

# LC-09-Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel (Lycée)

Maud

12 juin 2022

## Pré-requis

- type de réaction (classe première spcl)
- site nucléophile/électrophile (classe première spcl)
- formalisme de la flèche courbe pour le mécanisme A/B de l'acide carboxylique (classe première spcl)
- mesomérie (classe première spcl)

## Références

- [1] Claire Ameline. *Physique chimie T générale 2020*. Sirius. Nathan, 2020.
- [2] Stéphane Baderot-Jacques, Guillaume Lozé, and Pascal Bottos. *Physique chimie T générale 2020*. Espace. Bordas, 2020.
- [3] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.

↗ Protocole de l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique ↗ Mécanisme et plus

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Isomérisation de l'acide maléique</b>	<b>2</b>
2.1	Synthèse de l'acide maléique . . . . .	2
2.2	Séparation des deux diastéréoisomères . . . . .	3
2.3	Caractérisation des produits . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Modélisation microscopique mécanisme réactionnel</b>	<b>3</b>
3.1	Réactivité, flèches courbes . . . . .	4
3.2	Intermédiaire réactionnel . . . . .	4
3.3	Mécanisme de l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique . . . . .	5

## 1 Introduction

### Introduction pédagogique

#### Objectifs pour les profs

-

On s'intéresse à la synthèse de l'acide fumarique à partir de l'acide maléique. C'est l'occasion pour les élèves de travailler sur un protocole expérimentale permettant de séparer deux diastéréoisomères d'un même mélange réactionnel. De plus, sachant que l'on ne peut pas passer de l'un à l'autre sans rompre de liaison, une modélisation microscopique de la réaction à l'aide du formalisme des flèches courbes pour confirmer la rupture de liaison pour passer de l'un à l'autre. Cette modélisation sera étendue à l'ensemble des mécanismes réactionnels, où l'on pourra évoquer les différents types de réaction possibles. Il s'agit d'un TP cours, où les élèves réfléchiront sur les protocoles à adopter pendant la synthèse.

### Objectifs pour les élèves

- Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.
- identifier le cat. dans les réactions
- réaliser une synthèse en respectant les gestes de sécurité dans le laboratoire
- tracer les flèches courbes de la zone riches en électrons vers les sites pauvres en électron
- Ecrire les molécules dans les mécanismes réactionnels sous leur forme de Lewis
- Garder des équations équilibrées malgré le fait de travailler avec des équations assez lourdes (molécules en formule topologique)

### Activités pour les élèves

- ce TP
- étude d'un mélange racémique de vitamine C et de son énantiomère, activité pour reconnaître les 4 stéréoisomères, on pourra faire une droite d'étalonnage grâce à la loi de Biot pour déterminer l'excès énantiomérique d'une solution inconnue.
- *"Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni."* en TD

#### Remarque

On n'abordera pas les notions suivantes : Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique.

## Introduction générale

#### Remarque

Il s'agit d'une leçon alternative à celle de Maxime en fonction de l'élément imposé : *"Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique."*

## 2 Isomérisation de l'acide maléique

### 2.1 Synthèse de l'acide maléique

On donne l'équation bilan de l'isomérisation (l'un donne l'autre tout simplement en cat. acide).

On remarque le lien d'isomérisation entre le réactif et le produit : même formule brute, même formule développée mais représentation de Cram différente. On utilise pour le raisonnement le schéma suivant : L'acide maléique et l'acide fumarique sont donc diastéréoisomères.

On a chauffé à reflux pendant une dizaine de minutes l'acide maléique en milieu acide. On montre le montage à reflux.

#### Transition

Comment les séparer ?

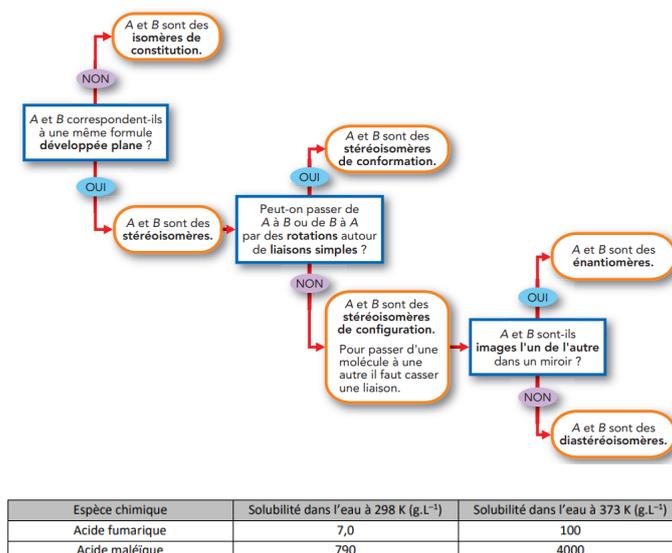


FIGURE 1 – Solubilité à chaud et à froid des deux acides.

## 2.2 Séparation des deux diastéréoisomères

Si l'on regarde les propriétés des deux diastéréoisomères, on voit notamment qu'ils n'ont pas la même solubilité dans l'eau (cf. leçon sur les structures spatiales). De plus, on peut voir que la solubilité évolue avec la température. Actuellement, l'acide fumarique est soluble dans l'eau parce que le mélange est à haute température. On va donc baisser la température pour faire précipiter l'un sans l'autre. Finalement, c'est un peu le principe de la recristallisation.

### Manip' : extraction de l'acide fumarique

On a mis le mélange réactionnel dans un bain de glace. Le solide a précipité. On va l'essorer sur Büchner. On rappelle les gestes de sécurité en laboratoire : lunette, gant, blouse. Voir BUP 77

### Transition

On veut être sûr que l'on a bien séparé les deux énantiomères. On choisit judicieusement un moyen pour caractériser notre produit.

## 2.3 Caractérisation des produits

Point de fusion? CCM? cf. BUP de référence du protocole Titration de l'acide maléique? cf [3] p.3

### Transition

On a réussi à séparer des diastéréoisomères contenus dans le même mélange réactionnel. On a bien mis en évidence que les diastéréoisomères n'avaient pas les mêmes propriétés physico-chimiques (séparation et caractérisation). Cependant, vous avez également déjà pu voir en cours de physique chimie et mathématiques que pour passer de l'un à l'autre il faut rompre des liaisons. Je vous propose dans la suite de cette leçon de proposer un outil qui permet de modéliser les ruptures de liaisons qui ont lieu plus généralement dans les synthèses.

## 3 Modélisation microscopique mécanisme réactionnel

On a déjà rencontré pleins de réactions, que l'on modélise par un bilan macroscopique, on s'intéresse ici à une approche microscopique, de quels outils disposons-nous?

On commence par deux notions clés : (voir [ici](#) aussi)

### Définition

**Acte/étape élémentaire** : Transformation en une seule étape issue d'un choc/contact entre des réactifs.

**Définition**

**Mécanisme réactionnel** : C'est l'ensemble des actes élémentaires.

### 3.1 Réactivité, flèches courbes

Pour expliquer les réactions, il faut se donner un premier moyen d'expliquer la réactivité, c'est-à-dire qui réagit avec qui. Pour cela on introduit la notion de site nucléophile et de site électrophile.

**Définition**

**Nucléophile** : Un nucléophile est une espèce riche en électron.

**Définition**

**Électrophile** : Un électrophile est une espèce pauvre en électron.

On comprend alors que l'on peut expliquer les réactions comme issues d'échanges d'électrons, depuis des nucléophiles qui donnent des doublets d'électrons vers les électrophiles qui acceptent ces doublets d'électrons. Pour modéliser ces déplacements d'électrons, on introduit le formalisme de la flèche courbe (courbe, pour la distinguer de la flèche modélisant la réaction) et on procède systématiquement en faisant :

- Le schéma de Lewis de toutes les entités
- Une flèche courbée qui part du site donneur de doublet (nucléophile), et qui pointe vers le site accepteur de doublet (électrophile).

On illustre avec deux réactions très simples qui font écho aux types de réactions déjà vues dans l'année : une élimination et une addition.

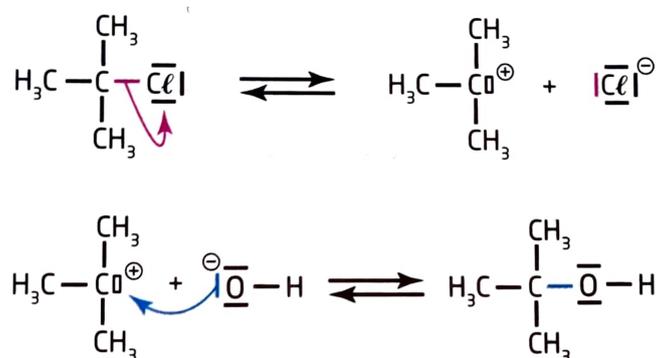


FIGURE 2 – Exemple d'une élimination et d'une addition. Extrait de [1] p101.

La flèche courbe permet de bien mettre en évidence les liaisons rompues et formées, insister sur ça. On définit un les carbocations et les carbanions.

### 3.2 Intermédiaire réactionnel

**Définition**

**Intermédiaire réactionnel** : Espèce d'abord formée puis consommée de façon rapide entre deux actes élémentaires.

**Définition**

**Catalyseur** : D'abord consommé puis régénéré, il n'est pas présent dans l'équation bilan, il permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

Pour fixer un peu le formalisme, on traite un premier exemple de mécanisme réactionnel qui pourrait être donné en énoncé d'exercice. A travers un exemple de formation d'un alcène à partir d'un alcool, on va identifier des espèces qui jouent des rôles particuliers : le catalyseur et l'intermédiaire réactionnel.

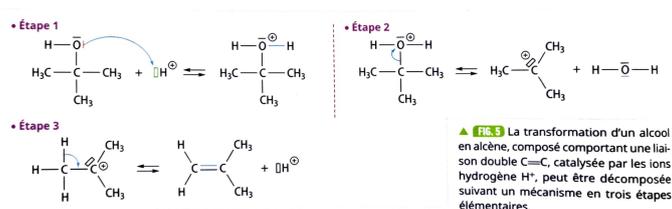


FIGURE 3 – Mécanisme formation d'un alcène. Extrait de [2] p96.

### 3.3 Mécanisme de l'isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique

On prend l'exemple de l'isomérisation de l'acide maléique : on définit le cat. l'intermédiaire réactionnel et on ajoute les flèches courbes. On fait les formes mésomères.

## Conclusion

On a mis en place un protocole pour séparer deux diastéréoisomères et on a compris comment on pouvait passer de l'un à l'autre à l'aide d'un nouveau formalisme : celui des flèches courbes. En somme dans cette leçon on a vu l'importance du catalyseur et des intermédiaires réactionnels dans une synthèse chimique. On a également vu des outils pour modéliser d'un point de vue microscopique la transformation chimique, en interprétant les réactions chimiques en chimie organique comme issues de déplacements de doublets d'électrons modélisés par des flèches courbes.

#### Message clé

Un catalyseur augmente la vitesse, voire permet, des réactions chimiques. Une réaction chimique peut être modélisée par une succession d'étapes élémentaires dont l'ensemble est nommé mécanisme réactionnel.

## BO

<b>Mécanismes réactionnels</b>	
<p>Type de réaction. Étapes élémentaires, formalisme des flèches courbes. Carbocation, carbanion. Stéréochimie, mélange racémique. Loi de Biot, excès énantiomérique. Mésomérie. Intermédiaires réactionnels. Catalyseur.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nommer le type de réaction (acide-base, oxydation, réduction, addition, substitution, élimination).</li> <li>- Illustrer les étapes élémentaires d'un mécanisme fourni à l'aide du formalisme des flèches courbes.</li> <li>- Établir la géométrie de carbocations et de carbanions à l'aide de la théorie VSEPR.</li> <li>- Déterminer les différents stéréoisomères formés à partir d'un même carbocation et repérer les couples d'énantiomères et les diastéréoisomères.</li> <li>- Déterminer l'excès énantiomérique à partir de la valeur de l'activité optique d'un mélange.</li> <li>- Identifier les formes mésomères de molécules ou d'ions simples en exploitant des schémas de Lewis fournis.</li> <li>- Comparer la stabilité des intermédiaires réactionnels (carbocation, carbanion et radical) pour interpréter la nature des produits obtenus et leur proportion relative, le mécanisme étant fourni.</li> <li>- Identifier le catalyseur et expliquer son rôle dans un mécanisme.</li> </ul> <p><b>Capacité expérimentale :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Mettre en œuvre un protocole pour différencier deux diastéréoisomères par un procédé physique ou chimique.</li> </ul>

FIGURE 4 – BO Tle SPCL