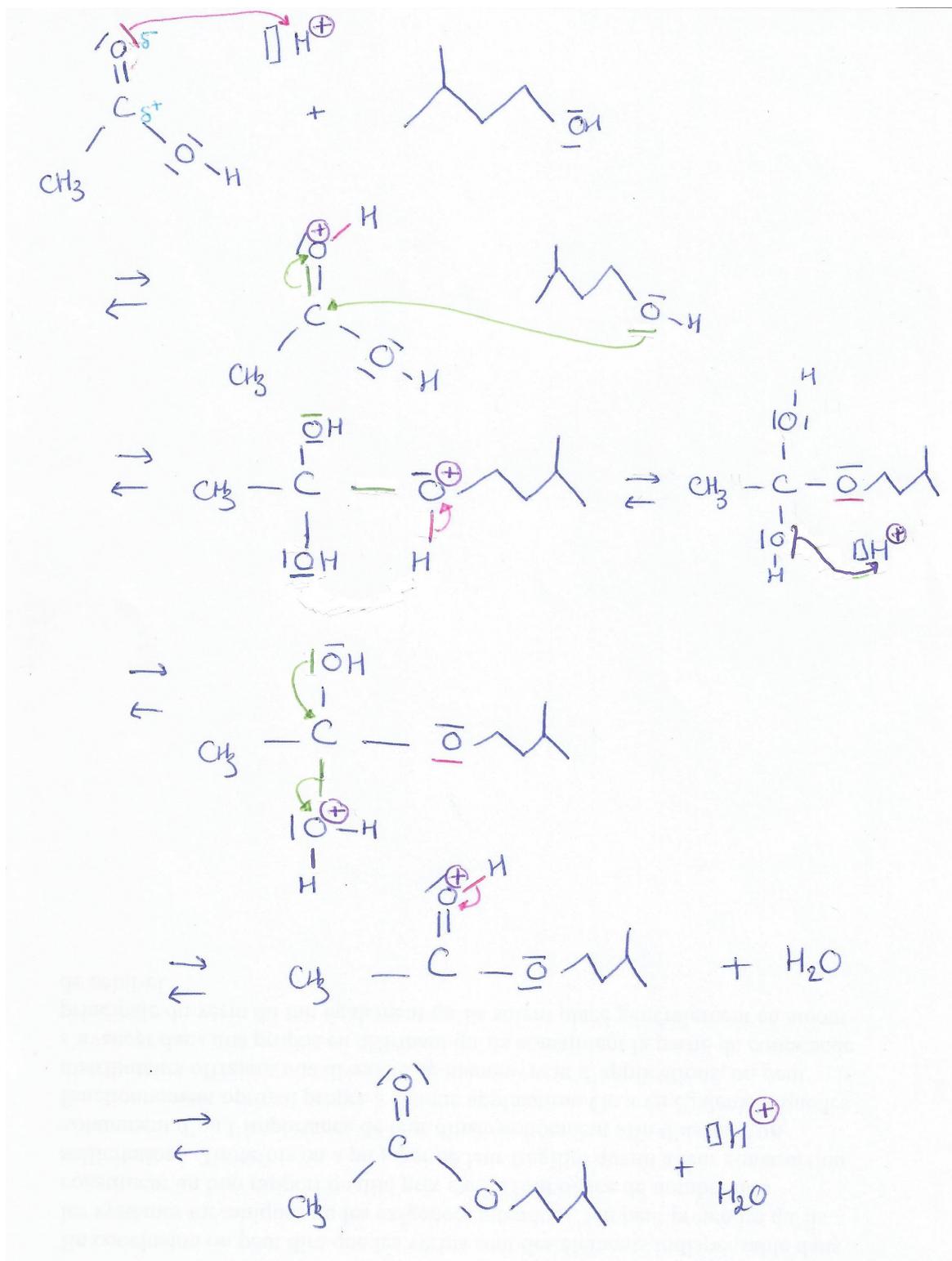
Estérification

La chimie expérimentale

⊖ 2h

Montage avec un Dean-starck pour avoir une réaction d'estérification totale. La réaction est faite en préparation. On sépare le brut réactionnel pour pouvoir faire l'extraction, le lavage et le séchage devant le jury. On analyse ensuite le produit obtenu par CCM en le comparant aux deux réactifs et au produit commercial attendu. Pour révéler la CCM il vaut mieux utiliser du permanganate de potassium. En attendant les résultats de la CCM on présente le mécanisme.

Essayons maintenant de déterminer le mécanisme réactionnel de cette synthèse en appliquant les outils précédents. Nous avons introduit deux réactifs le 2-méthylbutanol et de l'acide acétique.

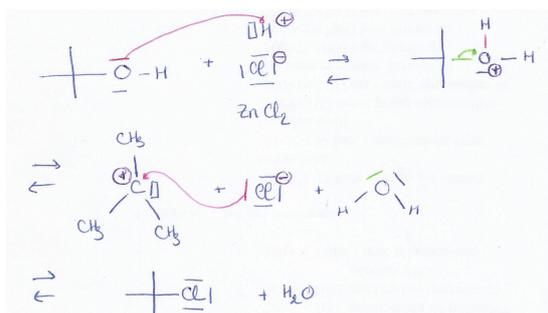


Caractérisation du produit

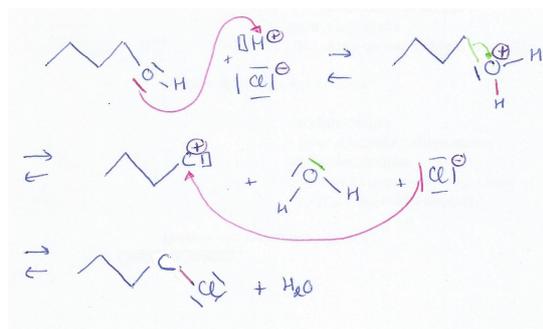
Avec le résultat de la CCM on peut conclure que le produit obtenu est bien de l'éthanoate d'isoamyle et observer le spectre IR enregistré dans la base de donnée : http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (Il n'est pas certain qu'on ai accès au spectromètre IR lors des oraux).

3.2 Retour sur le test de Lucas

Nous allons maintenant tenter d'analyser le test de Lucas. Écrivons les mécanismes réactionnels possibles dans chaque tube à essai.



(a) Alcool tertiaire



(b) Alcool primaire

L'expérience présentée en début de leçon nous a montré que dans le cas de l'alcool primaire la réaction n'a pas lieu. L'étape proposée dans le mécanisme n'est donc pas réalisable en réalité, les liaisons ne se forment pas de cette manière car cela provoque une déstabilisation trop importante des molécules. On peut donc tirer de cette observation macroscopique une nouvelle règle microscopique expliquant la formation des liaisons : un mécanisme ne peut pas passer par l'étape : Pour concevoir un modèle microscopique permettant de comprendre cette règle, pour l'instant empirique,



il faudrait approfondir les outils introduits dans ce cours et prendre en compte d'autres considérations énergétiques.

Conclusion

Pour interpréter correctement les réactions en synthèse organique il est important de comprendre et de prévoir les mécanismes réactionnels se déroulant à l'échelle microscopique. En effet, en déterminant le mécanisme réactionnel on peut déterminer les paramètres d'influence sur la réaction et ainsi améliorer ou anticiper les réactions chimiques que l'on étudie. Ceci est très utile en industrie, par exemple pour respecter les principes de la chimie verte. On peut comprendre quels sont les caractéristiques importantes des réactifs dans la synthèse et chercher à remplacer certains réactifs trop polluants ou à augmenter les rendements.

Désormais on pourra aussi concevoir un procédé de fabrication d'un produit donné en étudiant les interactions des différents réactifs. Ceci peut s'avérer très utile, par exemple lorsque plusieurs réactions possibles sont en compétition et que l'on souhaite en sélectionner une seule. On pourra donc s'intéresser à la sélectivité en chimie organique afin d'isoler la réaction d'intérêt.

Questions