

# SYNTHÈSE CHIMIQUE : ASPECT MACROSCOPIQUE ET MÉCANISME RÉACTIONNEL

<p>Fonctions chimiques, groupes caractéristiques. Nomenclature. Estérification, oxydation d'un alcool, réduction d'une cétone. Hydrolyse, saponification. Montage de Dean-Stark. CCM.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Identifier les fonctions ester, anhydride d'acide, amide et chlorure d'acyle dans une formule chimique.</li> <li>- Associer un nom à une molécule organique simple.</li> <li>- Écrire l'équation de réaction d'estérification, d'oxydation d'un alcool ou de réduction d'une cétone, en milieu acide ou basique.</li> <li>- Écrire l'équation de réaction de formation d'un ester ou d'un amide.</li> <li>- Identifier les réactifs permettant de synthétiser un ester ou un amide donné.</li> <li>- Écrire l'équation d'hydrolyse d'un ester ou d'un amide en milieu acide ou en milieu basique.</li> </ul> <p><b>Capacités expérimentales :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Réaliser une synthèse suivant un protocole donné.</li> <li>- Réaliser un montage de Dean-Stark.</li> <li>- Mettre en évidence par une CCM un ou des produits issus de l'oxydation d'un alcool.</li> </ul>
<p><b>Mécanismes réactionnels</b></p> <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>
<p><b>Structure et propriétés</b></p> <p>Formule topologique. Familles fonctionnelles : esters, amines, amides et halogénoalcanes. Squelettes carbonés insaturés, cycliques. Isomérisation de constitution. Polymères.</p>	<p>Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée.</p> <p>Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée.</p> <p>Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule. Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.</p>
<p><b>Stratégie de synthèse multi-étapes</b></p> <p>Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. Protection / déprotection.</p>	<p>Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions.</p> <p>Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination.</p> <p>Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions.</p> <p><i>Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.</i></p>
<p><b>Modélisation microscopique</b></p> <p>Mécanisme réactionnel : acte élémentaire, intermédiaire réactionnel, formalisme de la flèche courbe. Modification du mécanisme par ajout d'un catalyseur. Interprétation microscopique de l'influence des facteurs cinétiques.</p>	<p>À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.</p> <p>Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.</p> <p>Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.</p>

**Terminale STL**

## Terminale Générale

### Niveau

1<sup>re</sup> STL ? SPCL ?

### Commentaires du jury

— LC 2020

### Bibliographie

—

### pré-requis

- Schéma de Lewis
- VSEPR
- Notion de carbocation et de lacune

# Expériences

- Synthèse de l'aspirine. J. Mesplède et C. Saluzzo, p.127, *100 manipulations de chimie organique et inorganique*.
- 

## Table des matières

<b>1 Aspect macroscopique : observation expérimentale</b>	<b>2</b>
1.1 Équation bilan . . . . .	2
1.2 Le montage : un aspect macroscopique et pratique . . . . .	3
1.3 Présentation des réactions . . . . .	3
1.4 Limitation . . . . .	4
<b>2 Aspect microscopique : les outils</b>	<b>4</b>
2.1 Electronégativité . . . . .	4
2.2 Electrophilie et nucléophilie . . . . .	5
<b>3 Le formalisme des mécanisme réactionnels</b>	<b>5</b>
3.1 Flèches courbes . . . . .	5
3.2 Exemple d'application . . . . .	6
3.3 Retour au bilan . . . . .	6
3.4 Rôle du catalyseur . . . . .	6
<b>4 Annexe : molécules</b>	<b>6</b>

## Introduction

Au niveau macroscopique, le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques. Cependant, ces équations de réaction sont globales. Elles décrivent les réactifs présents initialement et les produits obtenus à la fin de la réaction, mais elles ne permettent pas de rendre compte de l'interaction entre les réactifs à l'échelle microscopique. Or, pour contrôler les réactions et mettre en œuvre de nouvelles synthèses, il est primordial que le chimiste puisse décrire le déroulement d'une transformation chimique.

*Idée de la leçon et manip : On se base sur l'aspirine on essaye de comprendre pourquoi on observe qu'un protocole conseil de mettre de l'acide sulfurique. On observe que l'équation bilan est insuffisante. Comment faire ? Pour se rendre compte qu'il peut y avoir plusieurs étapes on présente la catalyse de l'eau oxygéné par du Fer III. Enfin on présente tout le mécanisme de l'aspirine et on souligne le rôle du catalyseur. On caractérise quand même à la fin que l'on a bien le produit souhaité.*

## 1 Aspect macroscopique : observation expérimentale

### 1.1 Équation bilan

C'est à l'échelle macroscopique, que nous avons travailler jusqu'à présent.

Une transformation chimique est un changement de système entre un état initial et final. Ceci peut se modélisé par une ou plusieurs réactions chimiques.

L'échelle macroscopique correspond à un nombre d'entités chimiques de l'ordre de la mole. C'est à cette échelle que s'écrivent les équations bilans. C'est une échelle pratique, parce qu'elle correspond à ce que l'on voit quand on manipule en laboratoire

Dans notre exemple :

Ce que veux dire cette équation bilan, c'est que pour 1 mole d'acide salicylique et 1 mole d'anhydride acétique on forme 1 mole d'aspirine. Mais il faut rappeler qu'une mole c'est  $10^{23}$  molécules. C'est ce qu'il se passe globalement sur tout cet ensemble de molécule. Les coefficients stoechiométriques correspondent donc à des nombre de moles et pas de molécules.

De plus les indices (s) et (aq) par exemples correspondent aux propriétés macroscopique de la matière.

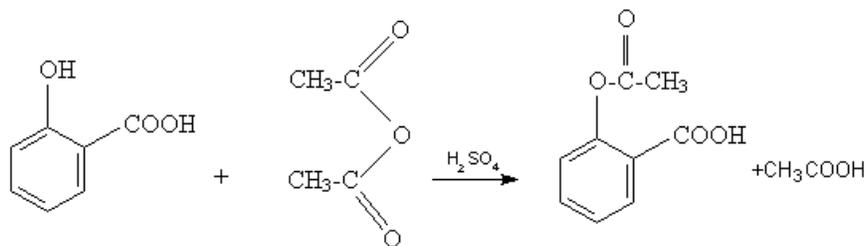


FIGURE 1 – Réaction de la synthèse de l'aspirine

## 1.2 Le montage : un aspect macroscopique et pratique

Il ne faut pas oublier que la chimie est une science expérimentale : il y a un aspect pratique à garder en tête, que ce soit en terme de techniques expérimentales ou de règles de sécurité.

On a synthétisé de l'aspirine à l'aide d'un montage à reflux (en préparation) : c'est un solide blanc. D'abord, on va s'assurer que c'est bien de l'aspirine : on va mesurer sa température de fusion. Elle est tabulée à 135 °

Synthèse de l'aspirine :

On réalise la synthèse de l'aspirine en suivant le livre "100 manipulations de chimie" J.Mesplède, C.Saluzzo page 147

2g d'acide salicylique suffisent !!

On montre le montage et le produit obtenu. Si on a le temps, on fait une recri...

## 1.3 Présentation des réactions

On vient de voir que l'équation bilan traduit la transformation de la matière à l'échelle macroscopique. Par exemple, vous connaissez les équations bilans des réactions acido-basiques et des réactions d'oxydo-réduction.

En chimie organique, on distingue 3 nouveaux types de réaction, en fonction du bilan :

- **Réaction d'addition** : Dans une réaction d'addition, des atomes, ou groupes d'atomes, sont ajoutés aux atomes d'une liaison multiple. Elle implique donc l'existence d'une double liaison ou d'un cycle. Exemple : action du dibrome sur un alcène.

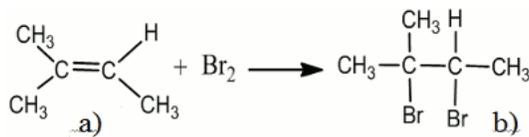


FIGURE 2 – bromation

On a ajouté un Br sur chaque carbone de la double liaison initiale.

- **Réaction d'élimination** : Dans une réaction d'élimination, des atomes, ou groupes d'atomes, portés par des atomes adjacents sont éliminés pour former une liaison multiple ou un cycle. C'est un peu l'inverse d'une addition. Exemple : chauffage de 2-méthylbutan-2-ol en milieu acide pour former le 2-méthylbutan-2-ène (dessiner le bilan).

On voit ici qu'on a éliminé le groupement OH et un H sur 2 atomes de carbones adjacents, pour former une double liaison entre les 2.

- **Réaction de substitution** : Dans une réaction de substitution, un atome, ou groupe d'atomes, est remplacé par un autre atome, ou groupe d'atome. On peut remarquer qu'une élimination suivie d'une addition d'un autre produit correspond à une substitution. Exemple : la fameuse aspirine...

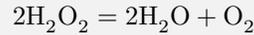
On a remplacé le groupement OH par un groupement CH<sub>3</sub>COO-.

On a distingué ces 3 types en chimie organique, mais dans certains cas des réactions acide-base et/ou d'oxydo-réduction sont aussi utilisées en chimie organique (surtout acide base!).

## 1.4 Limitation

Ces outils représentent un bilan de ce qui s'est passé. En aucun cas, on comprend le détail de la transformation. Par exemple, dans le cas de la synthèse de l'aspirine, comment agit le catalyseur ? La réaction se fait-elle "d'un seul coup", ou peut-on en identifier des étapes ?

**Observation expérimentale** Lorsque l'on place du fer III dans du  $H_2O_2$ , on observe que la réaction de dismutation se fait très vite, alors qu'elle est très lente. **Interprétation** La réaction qui se produit dans le bécher a pour bilan :



Cependant, on ne voit pas apparaître le fer III.

## 2 Aspect microscopique : les outils

Nous avons vu que nous ne pouvions pas expliquer la présence de certaines espèces  $H_2SO_4$ , pourtant, elle est essentielle. Pour mieux comprendre on va regarder plus près.

### 2.1 Électronégativité

Certains atomes ont une affinité électronique plus grande que les autres. Ils veulent être plus proches des électrons. C'est l'électronégativité.

L'électronégativité d'un atome représente sa capacité à attirer les électrons à lui.

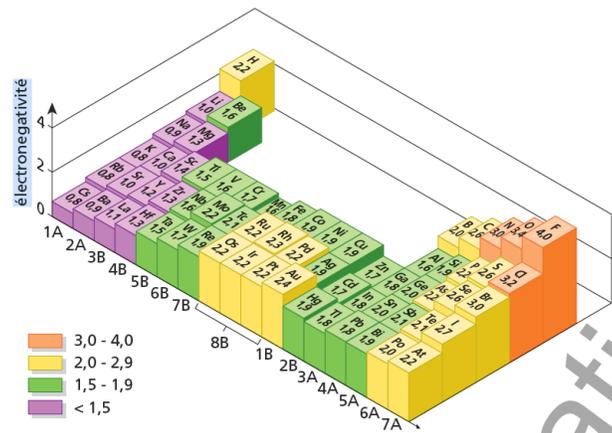


FIGURE 3 – Électronégativité

Globalement plus on va vers la droite et vers le haut du tableau périodique des éléments et plus l'électronégativité augmente.

Il existe plusieurs échelle d'électronégativité : l'échelle de Pauling basé sur les énergie de liaison :

$$\Delta\xi_{AB} = 0.102 \left( E_{AB} - (E_{AA} \times E_{BB})^{1/2} \right)^{1/2}$$

L'échelle de Mulliken qui dépend de l'affinité électronique et l'énergie d'ionisation.

$$\xi = 0.317 \frac{A_e + E_I}{2}$$

Globalement on s'en fiche, ce qui est important c'est que ces définition sont assez d'accord pour les atomes d'électronégativité très différente et c'est ce qui nous intéresse

Du fait de la différence d'électronégativité entre les atomes, les liaisons vont être polarisées. C'est à dire que les atomes ne vont pas partager équitablement les électrons mais que l'un des atomes sera plus proche des électrons. C'est le cas de la liaison entre l'oxygène et l'hydrogène dans l'eau, ou encore dans  $HCl$ . Dans  $I_2$  c'est équitable et

on considère également que  $CH$  est équitable. On introduit la notion de charge partielle. Quand un atome est plus électronégatif que son voisin, il attire les électrons à lui et il a donc globalement une charge partielle autour de lui. Ceci est noté  $-\delta$  pour l'atome le plus électronégatif et  $+\delta$  pour le plus électropositif. Ceci est une information très importante car comme nous l'avons vu avec le modèle de Lewis, les liaisons chimiques sont des mises en commun d'électrons et donc les réactions chimiques des réorganisations de ses électrons.

Exemple de l'eau

Avec nos bases d'électrostatique, on sait que les pôles  $+$  attirent les pôles  $-$ . Aussi, on peut commencer à sentir que certains sites vont en attirer d'autres.

## 2.2 Electrophilie et nucléophilie

*Pas d'orbitale, pas de HSAB, évidemment on se limite à des cas simples de nucléophilie/électrophilie*

On sait qu'une liaison chimique est la mise en commun de doublets d'électrons entre 2 atomes. Lors d'une réaction chimique, des liaisons sont cassées et d'autres reformées : il y a des électrons qui changent de place. En fait, on peut souvent interpréter une réaction comme un mouvement d'électrons. Le plus souvent, un atome avec beaucoup d'électrons, va se lier avec un atome qui en a peu en lui donnant des électrons.

Dans une réaction, l'atome donneur d'électrons est appelé le **nucléophile**. Son excès d'électrons est lié à son électronégativité : s'il est plus électronégatif que ses voisins, il aura tendance à être entouré de plus d'électrons. Il aura donc une charge partielle  $\delta-$ , voire une charge  $-$ .

A l'inverse, l'atome qui reçoit les électrons est appelé **électrophile**. Souvent moins électronégatif que ses voisins, il a une charge partielle  $\delta+$ , voire même une charge  $+$ . On comprend que l'**électrophile** aime recevoir des électrons : il aime les électrons.

Le nucléophile aime donner ses électrons : il cherche des noyaux d'atomes avec peu d'électrons pour se lier.

Exemples d'électrophiles et de nucléophiles (faire les exemples un par un, un peu en mode "quizz" ?) :

$H_2O, NH_3, -OH, COOH, -O^-, C^+$  (selon le programme),  $Cl^-, Br^-, I^-, C-OH, C=O, \dots$ . En profiter pour des rappels de nomenclature ? Cas "spécial" : rappelez-vous, on a vu aussi les carbocations : des atomes de carbones auxquels il manque des électrons. Ces espèces-là sont très électrophiles.

Dans notre cas de l'aspirine, on est partis de l'acide salicylique et de l'anhydride acétique : beaucoup de groupements potentiellement nucléophiles et électrophiles. A partir de tout ça, on va essayer de comprendre ce qu'il se passe lors de la transformation des réactifs en aspirine.

## 3 Le formalisme des mécanismes réactionnels

On va maintenant faire le lien entre les endroits où une réaction va préférentiellement se faire et équations bilans. On a vu qu'un nucléophile et un électrophile pouvaient échanger des électrons, conduisant à la rupture d'une liaison et la formation d'une liaison. Or, dans la synthèse de l'aspirine, il y a plusieurs liaisons formées et brisées : on va diviser la transformation chimique en plusieurs étapes élémentaires.

### 3.1 Flèches courbes

A chaque étape, on part de l'analyse des molécules présentes (nucléophilie/électrophilie) et on déduit comment va se passer la réaction.

Pour représenter un mouvement d'électrons, on utilise des **flèches courbes** : elles représentent le mouvement DOUBLET D'ELECTRONS, et va vers un ATOME. (Bien INSISTER sur les mots IMPORTANTS). Ça c'est la règle numéro 1 des flèches courbes.

Le doublet d'électrons est porté par un atome **nucléophile** (= qui a plein d'électrons), et va vers un atome **électrophile** (= qui a pas bcp d'électrons).

**Règle numéro 2 des flèches courbes** : une flèche arrive sur un atome électrophile : son nombre d'électrons augmente. Il doit alors vérifier la règle de l'octet, pour cela 2 possibilités :

- Soit il respectait déjà la règle de l'octet : alors des électrons doivent partir de cet atome ; une autre flèche courbe part d'un des doublets de l'atome électrophile.
- Soit cet atome ne respectait pas la règle de l'octet, et manquait d'électrons : dans ce cas, la flèche peut arriver sans problème.

## 3.2 Exemple d'application

Dans le cadre du programme, on aura uniquement à tracer les flèches courbes, les étapes seront données.

On reprend l'exemple de l'aspirine là où on s'était arrêtés, dans la détermination des nucléophiles et électrophiles. La première réaction fait état d'un échange de  $H^+$  entre l'anhydride acétique et l'acide sulfurique : c'est une réaction acide base, que vous connaissez !

On peut regarder le mécanisme en termes de flèches courbes : on représente le  $H^+$  avec une lacune, et on regarde où il se retrouve à l'étape d'après.

On a la première étape. On regarde le résultat de l'étape suivante : il semble que l'oxygène de l'alcool se soit accroché au carbone de l'anhydride : tentons une flèche courbe (en direct : bien dire qu'on part du Nuophile vers l'Éphile, première règle). Est-ce que la flèche peut arriver (2eme règle) ? Non, une autre flèche doit partir. On voit que l'oxygène, chargé +, prendrait bien des électrons : ça tombe bien, on fait la 2<sup>e</sup> flèche, on voit que ça colle avec le résultat de l'étape.

On continue, on regarde à nouveau l'étape suivante. on voit un échange de  $H^+$ , encore une réaction acide-base.

Ensuite un groupement se détache, on l'identifie. Comment détacher ce groupement du carbone ? Si une flèche arrive au carbone, on pourra le faire partir. On prend un doublet de l'oxygène adjacent et on fait partir l'acide acétique.

Reste à retirer un  $H^+$  par une nouvelle réaction acide base. On obtient bien l'aspirine, et surtout on retrouve le  $H^+$  de départ ! Il est régénéré.

## 3.3 Retour au bilan

On fait la somme de toutes les étapes élémentaires et on retrouve le bilan ! La boucle est bouclée. On voit que le rôle de  $H^+$  n'apparaît pas.

## 3.4 Rôle du catalyseur

Le  $H_2SO_4$  qui donne des  $H^+$  que l'on a identifié est un catalyseur. C'est un composé qui améliore la cinétique de la réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation bilan.

Grâce au catalyseur, on observe que l'intermédiaire formé a un carbone plus électrophile. C'est cette caractéristique qui permet à la réaction d'avoir lieu rapidement.

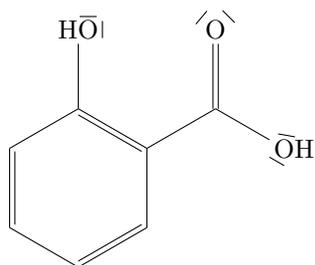
On observe qu'au cours de la réaction il est reformé.

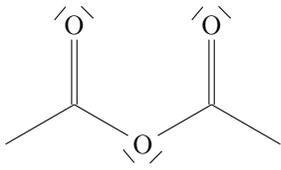
C'est grâce à cet allé retour que nous avons fait entre l'échelle microscopique et macroscopique que nous avons pu identifier le rôle du catalyseur.

## Conclusion

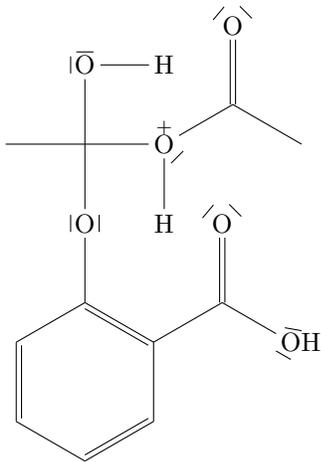
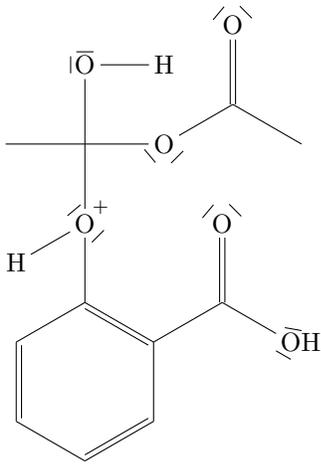
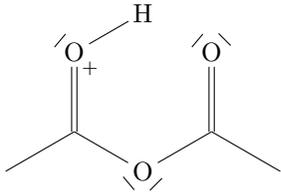
On a vu aujourd'hui comment faire le lien entre plusieurs échelles : on a appris à interpréter des bilans macroscopiques à l'aide des mécanismes réactionnels, modèle microscopique de la transformation chimique. Cependant, on a vu dans l'exemple de l'aspirine que cette approche nécessite d'être complétée : nous avons identifié plusieurs groupements potentiellement réactifs sur les réactifs. Il va falloir alors développer de nouveaux outils pour comprendre pourquoi des groupements sont plus ou moins réactifs. Pour cela, on part souvent de l'expérience, pour essayer de déterminer quel groupement réagit. Puis on développe des modèles pour tenter d'expliquer les réactions : aujourd'hui, les modèles les plus élaborés font appel à la mécanique quantique...

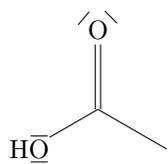
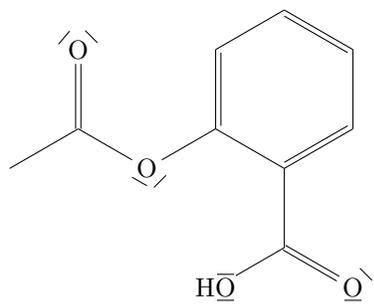
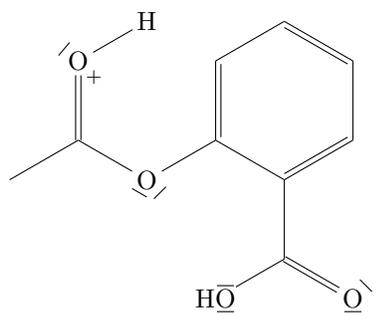
## 4 Annexe : molécules





$\text{H}^+$





⇌