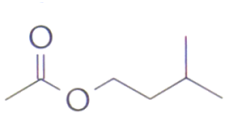
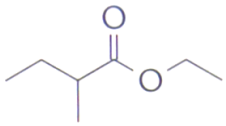
Chapitre H1. Stratégies en synthèse organique

Se positionner : Un peu d'agilité de lecture…

1. Lorsque les pommes murissent, il se forme deux espèces A et B dont les formules topologiques sont données ci-dessous :



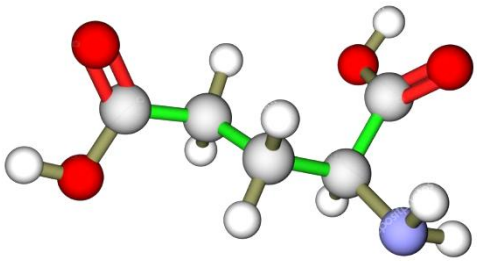
Espèce A



Espèce B

a) Écrire les formules semi-développées, entourer le groupe caractéristique et nommer la fonction.
b) Nommer ces deux espèces A et B.
c) Justifier que ces deux espèces sont isomères de constitution.
d) Proposer la formule topologique d'un acide carboxylique à chaine linéaire isomère de constitution de A et B.

2. L'acide glutamique est un acide aminé non essentiel, il est produit par l'organisme mais est souvent sécrété en quantité insuffisante, il est donc important de l'apporter également par l'alimentation. Le glutamate est également un des neurotransmetteurs les plus actifs du cerveau.
On donne ci-contre le modèle moléculaire de l'acide glutamique.



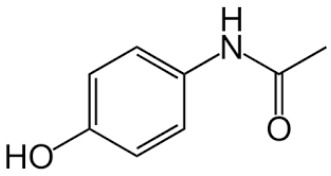
a) Écrire la formule topologique, entourer les groupes caractéristiques puis nommer les fonctions.

b) Écrire la formule brute.

3. On considère les noms des 3 espèces chimiques suivantes :
A : le fluorure de méthyle (utilisé autrefois comme fluide frigorigène, interdit aujourd'hui pour préserver la couche d'ozone).
B : le 1-chlorobutane (peut être utilisé comme vermifuge par les vétérinaires).
C : le 2-bromo-3méthylhéxane.
On donne les électronégativités de quelques atomes : $\chi_C = 2,55$ $\chi_{Br} = 2,96$ $\chi_{Cl} = 3,16$ $\chi_F = 3,98$
a) Écrire les formules topologiques et formules brutes de ces 3 composés.

b) A partir des valeurs des électronégativités, montrer que ces molécules présentent une caractéristique au niveau de la liaison C-X entre l'atome de carbone et l'atome d'halogène X.

4. On donne la formule topologique de la molécule de paracétamol, antalgique (anti-douleur) et antipyrétique (anti-fièvre).
a) Entourer les groupes caractéristiques puis nommer les fonctions organiques.
b) Écrire la formule brute.



c) Les précédentes molécules étudiées en 1,2,3 sont toutes des squelettes carbonés **saturés** alors que la molécule de paracétamol présente un squelette carboné **insaturé**. Cette molécule présente deux types d'insaturation. En déduire ce qu'on appelle un squelette carboné insaturé.

Activité 1 : Inventaire des stratégies de synthèse

. . . . . .

Lire le paragraphe B du modèle.

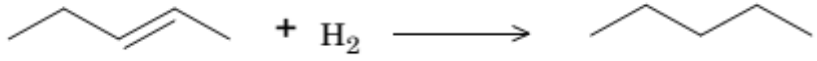
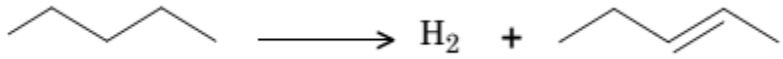
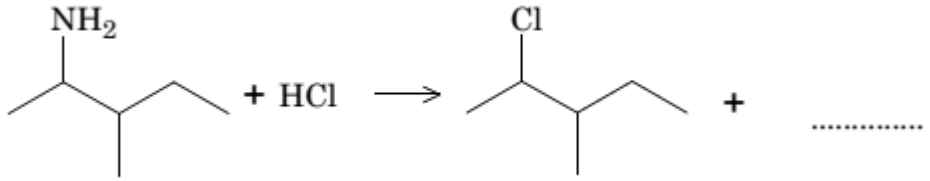
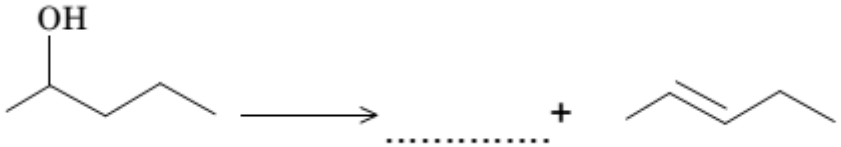
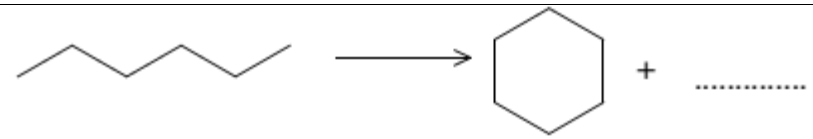
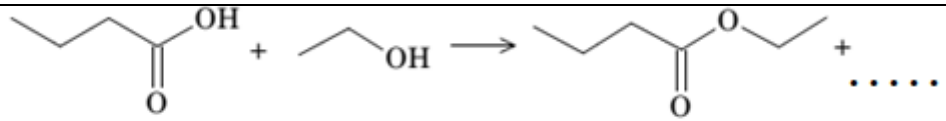
A- Identification de la nature d'une réaction : Quelle modification ? Quelle catégorie ?

On considère 6 réactions qui peuvent constituer un extrait d'un catalogue de réactions fondamentales très fréquentes en chimie organique.

1. Compléter si besoin les équations des réactions avec des formules (de molécules ou ions) usuelles afin d'équilibrer les équations.

2. Pour chaque réaction, entourer la partie modifiée puis indiquer s'il y a modification de la chaine carbonée, du groupe caractéristique (ou les deux).

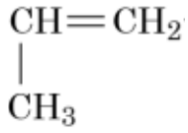
3. Identifier dans chaque cas la catégorie de la réaction.

Équation de réaction	Modification de	Catégorie
(1) 	❒ chaine ❒ groupe	
(2) 	❒ chaine ❒ groupe	
(3) 	❒ chaine ❒ groupe	
(4) 	❒ chaine ❒ groupe	
(5) 	❒ chaine ❒ groupe	
(6) 	❒ chaine ❒ groupe	

B- Des molécules géantes : les polymères

Des polymères naturels existent comme l'amidon, la cellulose (tissu végétal mais aussi l'écorce des arbres), caséine (protéine du lait), la soie… mais on pense surtout aux polymères synthétiques qui ont envahi notre quotidien : les plastiques.

1. Une molécule de polymère est constituée d'un motif qui se répète un très grand nombre de fois. Entourer ci-contre le motif de chacun des polymères cités.
2. Ces polymères sont obtenus par la réaction de polymérisation d'une molécule insaturée appelée monomère, un très grand nombre de fois. On donne ci-contre la formule du monomère du polypropylène : c'est le *propène* (ancien nom : *propylène*)

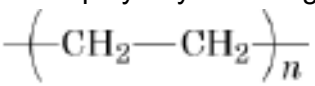


a. A quelle catégorie de réaction une polymérisation de ce type correspond-elle ?

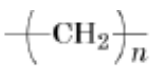
b. Donner la formule semi-développée du monomère du polyéthylène et du polystyrène.

3. Le formule d'un polymère peut être simplifiée.

La formule du polyéthylène est généralement notée :

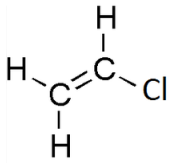


et non



Expliquer ce choix et indiquer ce que représente « n ».

4. Donner les formules du polystyrène et du polypropylène avec cette même notation.
5. Le PVC est un polymère obtenu à partir du monomère chloroéthène dont la formule développée est donnée ci-contre (son autre nom est le *chlorure de vinyle*).

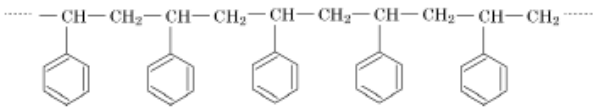


   a. En déduire la formule semi-développée du polymère, puis entourer le motif.
   b. Proposer une signification pour l'acronyme PVC.

Documents : Exemples de polymères

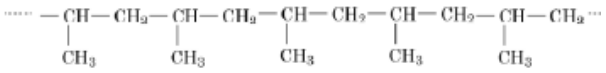
Le polystyrène

Le polystyrène est issu de la pétrochimie. Il est obtenu par polymérisation du styrène.



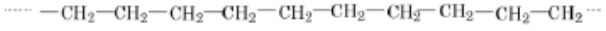
Le polypropylène

Inventé en 1954, le polypropylène est un plastique hydrophobe et facilement recyclable, actuellement utilisé pour la fabrication des bouteilles d'eau.



Le polyéthylène

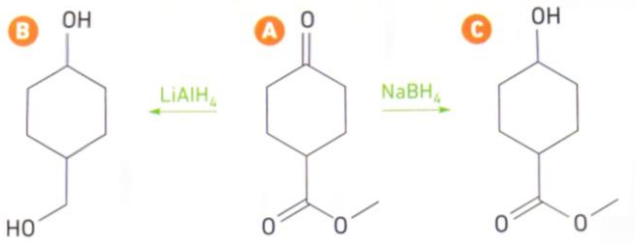
Le polyéthylène est un polymère de synthèse très employé, il compose notamment la moitié des emballages plastiques et, avant d'être remplacé par le polypropylène, était aussi utilisé pour la fabrication des bouteilles d'eau.



C- Protection / déprotection

*Une molécule organique renferme en général de nombreux groupes caractéristiques. Sa synthèse peut nécessiter un enchainement de nombreuses étapes complexes. Il est parfois nécessaire de protéger un groupe en ajoutant 2 étapes : une étape de **protection** qui permet de bloquer le groupe qui risquerait d'être détruit mais il faut à la fin une étape supplémentaire de **déprotection**.*

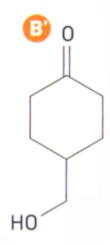
On s'intéresse ici à titre d'exemple à l'action réductrice de composés appelés « hydrure » comme $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$.



1. On donne ci-contre les schémas simplifiés de deux synthèses à partir d'un même composé A.

a) Entourer les groupes présents dans le composé A puis nommer les fonctions.

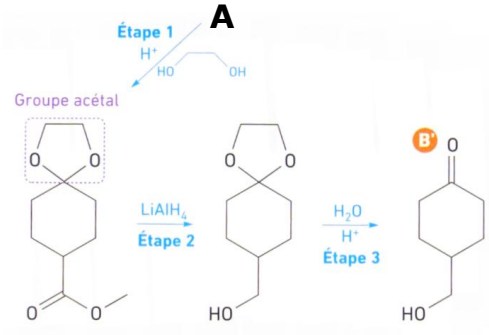
b) En fait, on souhaite fabriquer le composé B' à partir du composé A. Proposer une méthode.



2. On donne ci-dessous un enchainement de 3 étapes.

   a) Nommer les étapes 1 et 3.

   b) Décrire en quoi l'effet du composé $LiAlH_4$ est-il finalement modifié ?



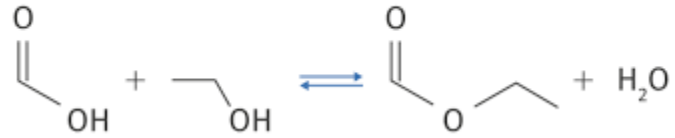
Activité 2 : Identifier les meilleures conditions pour optimiser une synthèse

Le . . . . . (à compléter à l'issue de la question 1) est un ester à odeur de rhum, utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire et comme solvant de certaines résines, il est donc produit par l'industrie chimique.

On cherche à identifier les conditions expérimentales les plus favorables en termes de vitesse de formation et rendement afin d'optimiser cette synthèse.

Partie A : analyse préalable

1. On donne l'équation de cette réaction :



(1) (2)

Réécrire cette équation avec les formules semi-développées, entourer les groupes fonctionnels et nommer les fonctions puis nommer les différentes espèces chimiques.

2. Compléter de manière littérale le tableau d'avancement de la réaction d'estérification pour un mélange quelconque de n_1 mol d'acide méthanoïque et n_2 mol d'éthanol.

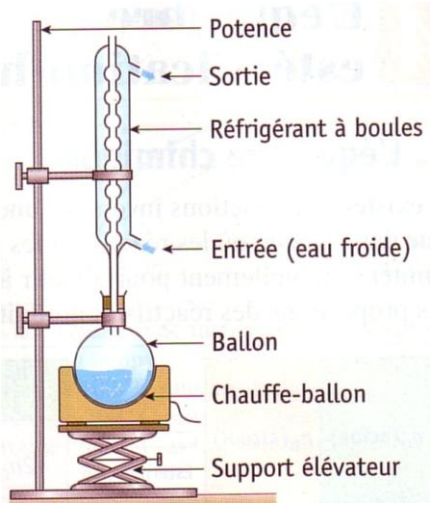
Équation	Avancement (mol)				
État initial					
État final théorique					
État final réel (expérience)					

3. Dans l'hypothèse où la réaction n'est pas totale, quelles sont les espèces chimiques présentes à l'état final ?

4. Proposer une expression pour définir le rendement d'une telle synthèse

On propose d'étudier deux protocoles afin d'identifier les meilleures conditions possibles en termes de cinétique et de rendement.

PROTOCOLE 1 : **MONTAGE DU CHAUFFAGE A REFLUX**



1. Première étape : estérification

- Dans le ballon, introduire avec précaution

ET sous la hotte : un volume V_1 = 10,0 mL d'acide méthanoïque (pipette automatique) et un volume V_2 = 15,0 mL d'éthanol (pipette automatique), 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On maintient une ébullition douce pendant 30 min environ (thermostat à mi-échelle).

2. Deuxième étape : séparation de l'ester, lavage et séchage de la phase organique

a) Refroidissement et rinçage

On arrête le chauffage, on abaisse le chauffe-ballon et on laisse refroidir.

b) Isolement (rinçage puis séparation)

- On verse dans le ballon environ 50 mL d'eau salée prélevée dans un bécher.
- On verse le contenu du ballon à l'aide d'un entonnoir dans l'ampoule à décanter, en veillant à bien laisser les grains de pierre ponce dans le ballon. On rince bien à l'eau pour tout récupérer.
- On agite, on dégaze puis on laisse reposer. On éliminer la phase aqueuse.
- Après avoir taré l'éprouvette graduée vide on peut déterminer la masse de la phase organique. On suppose qu'on obtient (masse du produit brut) : **m = 13,4 g**
- Le volume du produit brut recueilli est : **V = 14,6 mL**

3 Exploitation

1. Calculer la masse volumique de ce liquide. Comparer la valeur de ρ_{liq} à celle indiquée dans les données.
2. À l'aide du tableau des données physico-chimiques, calculer les masses et les quantités de matière de chacun des réactifs. Compléter le tableau d'avancement ci-dessus avec les valeurs numériques en considérant la réaction totale.
3. Le mélange a-t-il été préparé dans les proportions stœchiométriques ou a-t-on choisi de mettre un réactif en excès ?
4. Quelle est la masse théorique maximale d'ester que l'on peut obtenir ? Comparer cette masse théorique et la masse de produit brut obtenue expérimentalement. Commenter.
5. Le rendement η d'une synthèse est défini comme *le rapport de la masse expérimentale de produit obtenu par la masse maximale théorique (si les conditions de la synthèse étaient optimales)*. Exprimer le rendement de cette synthèse puis calculer sa valeur exprimée en pourcentage.
6. **Indiquer les choix expérimentaux faits dans le protocole 1 pour optimiser cette synthèse. Quels sont les avantages et inconvénients de cette méthode ?**

Données physico-chimiques :

	masse molaire M en $g.mol^{-1}$	Masse volumique en $g.cm^{-3}$	Température d'ébullition en °C	Solubilité dans l'eau
Acide méthanoïque	46,0	1,22	100,7	totale
éthanol	46,0	0,79	78,5	totale
méthanoate d'éthyle	74,0	0,91	54,3	faible

PROTOCOLE 2 : MONTAGE À DISTILLATION

1. Étude expérimentale

- Dans le ballon, introduire avec précaution

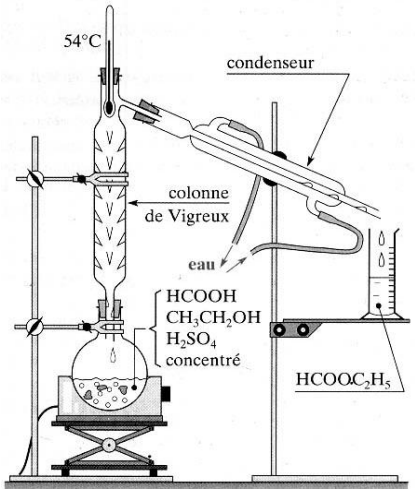
ET sous la hotte : un volume V_1 = 10,0 mL d'acide méthanoïque (pipette automatique) et un volume V_2 = 15,0 mL d'éthanol (pipette automatique), 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce (spatule).

- Réaliser le montage de distillation fractionnée (voir schéma ci-contre),faire vérifier le montage par le professeur avant de chauffer.
- Placer le thermostat à mi-course en surveillant, de temps en temps, la température en haut de la colonne.
- Lorsque la distillation commence, vérifier que la température se stabilise vers 54 °C en haut de la colonne.

La distillation est terminée quand la température en haut de la colonne varie. Si elle semble dépasser 54 °C, arrêter le chauffage et descendre le chauffe ballon.

Volume de liquide recueilli **V = 18,1 mL.**

Masse du liquide **m = 16,3 g.**



2. Exploitation

1. Calculer la masse volumique du liquide recueilli. Conclure.
2. Calculer le rendement η de la synthèse.
3. **Indiquer les choix expérimentaux faits dans le protocole 2 pour optimiser cette synthèse. Quels sont les avantages et inconvénients de cette méthode ?**

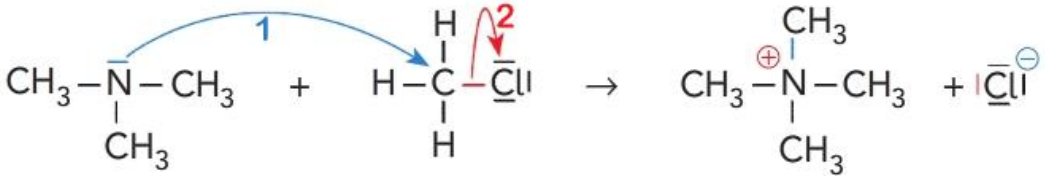
Activité 3 : Mécanismes réactionnels

1. a) La liaison C—Cℓ est polaire. Indiquer les charges partielles.

On redonne ci-dessous les électronégativités :

	hydrogène	carbone	azote	oxygène	chlore
électronégativité	$\chi = 2{,}20$	$\chi = 2{,}55$	$\chi = 3{,}04$	$\chi = 3{,}44$	$\chi = 3{,}16$
schéma de Lewis					

b) En déduire ce qui, au sein de cette liaison, permet d'expliquer le sens du déplacement du doublet d'électrons modélisé par la flèche 1 de l'étape du mécanisme donné ci-dessous. Entourer les sites donneur (en bleu) et accepteur (en rouge) d'électrons.



L'arrivée d'un doublet d'électrons sur un atome déclenche souvent le départ d'un autre doublet.

2. Exemple de la réaction de saponification.

L'ion hydroxyde réagit avec l'éthanoate de méthyle.

a) Écrire la représentation de Lewis de l'ester ;

b) l'atome de carbone fonctionnel est-il un site *accepteur* ou *donneur* ?

c) Quel rôle va jouer l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde ?

d) Proposer la 1ère étape du mécanisme réactionnel en représentant deux flèches courbes numérotées (1) puis (2) justifiant la formation d'une entité intermédiaire chargée négativement.

d) De quel type de réaction s'agit-il ?

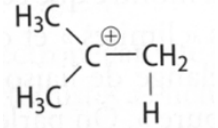
Pour aller plus loin : Retour sur l'activité 1 (estérification)

a) Donner les représentations de Lewis des deux réactifs ainsi que les charges partielles.
b) Écrire la première étape du mécanisme de la réaction sans faire intervenir H+ (catalyseur).
c) Proposer une deuxième étape sachant que l'oxygène de l'alcool se retrouve au final dans la molécule d'ester.

Activité 3 - 3. Exemple d'une hydrohalogénation

La réaction d'addition de bromure d'hydrogène HBr sur le méthylpropène peut être décomposée en deux étapes :

Étape 1 : formation entre autres d'une entité intermédiaire qui a pour représentation de Lewis :



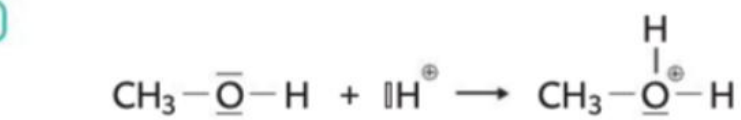
Étape 2 : formation du 2-bromo-2-méthylpropane.

Écrire l'équation de ces deux étapes à l'aide des représentations de Lewis puis schématiser par une flèche courbe les déplacements d'électrons justifiant la formation de ces espèces.

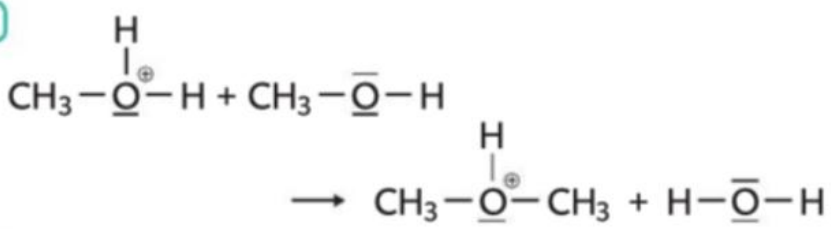
Pour s'entrainer

1/ Le diméthyléther est qualifié de biocarburant. Au laboratoire, il peut être synthétisé par chauffage du méthanol en présence d'acide sulfurique. Le mécanisme de la réaction est donné ci-dessous. Compléter les étapes a et b à l'aide de flèches courbes, et compléter l'étape c avec la formule du produit obtenu.

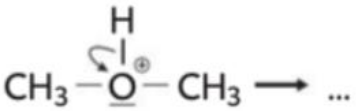
a



b



c

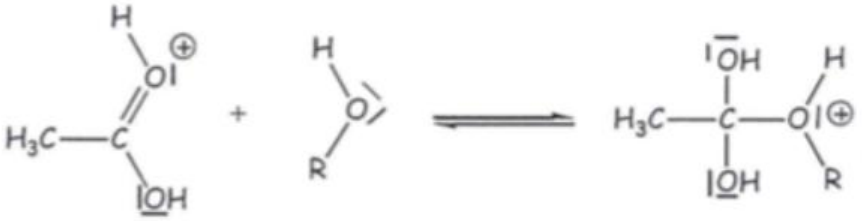


2/ On présente ci-dessous le mécanisme réactionnel de l'estérification de l'éthanoate d'éthyle à l'odeur fruitée en présence d'un catalyseur acide. Compléter les 5 étapes du mécanisme réactionnel avec les flèches courbes.

Etape 1 :



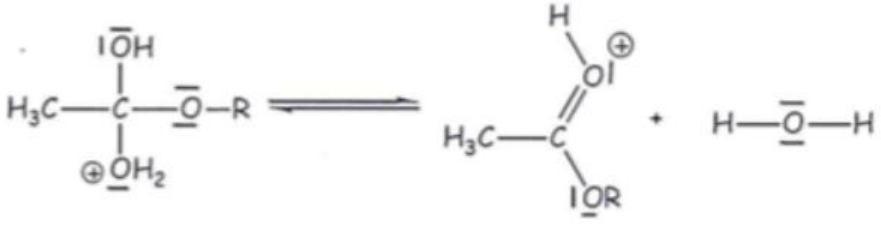
Etape 2 :



Etape 3 :



Etape 4 :



Etape 5 :

