

Séquence 7

Transformation en chimie organique

Problématique

L'écorce de saule est connue depuis l'Antiquité pour ses vertus curatives concernant la douleur et la fièvre. La substance responsable de ces propriétés est la salicyline de formule ci-contre :

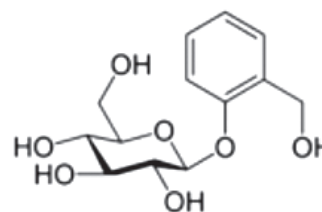
Cette molécule présentait l'inconvénient d'être très agressive pour l'estomac.

Vers la fin des années 1890, un chimiste allemand, Felix Hoffmann, synthétisa une molécule dérivée de la salicyline et nettement mieux tolérée par l'estomac : l'acide acétylsalicylique (nom commercial : Aspirine) de formule ci-contre :

L'acide acétylsalicylique peut être synthétisé à partir de la salicyline ; pour cela, il faut lui faire subir plusieurs transformations chimiques de manière à modifier ses groupes caractéristiques.

On met en œuvre des réactions chimiques appartenant à de grandes familles de réactions de chimie organique dans lesquelles des sites donneurs d'électrons entrent en interaction avec des sites accepteurs d'électrons.

Cette séquence a pour objectif de nous faire découvrir cet aspect important de la chimie.



Sommaire

1. Prérequis
2. Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique
3. Grandes catégories de réactions en chimie organique
4. Liaison chimique polarisée, sites donneurs et sites accepteurs de doublet d'électrons
5. Interaction entre sites donneurs et sites accepteurs
6. Pour clore la séquence

1

Prérequis

A

Objectifs

- Reconnaître les groupes caractéristiques : alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.

B

Rappels

La notion de **groupe caractéristique** a été étudiée en classes de 2^{de} puis de 1^{re} S. C'est un ensemble d'atomes liés entre eux et dont un au moins n'est pas un atome de carbone.

Ce groupe d'atomes confère, à la molécule qui le porte, des propriétés particulières.

Les composés organiques peuvent être classés par **famille** en fonction de leurs propriétés chimiques ; en effet, on remarque que certains composés réagissent de manière similaire vis-à-vis d'un réactif donné.

Cette analogie de comportement trouve son origine dans une analogie de structure : les molécules d'une même famille possèdent le même **groupe caractéristique**. Un groupe caractéristique est donc un atome ou un groupe d'atomes qui caractérise la famille.

Les principaux groupes caractéristiques sont :

Nom	Hydroxyle	Amine	Carbonyle
Formule développée	—O—H	$\begin{array}{c} \\ \text{—N—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—} \end{array}$

Nom	Carboxyle	Ester	Amide	Ether-oxyde
Formule développée	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—O—C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—N—} \\ \end{array}$	C—O—C

Pour des molécules de la chimie organique possédant un nombre important de carbones, il est intéressant de remplacer les formules développées ou semi-développées par des formules topologiques où l'on n'écrit plus les symboles C et H du carbone et de l'hydrogène.

Les molécules qui possèdent une double liaison C = C peuvent aussi être des diastéréoisomères. En effet, si les deux carbones de cette double liaison sont liés à des groupements différents, suivant la disposition spatiale de ces groupements, on doit distinguer le stéréoisomère Z et le stéréoisomère E.

Un carbone asymétrique est relié à quatre groupements différents, il possède la propriété de chiralité, ce qui veut dire que ce carbone asymétrique et son image dans un miroir plan ne sont pas superposables. Une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique possède donc un isomère appelé énantiomère, qui est son image dans un miroir.



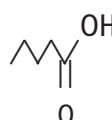
Tests

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

QCM 1

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un alcool primaire.
- c) est un alcool secondaire.
- d) s'appelle le pentan-1-ol.
- e) s'appelle l'acide pentanoïque.
- f) a pour formule topologique :



QCM 2

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH}_3$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un alcool primaire.
- c) est un alcool secondaire.
- d) s'appelle le butan-1-ol.
- e) s'appelle le butan-2-ol.
- f) a pour formule topologique :



- g) possède un atome de carbone asymétrique.

QCM 3

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un alcool primaire.
- c) est un alcool secondaire.
- d) est une amine primaire.
- e) s'appelle le butan-1-ol.
- f) s'appelle la propanamine.
- g) s'appelle l'acide butanoïque.
- h) a pour formule topologique :



QCM 4

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_3$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un aldéhyde.
- c) est un alcool secondaire.
- d) s'appelle la pentan-2-one.
- e) s'appelle la pentan-4-one.
- f) est une cétone.
- g) a pour formule topologique :



QCM 5

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un aldéhyde.
- c) s'appelle l'acide pentanoïque.
- d) s'appelle le 3-méthylpentanal.
- e) s'appelle le butanal.
- f) a pour formule topologique :



QCM 6

La molécule de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOC}_2\text{H}_5$:

- a) est un acide carboxylique.
- b) est un ester.
- c) s'appelle l'acide 2-méthylpentanoïque.
- d) s'appelle le pentanoate d'éthyle.
- e) s'appelle le pentanoate de méthyle.

QCM 7

La molécule de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-NH}_2$:

- a) est un amide.
- b) est un ester.
- c) s'appelle le butanamide.
- d) s'appelle le pentanoate d'éthyle.
- e) s'appelle le butanal.

2

Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique

A

Objectif

Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.

B

Pour débiter

L'indice d'octane d'un carburant est déterminé en comparant, dans un moteur monocylindre à compression variable, sa tendance à la détonation avec celles de mélanges de référence d'indices d'octane connus. Les carburants de référence sont deux hydrocarbures purs choisis pour leur comportement extrême au point de vue détonation : l'heptane normal, très détonant et affecté conventionnellement d'un indice d'octane égal à 0, et un iso-octane, le 2,2,4-triméthylpentane, réfractaire à la détonation et affecté d'un indice d'octane égal à 100. Il existe plusieurs méthodes d'essai ; l'indice d'octane donné doit donc être accompagné de la référence à la méthode utilisée : recherche, moteur, distribution.

Chaque moteur nécessite un carburant ayant un certain indice d'octane minimum pour fonctionner correctement. Un carburant dont l'indice d'octane est trop faible a tendance à provoquer une combustion trop brutale ; il risque aussi de s'enflammer spontanément lors de la compression des pistons dans les cylindres du moteur. Les conditions anormales de la combustion fatiguent alors la bielle et le vilebrequin et provoquent le cliquetis du moteur. En revanche, on peut employer sans problème un carburant dont l'indice d'octane est plus élevé que celui pour lequel le moteur a été conçu. Plus le taux de compression du moteur est élevé, plus la température atteinte lors de la compression du gaz est importante, meilleur est le rendement du moteur et plus l'indice d'octane doit se rapprocher de 100. L'essence ayant un indice d'octane de 95 (par exemple, le sans-plomb SP 95) convient aux moteurs ayant un taux de compression allant jusqu'à 12 : 1 [dans lesquels le volume des cylindres est divisé par 12 entre la position basse et la position haute des pistons], c'est-à-dire à la plupart des moteurs actuels d'automobiles à essence.

Dictionnaire Larousse.

Activité 1



- 1 Trouver la formule développée de trois isomères de formule C_8H_{18} .
- 2 Écrire la formule semi-développée de l'octane ainsi que du 2,2,4-triméthylpentane. Ces molécules sont-elles isomères entre elles ?
- 3 Relier la structure de chacun de ces composés à leur propriété détonante.

C

Cours

1. Modification de chaîne

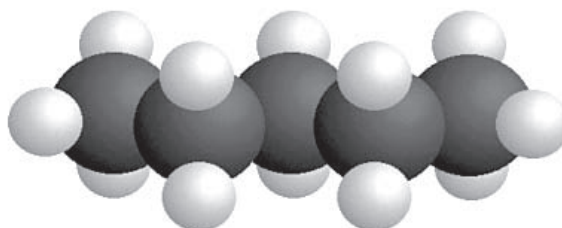
Tout composé organique possède un certain enchaînement d'atomes de carbone appelé **chaîne (ou squelette) carbonée**. Ces atomes de carbone sont liés entre eux par des liaisons covalentes. Ils sont liés aussi à d'autres atomes (H, O, N...).

La chaîne carbonée du propane de formule semi-développée $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ est constituée de trois atomes de carbone. Celle de la propanone $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$ comporte aussi trois atomes de carbone.

Activité 2



Donner la formule semi-développée de la molécule ci-dessous ainsi que son nom.



Une modification de chaîne résulte de l'apparition ou de la disparition d'une liaison (simple, double ou triple) entre deux atomes de carbone au sein de l'espèce chimique principale.

Conséquence possible : création, modification, suppression de groupes caractéristiques.

La modification de la chaîne carbonée des hydrocarbures a des applications en pétrochimie : les produits de la distillation du pétrole ne correspondent pas toujours aux besoins ; il y a nécessité de les transformer en d'autres molécules plus adaptées à la demande du consommateur.

C'est notamment le cas :

- ▶ des essences pour l'automobile (amélioration de l'indice d'octane) ;
- ▶ de la production d'hydrocarbures insaturés qui sont des intermédiaires de synthèse importants pour l'industrie ;
- ▶ de la production de matières plastiques.

Les techniques de modification de la chaîne carbonée sont :

→ Le craquage thermique

Le craquage thermique consiste à chauffer des molécules à longue chaîne carbonée afin de les casser et de les réduire en molécules à chaîne courte.

La nature des produits dépend de différents facteurs dont la température (de 300 °C à 850 °C).

C'est, en particulier, la principale voie de synthèse de l'éthène et du propène. Ces molécules sont à la base de nombreuses applications et synthèses (matières plastiques entre autres).

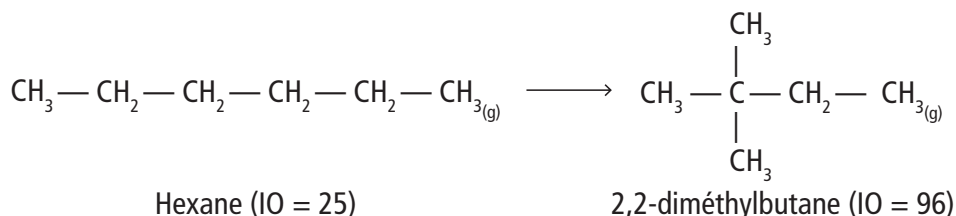
Activité 3



Le craquage du 3-méthylheptane produit du dihydrogène, du propène et de l'éthène. Proposer une équation de réaction possible.

→ La ramification

Le chauffage entre 120 °C et 200 °C permet de transformer une chaîne linéaire en chaîne ramifiée. Par exemple, l'hexane peut ainsi donner du 2,2-diméthylbutane.



I.O. : indice d'octane.

Activité 4

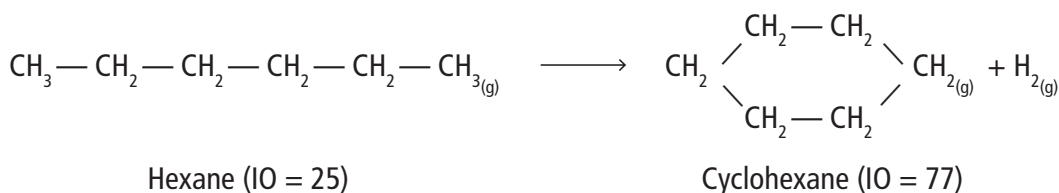


Donner un exemple de formule moléculaire que l'on pourrait obtenir par ramification du pentane.

→ La cyclisation

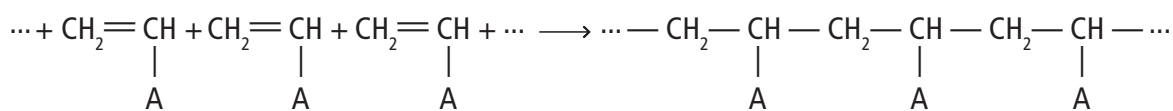
Le chauffage entre 120 °C et 200 °C peut aussi permettre la cyclisation d'hydrocarbures, c'est-à-dire la transformation d'un alcane linéaire en composé à chaîne fermée. Cela est possible si l'alcane possède au moins cinq atomes de carbone.

Exemple

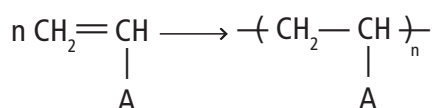


→ La polymérisation

Cette technique consiste en une addition répétée d'un très grand nombre de molécules insaturées appelées monomères. Elle conduit à une macromolécule appelée polymère. Par exemple :



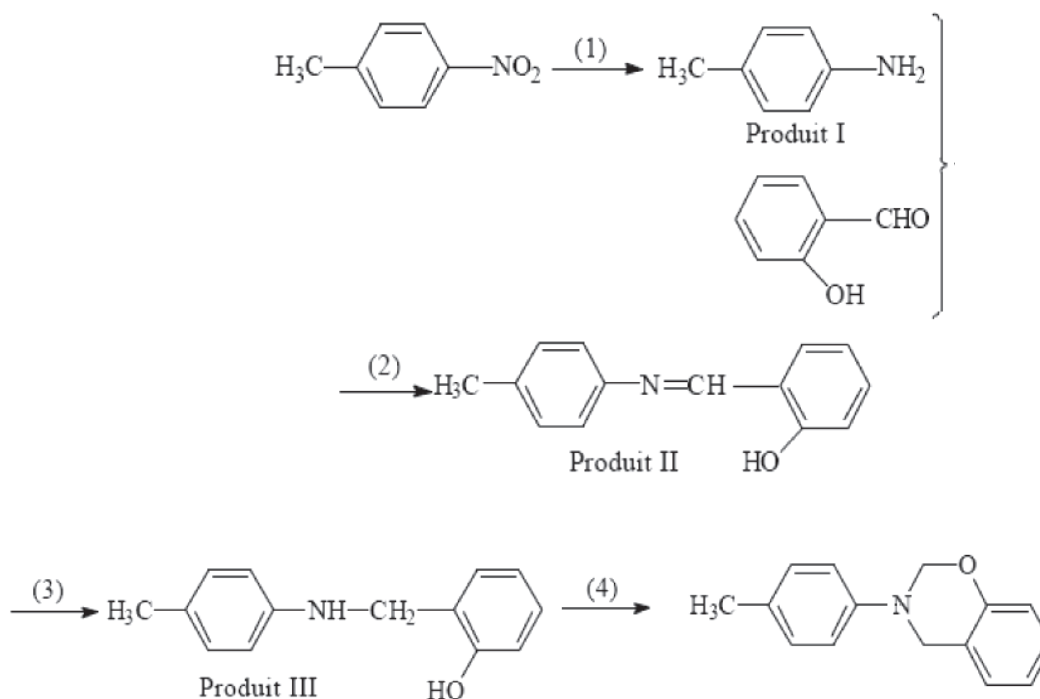
ou encore plus simplement :



n est appelé indice de polymérisation et le groupe — CH₂ — CHA — est appelé motif du polymère.

On synthétise de cette façon le polyéthylène, le polypropylène, le polychlorure de vinyle, etc., qui permettent la fabrication de nombreux objets en matières plastiques.

Dans le domaine de la chimie du vivant, on peut citer la synthèse d'un dérivé d'une benzoxazine (composé bactéricide, antituberculeux).



On constate facilement que les étapes numérotées 1 et 3 correspondent à des modifications de groupe caractéristique puisque la chaîne carbonée est inchangée. Par contre, la réaction présentée dans l'étape 2 est plus délicate à interpréter : les deux molécules de réactifs ont été condensées pour n'en former qu'une seule ayant une chaîne carbonée plus longue, mais il n'y a eu ni apparition ni disparition de liaison C – C. De plus, on retrouve dans les deux parties de la molécule les deux chaînes carbonées des réactifs, inchangées. Cette transformation est donc essentiellement une modification de groupe caractéristique (apparition du groupe -N=CH-).

D

Pour conclure : exercices d'apprentissage

Exercice 1

Classer chacune de ces réactions dans l'une ou/et dans l'autre des catégories : modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.

- ① $\text{CH}_3-\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHO}$
- ② $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
- ③ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- ④ $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

Exercice 2 Le méthanol

Le méthanol est le plus simple des alcools.

① Donner sa formule semi-développée.

Il est produit plus de 25 millions de tonnes de méthanol par an. Ce composé est ensuite utilisé pour diverses applications dont les principales sont :

- a) Oxydation en méthanal $\text{CH}_3\text{-CHO}$.
- b) Substitution en chlorométhane $\text{CH}_3\text{-Cl}$.
- c) Substitution en méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.
- d) Déshydratation intermoléculaire et formation de l'éther-oxyde $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$.

② Classer chacune des réactions précédentes dans l'une ou/et dans l'autre des catégories : modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.

Exercice 3 L'éthène

L'éthène est le plus simple des alcènes.

① Donner sa formule semi-développée.

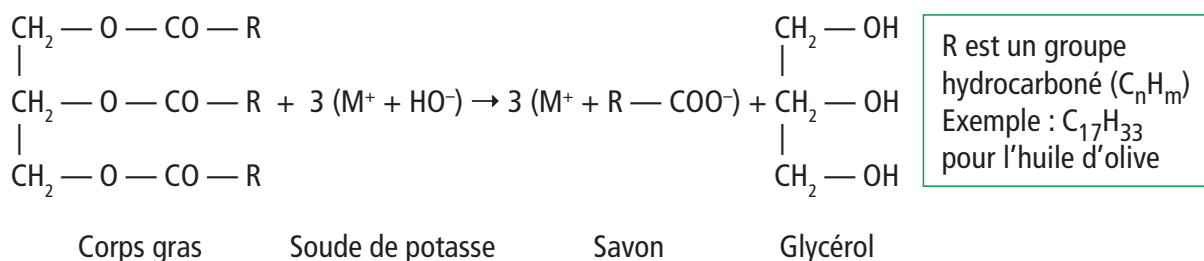
Voici quelques transformations chimiques industrielles de l'éthène ainsi que les applications correspondantes :

- a) Hydratation en éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (solvants).
- b) Polymérisation en polyéthylène (films plastiques).
- c) Chloration en chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CH-Cl}$.

② Classer chacune des réactions précédentes dans l'une ou/et dans l'autre des catégories : modification de chaîne, modification de groupe caractéristique.

Exercice 4 Fabrication d'un savon

La réaction de saponification met en présence un corps gras (huile, le plus souvent) et une solution aqueuse de soude ou de potasse afin de fabriquer un savon, selon l'équation chimique :



En comparant les structures du corps gras et du glycérol, dire s'il y a eu modification de chaîne ou/et modification de groupe caractéristique.

3

Grandes catégories de réactions en chimie organique

A

Objectif

Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

B

Pour débiter

En **chimie organique**, une transformation chimique consiste à faire réagir un substrat, qui est la molécule organique principale que l'on veut transformer, avec un réactif, qui est l'agent de la transformation.

On distingue ainsi trois grands types de réactions, identifiables à partir de l'équation chimique correspondante : les réactions de **substitution**, les réactions d'**addition** et les réactions d'**élimination**.

Le 2-chloro-2-méthylpropane ou chlorure de tertio-butyle, liquide volatil, est préparé par halogénéation du 2-méthylpropan-2-ol.

Activité 7



- 1 Écrire l'équation chimique de la réaction sachant que l'autre réactif est HCl
- 2 De quel type de réaction s'agit-il : substitution, élimination ou addition ?

1) Données

Nom	Formule	Masse molaire (g/mol)	T _{fusion} ; T _{ébullition} (°C)	Densité d	Miscibilité
Acide chlorhydrique	HCl	36,5		1,18	Eau
2-méthylpropan-2-ol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	74,1	25 ; 82	0,79 (pureté en masse : 99,5 %)	Eau ; éthanol ; éther
2-chloro-2-méthylpropane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	92,5	-26 ; 52	0,85	Éthanol ; éther

Les produits utilisés pour cette synthèse étant irritants, il est préférable de travailler avec des gants.

2) Mode opératoire

2-1) Halogénéation

Cette opération se fera de préférence sous la hotte, sinon munir le montage d'un piège à gaz toxiques.

- Dans un ballon de 250 mL, muni d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à reflux et d'un système d'agitation, introduire 30 mL de 2-méthylpropan-2-ol commercial (si nécessaire, faire fondre l'alcool au moyen d'un bain-marie) et 10 g de chlorure de calcium anhydre.
- Par l'ampoule de coulée, introduire dans le mélange, sous agitation, 85 mL d'acide chlorhydrique concentré. Laisser le mélange réactionnel sous agitation pendant 20 minutes.

2-2) Isolement du produit brut

- Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter. Laisser le mélange reposer quelques minutes jusqu'à séparation des phases.
- Éliminer la phase aqueuse.
- Laver rapidement la phase organique avec environ 20 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 50 g.L⁻¹ (dégagement gazeux), puis avec environ 20 mL d'eau jusqu'à neutralité (ph environ égal à 7).
- Recueillir la phase organique et la sécher avec du sulfate de magnésium anhydre.
- Peser le produit brut obtenu.

2-3) Purification

- Rectifier (distiller) le 2-chloro-2-méthylpropane obtenu avec un chauffage assez réduit et recueillir dans un erlenmeyer préalablement taré, placé dans un bain d'eau glacée, la fraction passant entre 49 °C et 51 °C.
- Peser le produit rectifié obtenu.

2-4) Contrôles de pureté

Mesurer l'indice de réfraction du produit purifié.

Activité 8



- 1 Calculer la quantité (mol) de 2-méthylpropan-2-ol placé dans le ballon.
- 2 Sachant que l'acide chlorhydrique est en large excès, en déduire la quantité maximale de 2-chloro-2-méthylpropane que l'on pourrait obtenir.
- 3 Schématiser le montage à réaliser pour rectifier le 2-chloro-2-méthylpropane.
- 4 Un expérimentateur aventureux réalise la même synthèse mais en chauffant à ébullition le mélange dans le montage à reflux. Il obtient un liquide n'ayant pas les mêmes propriétés physiques (odeur, température d'ébullition, indice de réfraction...) que le 2-chloro-2-méthylpropane. Les analyses du produit obtenu permettent de connaître sa formule brute : C₄H₈. De plus, il n'est pas cyclique. Proposer les noms et formules semi-développées possibles pour le produit obtenu. Proposer une équation chimique possible de la réaction qui s'est produite.

C

Cours

On classe les réactions chimiques en 3 grandes catégories :

- Les réactions de **substitution** : réactions dans lesquelles un atome ou un groupe d'atomes (en général, le groupe caractéristique) est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes sur le substrat.

Exemple

Dans l'équation : $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{H-Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-Cl} + \text{H}_2\text{O}$, un alcool (le méthanol) est transformé en halogénoalcane (le chlorométhane) et, plus précisément, un atome de chlore remplace un groupe OH sur le substrat (chaîne carbonée de la molécule organique).

- Les réactions d'**addition** : réactions dans lesquelles le substrat voit l'apparition de deux liaisons simples et la disparition d'un doublet liant ou d'une double liaison. Ces réactions concernent en particulier des molécules (substrats) insaturées, c'est-à-dire possédant une double liaison ou une triple liaison qui entre en jeu lors de la transformation.

Exemple

L'hydratation de l'éthène en éthanol : $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{OH}$ au cours de laquelle une des deux liaisons carbone-carbone de l'éthène se rompt au profit d'une liaison simple entre H, d'une part, et OH, d'autre part, avec un des atomes de carbone du substrat.

- Les réactions d'**élimination** : réactions inverses des réactions d'addition : le substrat voit l'apparition d'un doublet liant ou d'une double liaison et la disparition de deux liaisons simples. Elles permettent la formation de composés insaturés (possédant une double ou une triple liaison) à partir d'un réactif saturé. Dans ce cas, le substrat perd un atome ou un groupe d'atomes.

Exemple

La réaction de déshydratation de l'éthanol en éthène : $\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ au cours de laquelle une molécule d'éthanol perd une molécule d'eau.

D

Pour conclure : exercices d'apprentissage

Exercice 5 Déterminer, pour chaque cas, la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

Réactifs	Produit(s)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{Cl}$
$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
$\text{H}_3\text{C-NH}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{H}_3\text{C-NH-CH}_3 + \text{HCl}$

Exercice 6 Déterminer, pour chaque cas, la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

Réactifs	Produit(s)
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2$	$\text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$
$\text{C}_6\text{H}_6 + 3 \text{H}_2$	C_6H_{12}

C

Cours



On pourra utiliser le tableau des électronégativités de Pauling ci-dessus.

Le calcul de la différence d'électronégativité entre deux atomes liés permet de distinguer les liaisons covalentes polaires des liaisons covalentes non polaires :

- La **liaison covalente non polaire** (correspondant à une différence d'électronégativité $\Delta X \leq 0,4$), qui possède un nuage électronique relativement symétrique. Dans ce cas, l'attraction des électrons vers les noyaux des deux atomes en question est approximativement égale. On parle alors de liaison apolaire. Par exemple, dans une liaison carbone–hydrogène : C-H, l'électronégativité des atomes est respectivement : 2,5 et 2,2 ; cette liaison est donc considérée comme apolaire.

Activité 10



Trouver deux atomes différents autres que l'hydrogène, pouvant engager chacun une liaison covalente peu ou pas polaire avec l'atome de carbone. Justifier les réponses.

- La **liaison covalente polaire (ou polarisée)** ($0,4 < \Delta X < 1,8$). Une molécule est polaire si elle se comporte comme un dipôle électrique, c'est-à-dire si elle possède un moment dipolaire.

Cela signifie que la liaison possède une distribution de charges inégale entre les deux atomes liés à cause de la différence d'électronégativité de ses atomes. Les symboles δ^+ et δ^- représentent respectivement les charges électriques élémentaires partielles positives et négatives de la liaison dont l'atome le plus électronégatif porte la charge partielle négative. Il y a donc une attraction inégale des électrons de la liaison vers les noyaux des deux atomes. Dans ce type de liaison, le nuage électronique n'est pas symétrique comme le premier type de liaison.

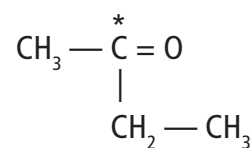
C'est le cas de la liaison carbone–oxygène : C-O pour laquelle la différence d'électronégativité est égale à $3,4 - 2,5 = 0,9$ avec charge δ^- sur O et charge δ^+ sur C.

La détermination de la répartition des charges partielles dans une liaison chimique permet d'identifier les sites donneurs et les sites accepteurs de doublet d'électrons :

- Un **site donneur** de doublet d'électrons est un atome porteur d'un excédent de charges électriques négatives (partielle δ^- ou totale -). En général, ce type d'atome porte au moins un doublet non liant d'électrons. C'est le cas de l'atome d'oxygène dans la molécule d'éthanol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-H}$, dans laquelle O est plus électronégatif que C d'une part et H d'autre part, donc porte une charge partielle δ^- et, de plus, possède deux doublets non liants. C'est aussi le cas de l'atome d'oxygène dans l'ion hydroxyde HO^- : O porte une charge élémentaire - ainsi que trois doublets non liants.
- Un **site accepteur** de doublet d'électrons est un atome porteur d'un excédent de charges électriques positives (partielle δ^+ ou totale +). En chimie organique, il s'agit souvent d'un atome de carbone (du substrat), tandis qu'en chimie

générale, c'est souvent un atome d'hydrogène (réactions acide/base, voir séquence 8).

C'est le cas de l'atome de carbone (repéré par une *) dans la molécule d'éthanoate d'éthyle : dans laquelle O est plus électronégatif que C. Cet atome de carbone porte une charge partielle $\delta+$.



D

Pour conclure : exercices d'apprentissage

Exercice 7

En utilisant le tableau d'électronégativité précédent, prévoir la polarité des liaisons suivantes en précisant la position des charges partielles :

- a) C-H
- b) C-O
- c) O-H
- d) N-H
- e) C-N
- f) O-N
- g) C-Cl
- h) O-Cl

Exercice 8

Pour chaque molécule, repérer les liaisons polarisées et identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

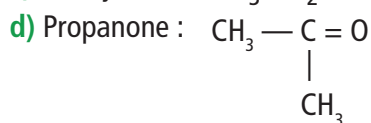
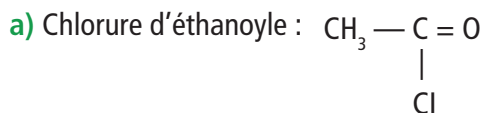
Utiliser le tableau d'électronégativité des éléments ci-dessus.

- a) Ion hydroxyde : HO^-
- b) Chlorure d'hydrogène : H-Cl
- c) Eau : H_2O
- d) Ammoniac : NH_3
- e) Méthane : CH_4

Exercice 9

Pour chaque molécule, repérer les liaisons polarisées et identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

Utiliser le tableau d'électronégativité des éléments page 182.



5

Interaction entre sites donneurs et sites accepteurs

A

Objectif

Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneurs et accepteurs en vue d'expliquer la formation ou la rupture des liaisons.

B

Pour débiter

1. Notion de mécanisme réactionnel

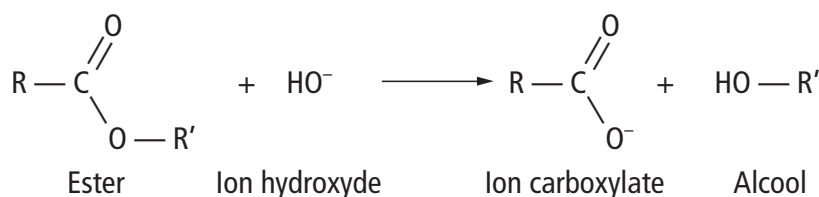
Une transformation chimique subie par un système chimique est modélisée par une réaction chimique, elle-même symbolisée par son équation chimique.

Cette équation fait le bilan des réactifs ainsi que des produits formés par la transformation. La lecture d'une équation chimique se fait à l'échelle macroscopique (en moles d'espèces chimiques).

Le **mécanisme de la réaction**, quant à lui, permet au chimiste de connaître le déroulement de la transformation, c'est-à-dire la manière dont les réactifs ont réagi pour donner les produits. La lecture d'un mécanisme réactionnel se fait à l'échelle microscopique (atomique ou moléculaire).

2. Exemple de la saponification d'un ester

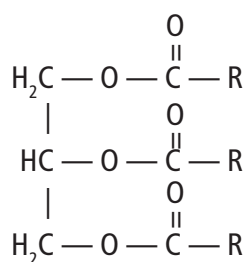
Par exemple, la réaction de saponification (ou hydrolyse en milieu basique) d'un ester est définie par son équation chimique :



Cette équation nous permet de savoir que des ions hydroxyde réagissent avec des molécules d'ester pour donner des ions carboxylate et un alcool.

L'équation chimique nous permet aussi de savoir en quelles proportions les réactifs sont consommés et les produits formés.

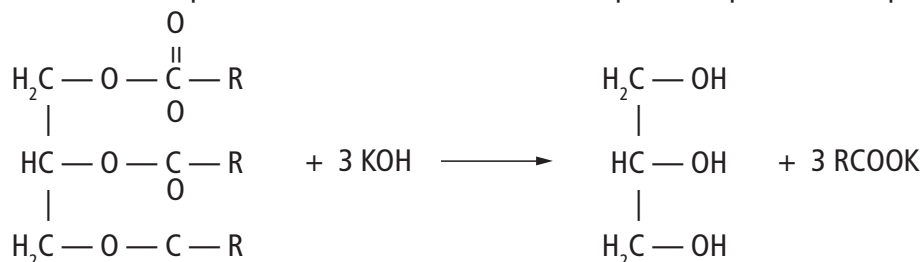
Les corps gras sont des esters d'acides gras et de glycérol ; on les représente par la formule :



R est un groupe hydrocarboné (C_nH_m)
Exemple : $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$
pour l'huile d'olive

Ce composé possède trois fonctions ester ; on le nomme triester.

La réaction de saponification de ce triester est définie par son équation chimique :

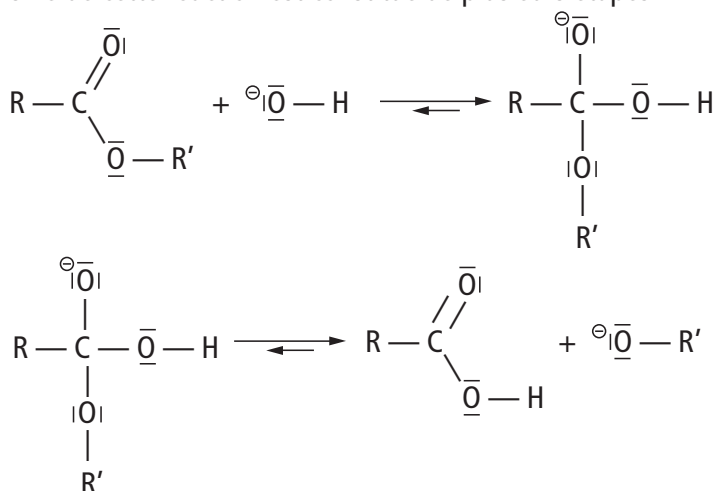


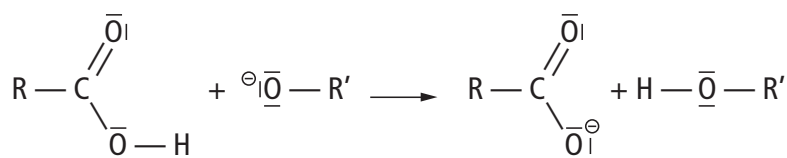
Le trialcool obtenu est le glycérol. Le sel de potassium de l'acide gras de formule RCOOK est un savon, d'où le nom « saponification » pour cette réaction.

Le protocole expérimental est le suivant :

- Dans un ballon de 250 cm³, introduire 10 cm³ d'huile d'olive, 6 g de KOH et 80 cm³ d'éthanol. Adapter un réfrigérant à reflux et chauffer pendant 60 min au moins.
- La réaction est complète quand il ne se forme plus de gouttelettes d'huile en versant quelques gouttes de mélange dans un peu d'eau.
- Distiller pour récupérer l'alcool mais, attention, laisser un peu de liquide dans le ballon.
- Verser le contenu restant dans le ballon dans un béccher et ajouter doucement, et en agitant, une solution saturée de chlorure de sodium (eau salée).
- Filtrer le précipité obtenu. Le récupérer.

Le mécanisme de cette réaction est constitué de plusieurs étapes :





Ce mécanisme se lit en se plaçant à l'échelle moléculaire : il s'agit de la manière avec laquelle un ion hydroxyde réagit sur une molécule d'ester.

Activité 11



- 1 L'ion hydroxyde possède-t-il une charge électrique positive ou négative ? Sur quel atome ? S'agit-il d'un site donneur ou d'un site accepteur d'électrons ?
- 2 Un atome de carbone est-il plus ou moins électronégatif qu'un atome d'oxygène ? L'atome de carbone fonctionnel de la molécule d'ester est-il un site donneur ou un site accepteur d'électrons ?

Activité 12



Étude du mécanisme de la synthèse de l'éther diéthylique

Le mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de déshydratation conduisant à l'éther diéthylique est proposé ci-dessous. Il comporte trois étapes.

- ▶ Étape (a) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\bar{\text{O}}\text{H} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\bar{\text{O}}\text{H}_2^+$
- ▶ Étape (b) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\bar{\text{O}}\text{H}_2^+ + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\bar{\text{O}}\text{H}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\bar{\text{O}}$
- ▶ Étape (c) : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\bar{\text{O}}\text{H}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}^+$

- 1 Trouver l'équation de réaction.
- 2 De quel type de réaction s'agit-il : addition, élimination ou substitution ?
- 3 Montrer qu'une des espèces chimiques entrant en jeu dans le mécanisme n'est ni un réactif, ni un produit. Donner sa formule.

Cette espèce joue le rôle de **catalyseur** : elle rend la réaction globale plus rapide sans apparaître dans son équation bilan.

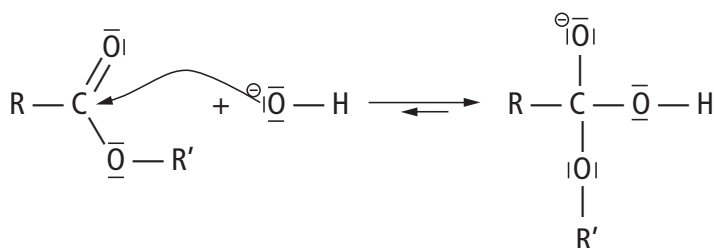


Cours

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'une réaction, on utilise un formalisme mettant en jeu des **flèches courbes**.

Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons. Elles symbolisent la migration d'un doublet d'électrons entre un site donneur de doublet et un site accepteur de doublet d'électrons. Ces flèches, censées représenter le sens réel de déplacement d'un doublet, seront toujours orientées du site donneur vers le site accepteur.

Il est ainsi possible de comprendre la première étape du mécanisme de saponification en envisageant l'« attaque » de l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde (site donneur de doublets) vers l'atome de carbone du groupe caractéristique de l'ester (site accepteur de doublets) selon la formule suivante :



Évidemment, l'atome de carbone accepteur ne peut former une liaison chimique avec l'ion hydroxyde qu'à condition d'en rompre une autre, ce qui est le cas d'une des deux liaisons qu'il forme avec un des atomes d'oxygène.

Activité 13



Pour les étapes a) et c) du mécanisme de la synthèse de l'éther diéthylique (activité 12), indiquer par une flèche courbe la migration du doublet électronique expliquant la formation ou la rupture des liaisons.



Pour conclure : exercices d'apprentissage

Exercice 10

Réaction d'alkylation d'Hofmann

La réaction d'alkylation d'Hofmann consiste en la réaction entre une amine et un halogénoalcane d'équation chimique :



- 1 Identifier le site donneur de doublet d'électrons et le site accepteur dans la molécule de méthylamine de formule : $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.
- 2 Identifier le site donneur de doublet d'électrons et le site accepteur dans la molécule de chloroéthane de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$.
- 3 Compléter la première étape du mécanisme de cette réaction à l'aide d'une flèche courbe judicieusement placée :



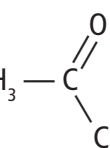
Exercice 11

Synthèse d'un amide

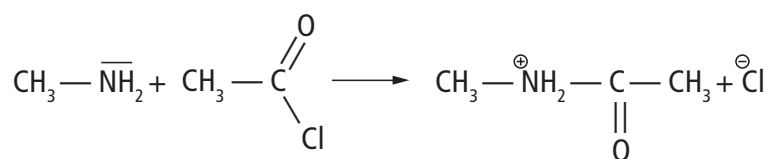
La synthèse d'un amide consiste en la réaction entre une amine et un dérivé d'acide carboxylique comme un chlorure d'acide d'équation chimique :



- 1 Identifier le site donneur de doublet d'électrons et le site accepteur dans la molécule de méthylamine de formule : $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.
- 2 Identifier le site donneur de doublet d'électrons et le site accepteur dans la molécule de chlorure d'éthanoyle de formule : $\text{CH}_3\text{-C(=O)Cl}$



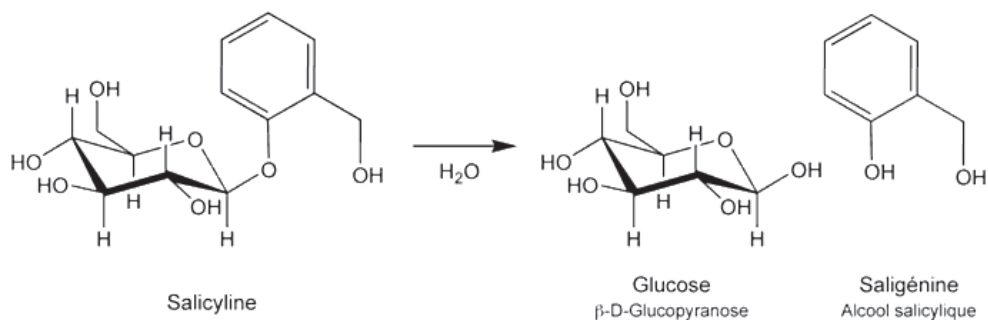
- 3 Compléter la première étape du mécanisme de cette réaction à l'aide d'une flèche courbe judicieusement placée :



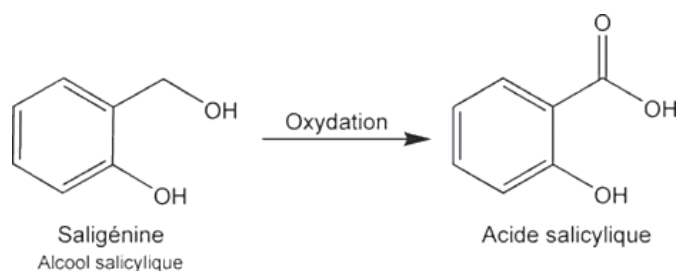
Exercice 12 Synthèse de l'Aspirine à partir de la salicyline

La synthèse de l'Aspirine a été abordée en introduction de cette séquence. Le protocole est le suivant :

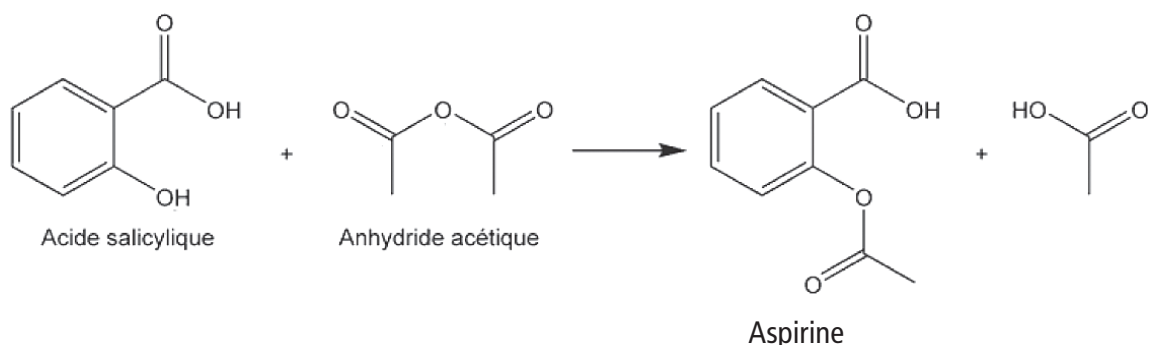
La salicyline est d'abord hydrolysée en saligénine (ou 2-hydroxyméthylphénol):



Puis, par oxydation de la fonction alcool en acide carboxylique, l'acide salicylique est obtenu :



Enfin, on fait réagir l'anhydride acétique pour former l'acide acétylsalicylique ou aspirine :



- 1 Quelle modification est réalisée dans la première étape : chaîne ou fonction ?
- 2 Compléter la troisième étape du mécanisme de cette réaction à l'aide d'une flèche courbe judicieusement placée.

6

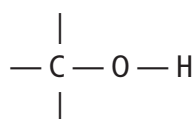
Pour clore la séquence

A

Fiche de synthèse

On appelle **alcool** un composé dans lequel un groupe caractéristique **hydroxyle -OH** est lié à un *atome* de carbone ne formant que des liaisons covalentes simples (c'est-à-dire quatre liaisons avec quatre atomes).

Un alcool est donc caractérisé par la présence de la structure :



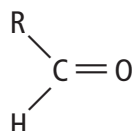
appelée fonction ou groupe caractéristique alcool.

L'atome de carbone qui est lié au groupe OH est appelé : **carbone fonctionnel**. Le carbone fonctionnel peut être lié à des atomes d'hydrogène ou à des groupes alkyle.

Les **dérivés carbonylés** possèdent le même groupe caractéristique : le groupe carbonyle.

Les **aldéhydes** sont des composés carbonylés pour lesquels le carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène (ou exceptionnellement deux).

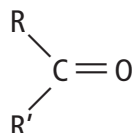
D'où la formule générale des aldéhydes :



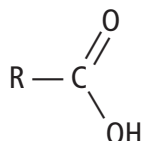
R étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

Les **cétones** sont des composés carbonylés pour lesquels le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène (c'est-à-dire qu'il est lié à deux groupes alkyles).

D'où la formule générale des cétones :



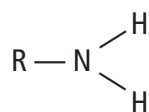
Un **acide carboxylique** possède donc la formule générale suivante :



R peut être un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

Les **amines primaires** sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe carboné (groupe alkyle par exemple).

Leur formule générale est la suivante :



Tout composé organique possède un certain enchaînement d'atomes de carbone appelé **chaîne (ou squelette) carbonée**.

Une modification de chaîne résulte de l'apparition ou de la disparition d'une liaison (simple, double ou triple) entre deux atomes de carbone au sein de l'espèce chimique principale.

Les techniques de modification de la chaîne carbonée sont : le craquage thermique, la ramification, la cyclisation et la polymérisation.

Une modification de groupe caractéristique résulte de la création, de la modification ou de la suppression d'un groupe caractéristique au sein de l'espèce chimique principale sans apparition ou disparition de liaison C – C.

On distingue ainsi trois grands types de réactions, identifiables à partir de l'équation chimique correspondante : les réactions de **substitution**, les réactions d'**addition** et les réactions d'**élimination**.

L'**électronégativité** d'un élément chimique est une grandeur qui caractérise son aptitude à attirer des électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

La **liaison covalente non polaire** (correspondant à une différence d'électronégativité $\Delta X \leq 0,4$), qui possède un nuage électronique relativement symétrique. C'est le cas d'une liaison C-H.

La **liaison covalente polaire (ou polarisée)** ($0,4 < \Delta X < 1,8$). Une molécule est polaire si elle se comporte comme un dipôle électrique, c'est-à-dire si elle possède un moment dipolaire.

Un **site donneur** de doublet d'électrons est un atome porteur d'un excédent de charges électriques négatives (partielle δ^- ou totale -).

Un **site accepteur** de doublet d'électrons est un atome porteur d'un excédent de charges électriques positives (partielle δ^+ ou totale +). En chimie organique, il s'agit souvent d'un atome de carbone (du substrat).

Le **mécanisme d'une réaction** permet au chimiste de connaître le déroulement de la transformation, c'est-à-dire la manière dont les réactifs ont réagi pour donner les produits. La lecture d'un mécanisme réactionnel se fait à l'échelle microscopique (atomique ou moléculaire).

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'une réaction, on utilise un formalisme mettant en jeu des **flèches courbes**.

Ces flèches courbes permettent d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons. Elles symbolisent la migration d'un doublet d'électrons entre un site donneur de doublets et un site accepteur de doublets d'électrons. Ces flèches, censées représenter le sens réel de déplacement d'un doublet, seront toujours orientées du site donneur vers le site accepteur.

B

Exercices de synthèse

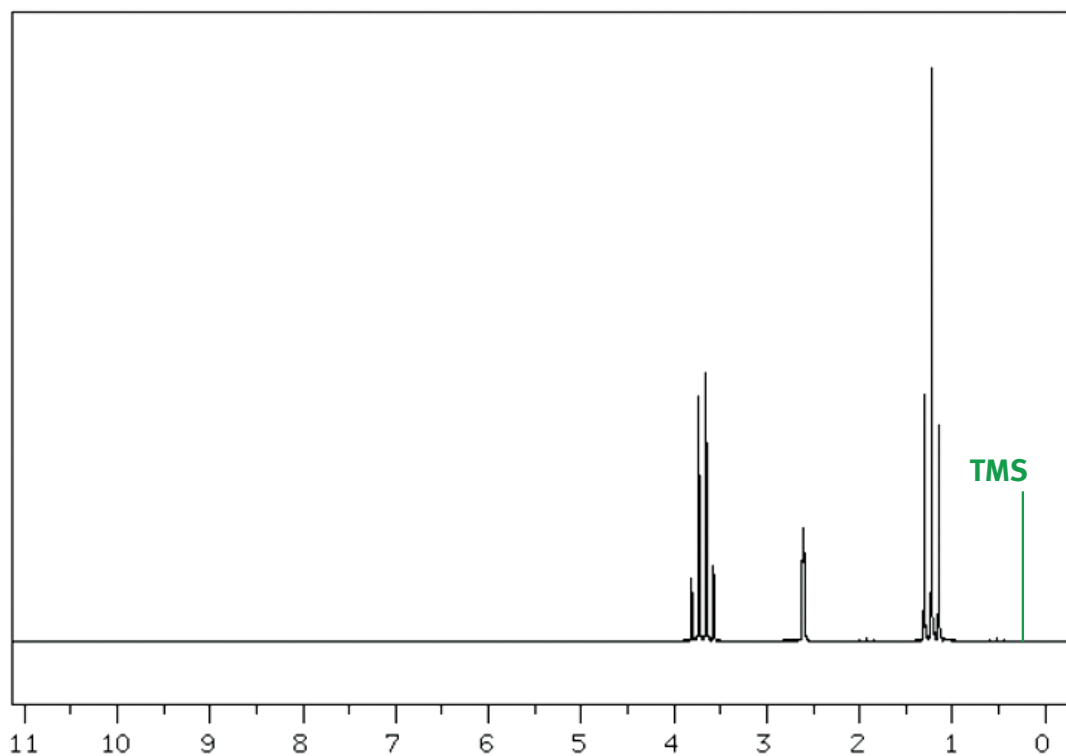
Vous pouvez consulter les tableaux de données I.R. et/ou R.M.N. pour interpréter les spectres IR ou RMN.

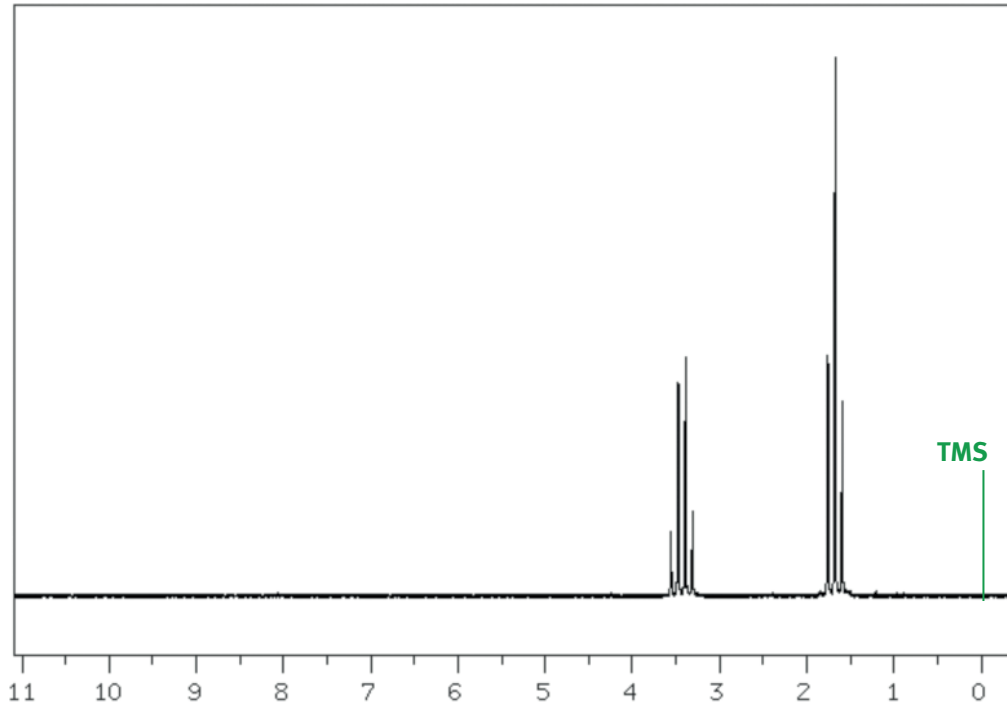
Exercice 13 Donner la formule semi-développée et la formule topologique du (de la) :

- a) 3-méthylbutanal.
- b) pentan-3-one.
- c) 3-méthylbutanone.
- d) acide formique.
- e) acide propanoïque.
- f) 2-méthylpropanamine.

Exercice 14 On réalise la transformation chimique du bromoéthane de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ en éthanol : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Leurs spectres RMN sont :

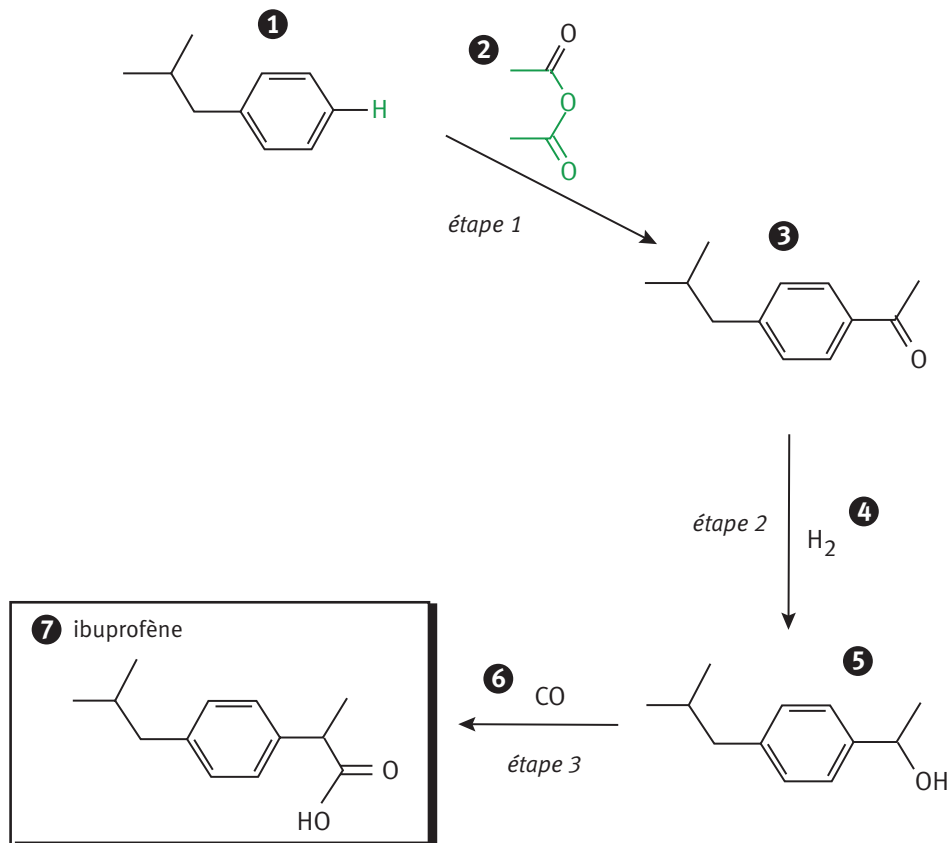




Déplacement chimique (δ) en ppm

- ① Attribuer le spectre correspondant à chaque molécule en justifiant la réponse .
- ② À quelle modification correspond cette transformation : chaîne ou fonction ?

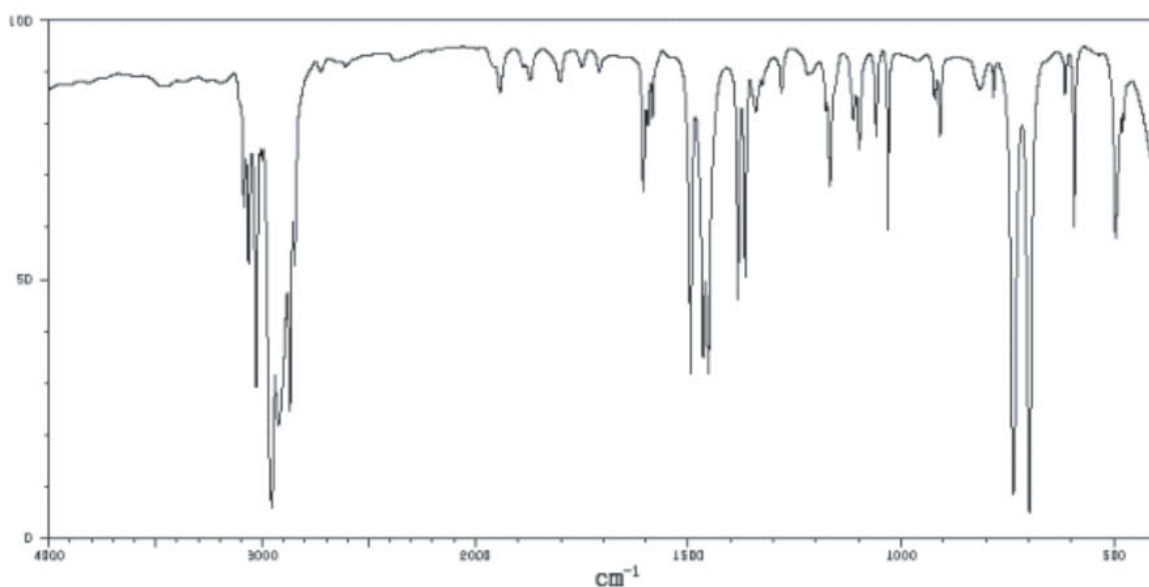
Exercice 15 Une méthode de synthèse de l'ibuprofène est indiquée ci-dessous :



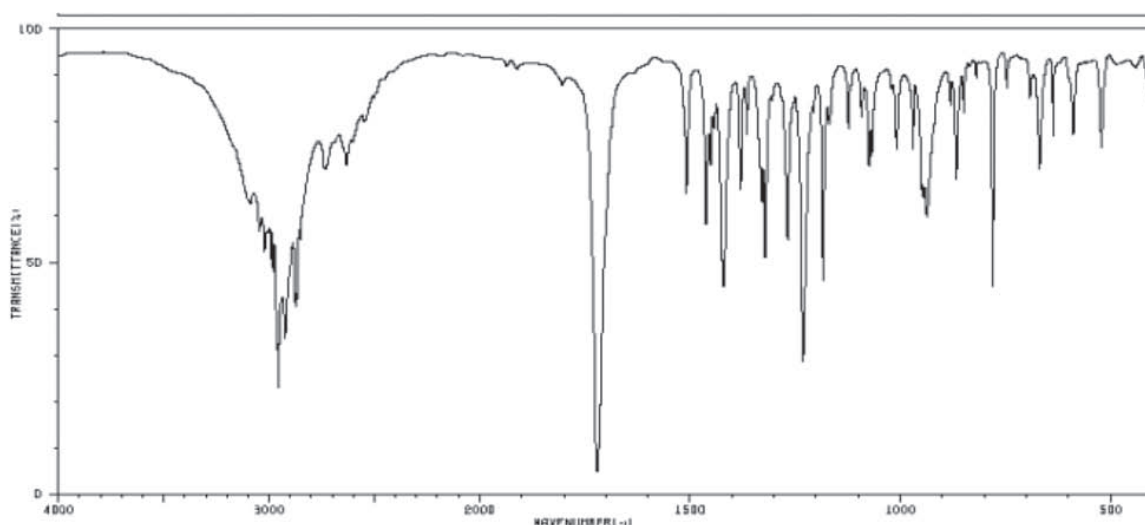
Le schéma représente les différentes étapes de cette synthèse.

- 1 Indiquer pour chaque étape s'il s'agit d'une modification de chaîne et/ou d'une modification de fonction.

Les spectres IR du réactif 1 (l'isobutylbenzène) et de l'ibuprofène sont donnés ci-dessous :



Nombre d'ondes (σ)

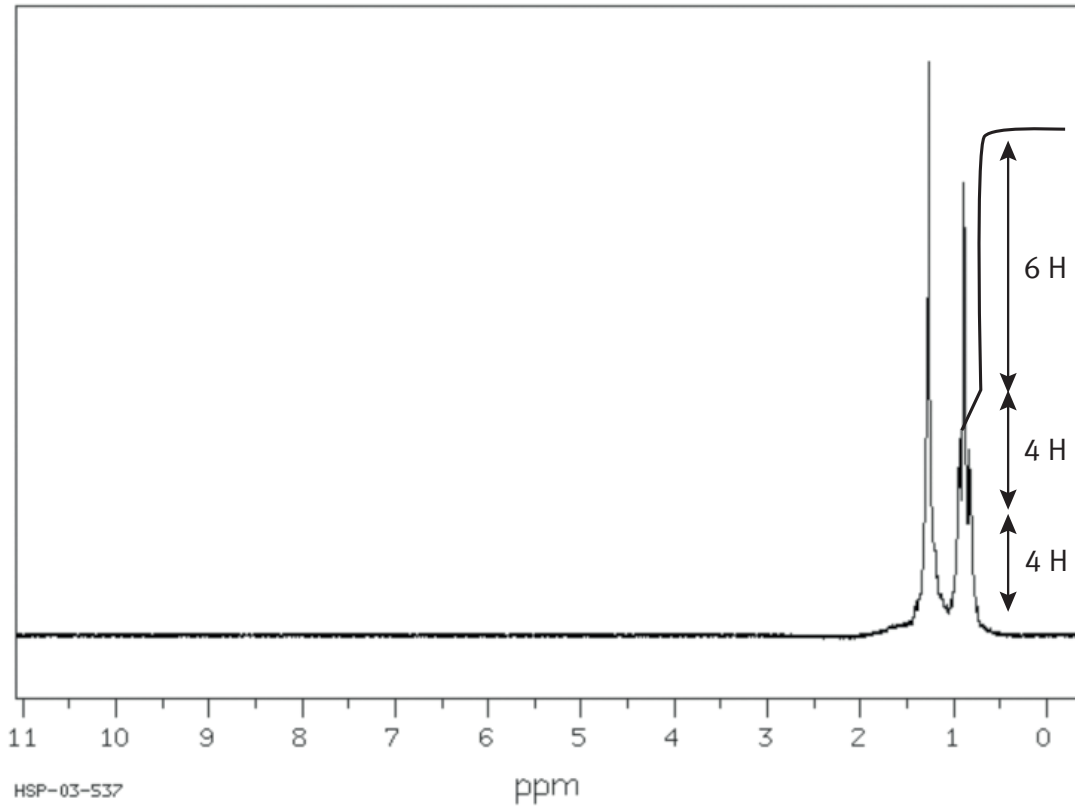


Nombre d'ondes (σ) en cm^{-1}

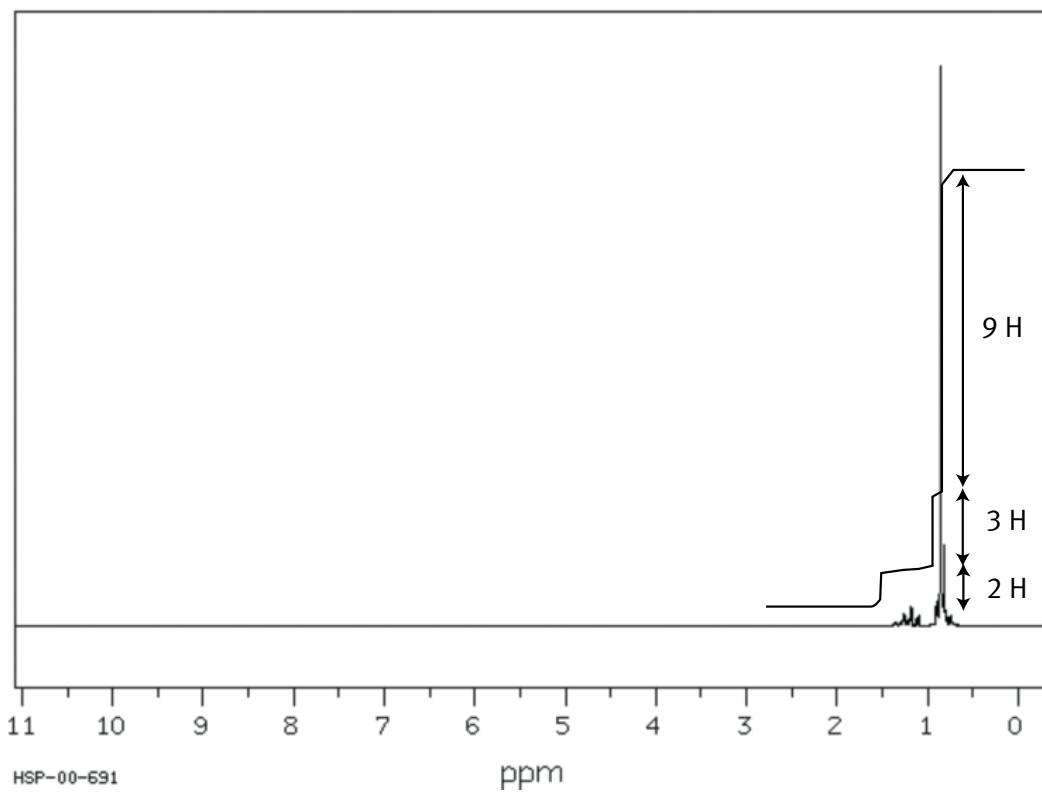
- 2 Attribuer le spectre correspondant à chaque molécule en justifiant la réponse.

Exercice 16

Le chauffage entre 120 °C et 200 °C peut permettre la cyclisation d'hydrocarbures, c'est-à-dire la transformation d'un alcane linéaire en composé à chaîne fermée. Cela est possible si l'alcane possède au moins cinq atomes de carbone. C'est le cas de l'hexane, qui peut se transformer en 2,2-diméthylbutane.



Déplacement chimique (δ) en ppm

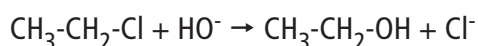


Déplacement chimique (δ) en ppm

- ① Écrire la formule semi-développée de l'hexane ainsi que celle du 2,2-diméthylbutane.
- ② Attribuer le spectre correspondant à chaque molécule en justifiant la réponse.
- ③ À quelle modification correspond cette transformation : chaîne ou fonction ?

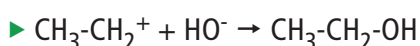
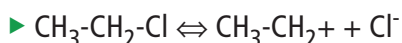
Exercice 17 Réaction de la soude sur un halogénoalcane

L'équation chimique de la réaction de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) sur le chloroéthane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ est :



- ① De quel type de réaction s'agit-il ?
- ② Y a-t-il modification de chaîne ou modification de groupe caractéristique ?

Dans certaines conditions opératoires, le mécanisme réactionnel est constitué de deux étapes :



- ③ Justifier la première étape par l'ajout d'une flèche courbe judicieusement placée.
- ④ Dans la deuxième étape, identifier le site donneur et le site accepteur.
- ⑤ Justifier alors la deuxième étape par l'ajout d'une flèche courbe judicieusement placée.

Exercice 18 Déshydratation d'un alcool

Le butan-2-ol peut être déshydraté en alcène par chauffage en milieu acide.

- ① Écrire les formules brute et semi-développée du butan-2-ol.
- ② L'alcène formé possède deux diastéréoisomères Z et E. Donner l'équation chimique de la réaction décrite ci-dessus.
- ③ De quel type de réaction s'agit-il ?

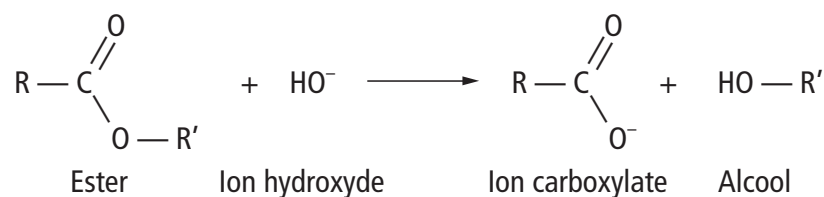
Exercice 19 Hydratation d'un alcène

Le pent-2-ène peut être hydraté en alcool par chauffage en milieu acide.

- ① Écrire la formule semi-développée du pent-2-ène.
- ② L'alcool formé possède un atome de carbone asymétrique.
Donner l'équation chimique de la réaction décrite ci-dessus. Quel alcool est ainsi formé ?
- ③ De quel type de réaction s'agit-il ?

Exercice 20 Saponification d'un ester

La réaction de saponification d'un ester est définie par son équation chimique :



Données Électronégativités : C : 2,5 ; H : 2,2 ; O : 3,4.

Étude de la molécule d'ester

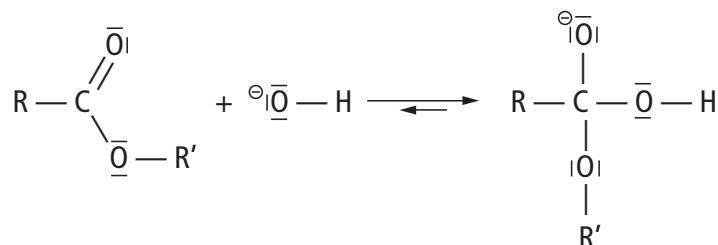
- 1 Écrire la formule semi-développée de l'ester appelé : éthanoate d'éthyle.
- 2 Indiquer, dans la molécule précédente, quelles sont les liaisons polarisées ainsi que la localisation des charges partielles.
- 3 Identifier alors le(s) site(s) donneur(s) et le(s) site(s) accepteur(s).

Étude de l'ion hydroxyde

- 4 Écrire la représentation de Lewis de l'ion hydroxyde.
- 5 Quel type de site (donneur ou accepteur) existe-t-il sur l'atome d'oxygène de cet ion ?

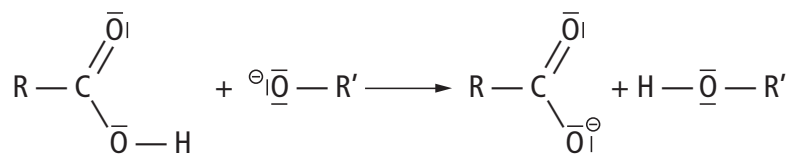
Mécanisme réactionnel

La première étape du mécanisme de la réaction est la suivante :



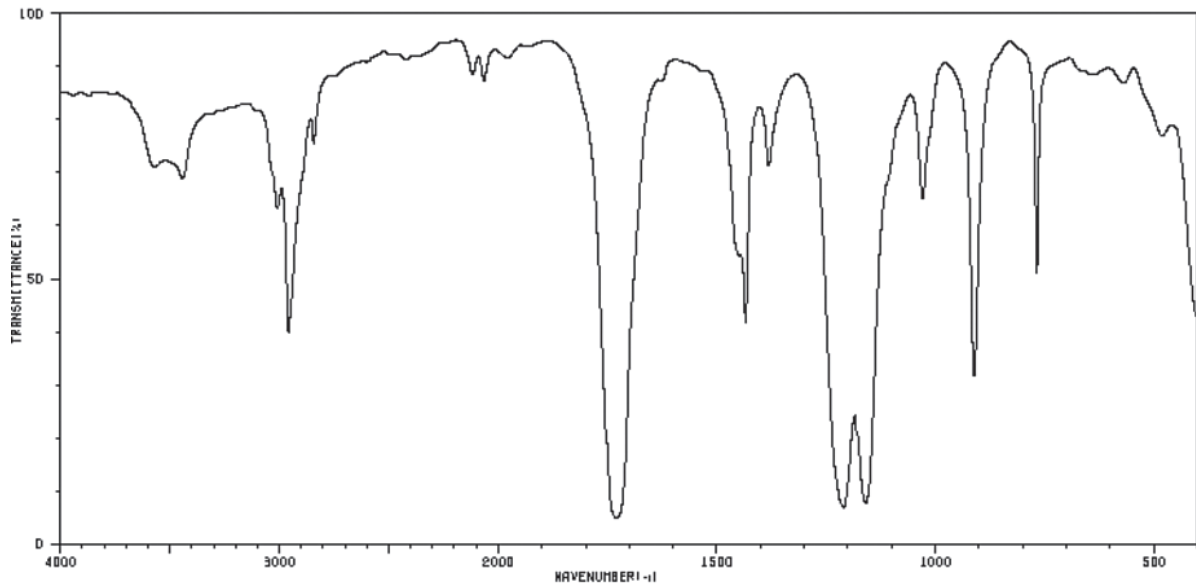
- 6 Compléter le schéma réactionnel à l'aide d'une flèche courbe judicieusement placée.

La troisième étape du mécanisme est :

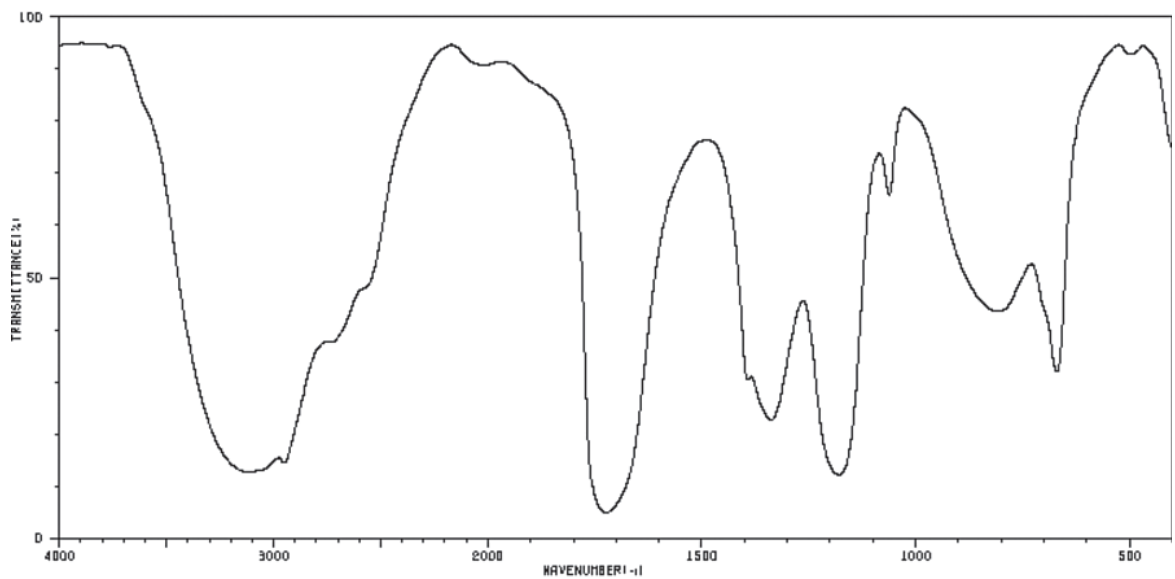


- 7 Identifier le site donneur et le site accepteur.
- 8 Compléter le schéma réactionnel à l'aide d'une flèche courbe judicieusement placée.

Dans le cas de la réaction de saponification du méthanoate de méthyle, on obtient, après acidification, de l'acide méthanoïque. Les spectres I.R. de ces molécules sont représentés ci-dessous :



Nombre d'ondes (σ) en cm^{-1}

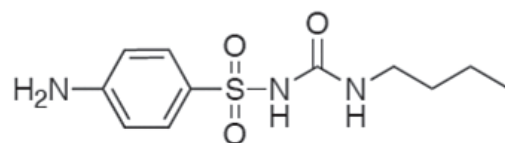


Nombre d'ondes (σ) en cm^{-1}

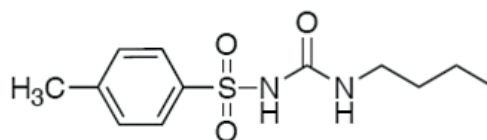
9 Attribuer le spectre correspondant à chaque molécule en justifiant la réponse.

Exercice 21 Activité biologique et groupe caractéristique

Le carbutamide est un composé utilisé comme agent antibiotique ; il possède aussi des effets secondaires antidiabétiques. Sa formule chimique est :



Le tolbutamide est un médicament aux propriétés antidiabétiques mais sans effet antibiotique. Sa formule est :



Quelle est la modification de structure responsable de la modification de propriété ?

Exercice 22 Rédiger une synthèse de documents

En vous aidant des exemples vus dans les exercices 9 et 14 ainsi que des documents suivants, rédiger une synthèse d'une vingtaine de lignes montrant la démarche d'un chimiste souhaitant fabriquer par synthèse une espèce issue d'une espèce naturelle.

Son histoire a plus de 4 000 ans. C'est le médicament le plus consommé au monde. Aujourd'hui encore, on lui découvre de nouvelles propriétés.

Son parcours commence il y a plusieurs millénaires avec les Sumériens qui utilisaient les feuilles de saule comme antidouleur. On retrouve les traces de l'utilisation de décoction de feuilles de saule blanc dans un papyrus égyptien datant de 1550 av. J.-C. Vers l'an 400 avant J.-C., Hippocrate (-460, -377) préconisait une préparation à partir de l'écorce de saule blanc pour soulager les douleurs de l'accouchement et faire baisser la fièvre. L'utilisation empirique des feuilles et de l'écorce de saule pour soigner fièvres et douleurs se poursuit jusqu'au XIX^e siècle. Les progrès réalisés en chimie d'extraction et d'analyse permettent alors d'isoler et d'identifier les principes actifs, c'est-à-dire les molécules responsables des propriétés thérapeutiques de ces remèdes.

Ainsi, en 1825, M. Fontana, un pharmacien italien, isole le principe actif du saule blanc et le nomme salicine. En 1829, un pharmacien de Vitry-le-François, P.-J. Leroux, fait bouillir de la poudre d'écorce de saule dans de l'eau et concentre sa préparation. Il obtient des cristaux blancs qu'il baptise salicyline (*salix* = saule). La substance est expérimentée par Magendie (1783-1855), neurologue à l'Hôtel-Dieu à Paris.

En 1835, K. Lowig isole et identifie l'acide salicylique comme étant le principe actif d'une autre plante possédant des propriétés antipyrétiques, la reine des prés ou « spirée ulmaire ». Peu après, R. Piria, de l'Université de Pise (Italie), retrouve cette substance à partir de la salicyline qu'il identifie comme étant le résultat de la condensation de l'alcool orthohydrobenzylique et du glucose.

L'acide salicylique est utilisé pour les fièvres, les douleurs, les rhumatismes articulaires mais il provoque des brûlures d'estomac et une irritation de la bouche et il a une saveur très désagréable.

En 1853, le Français C. Gerhardt réalise à Montpellier la synthèse de l'acide acétylsalicylique.





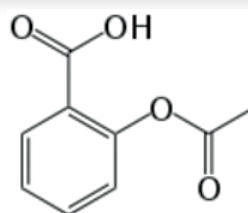
C'est finalement en 1887 que F. Hoffmann, chimiste allemand employé chez Bayer, trouve le moyen d'obtenir de l'acide acétylsalicylique presque pur. Il faut dire que son père, qui souffrait d'un rhumatisme chronique, fut soigné à l'acide salicylique, amer et gastro-toxique.

L'acide acétylsalicylique s'avère être beaucoup mieux toléré. En février 1899, Bayer dépose la marque AspirinTM : « A » pour Acide et « spir » pour l'acide spirique, identique à l'acide salicylique et extrait de la reine des prés. C'est en 1900 que les premiers comprimés sont fabriqués.

Le brevet est déposé aux États-Unis en 1900 et Bayer fait fortune. L'Aspirine est commercialisée en France en 1908 par la société chimique des usines du Rhône.

On en synthétise aujourd'hui plus de 10 000 tonnes par an, et ce médicament a même accompagné en 1969 les astronautes sur la Lune. En outre, il faut noter qu'une clause spéciale concernait l'Aspirine lors du traité de Versailles en 1918.

D'après : <http://www.science-fr.com>



Formule de l'Aspirine