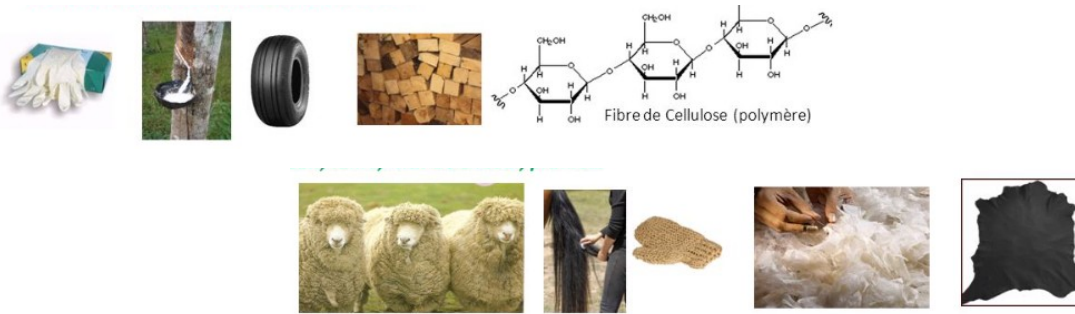


## Synthèse en chimie organique

A l'origine, on appelle chimie organique, la chimie liée au vivant, que les hommes considéraient comme trop complexe pour être étudiée. Aujourd'hui, cette barrière est franchie et le domaine d'étude a été élargi : la chimie organique est tout simplement la **chimie du carbone**. On retrouve bien sûr la chimie du vivant (que l'on appellera plus spécifiquement biochimie) mais aussi la chimie du pétrole et des polymères associés. A l'échelle de l'étudiant en terminale, on opposera la chimie organique et la chimie des solutions aqueuses et on retiendra que l'eau n'aura plus forcément le rôle de solvant.

On retrouve donc des matières organiques d'origines naturelles (végétales ou animales)



Comme des matériaux d'origine synthétiques, obtenus par exemple par polymérisation

- **Les thermoplastiques :** *Utilisés pour la carrosseries des véhicules*

Ils deviennent malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en forme



- **Les thermodurcissables :** *Durite, bakélite*

Leur dureté augmente lorsqu'ils sont chauffés.



- **Les élastomères :** *Garnitures et courroies*

Leur élasticité est très grande



Ce domaine d'étude riche sera abordé en plusieurs parties :



- La nomenclature
- L'optimisation d'une étape de synthèse
- La stratégie de synthèse multi-étape

A tout moment, on pourra se référer au chapitre de première générale :  
« Propriétés physico-chimique, synthèse et combustion d'espèces chimiques organiques »

## I. Nomenclature en chimie organique

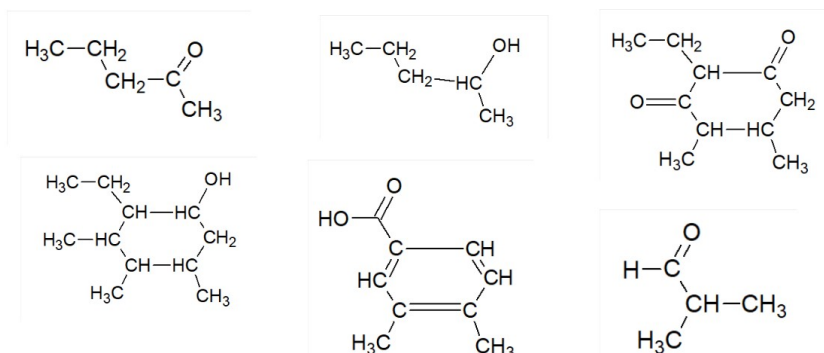
### I.1. Formule topologique

Nous connaissons bien les formules brutes, semi-développées et développées, le chimiste utilise aussi très fréquemment un autre type d'écriture : la formule topologique. Elle est confortable par sa rapidité d'écriture sans perte d'information mais repose sur des « sous-entendus ». En effet, dans la formule topologique on écrira les chaînes carbonées sous forme de lignes brisées : à chaque extrémité et à chaque angle de cette ligne brisée se trouve un atome de Carbone. Pour le butan-1-ol par exemple, on dispose à présent de toutes les représentations suivantes :

Butan-1-ol de formule brute $C_4H_{10}O$	
Formule développée	$  \begin{array}{ccccccc}  & H & H & H & H & & \\  &   &   &   &   & & \\  H & -C & -C & -C & -C & -O & -H \\  &   &   &   &   & & \\  & H & H & H & H & &   \end{array}  $
Formule semi-développée	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
Formule topologique	
Modèle moléculaire	

Vous aurez remarqué que les atomes d'hydrogènes liés aux carbones « invisibilisés » sont aussi touchés par cette nouvelle écriture : il est sous entendu que le nombre d'hydrogènes nécessaire à la stabilité de la molécule est présent. En l'absence de charge, un carbone stable porte 4 liaisons au total.

**Exercice 1 :** Donner la représentation topologique des molécules suivantes.



**Exercice 2** : Donner la représentation topologique des molécules suivantes (vous pouvez commencer par chercher une formule semi-développée le temps de vous re-familiariser avec la nomenclature) :

- 2-méthylbutane
- 2,2-diméthylpentane
- 2-méthylpropan-1-ol
- 1,2,3-triméthylbutan-1-ol

## I.2. La nomenclature

En plus des familles de composés chimiques vues en première, on s'intéresse cette année aux :

### Esters

<b>Formule générale</b> : $R-COOR'$
<b>Nomenclature</b> : Le nom de l'ester est donc constitué de 2 termes : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Le premier désigne l'alcanoate.</li> <li>• Le second désigne le groupe alkyle lié à l'atome d'oxygène par des liaisons simples.</li> </ul>
<b>Exemple</b> $CH_3COOCH_3$ éthanoate de méthyle

### Halogénoalcane

<b>Formule générale</b> : $R-X$
<b>Nomenclature</b> : Nom de l'alcane précédé du préfixe fluoro, chloro, bromo ou iodo, précédé de l'indice de position de ce groupe suivi d'un tiret.
<b>Exemple</b> $CH_3-CHCl-CH_3$ 2-chloropropane

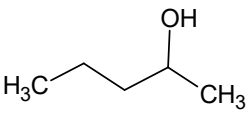
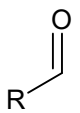
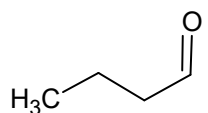
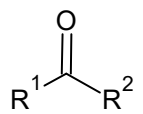
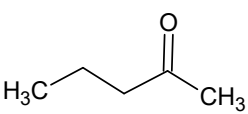
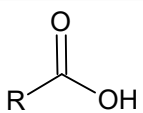
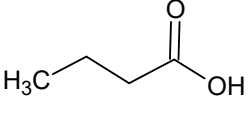
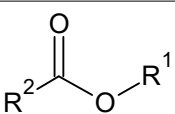
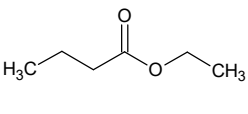
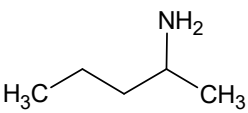
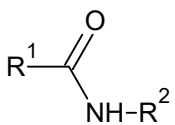
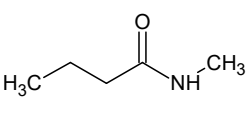
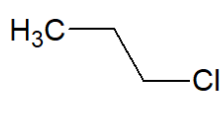
### Amines

<b>Formule générale</b> : $R-NH_2$
<b>Nomenclature</b> : Nom officiel obtenu en remplaçant le e final de l'alcane dont il dérive par le suffixe amine. Une nomenclature plus courante consiste à ajouter le suffixe amine au nom du radical alkyle $-R$ après en avoir supprimé le e final.
<b>Exemple</b> $CH_3-CH_2-NH_2$ éthanamine (ou éthylamine)

### Amides

<b>Formule générale</b> : $R-CO-NH-R'$
<b>Nomenclature</b> : Nom officiel obtenu en remplaçant la terminaison -e du nom de l'alcane par -amide. Les substituants attachés à l'azote sont indiqués par le préfixe N — ou N,N— selon le nombre de ceux-ci. Il existe des amides primaires, secondaires et tertiaires.
<b>Exemple</b> $CH_3-CO-NH-CH_3$ N-méthyléthanamide

Les groupes caractéristiques et famille que vous devez connaître sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Groupe caractéristique	Famille	Représentation	Exemple	Nomenclature
Hydroxyle	Alcool	$R-OH$		Pentan-2-ol
Carbonyle	Aldéhyde			Butanal
Carbonyle	Cétone			Pentan-2-one
Carboxyle	Acide carboxylique			Acide butanoïque
Carboxyle	Ester			Butanoate d'éthyle
Amine	Amine	$R-NH_2$		2-aminopentane
Amide	Amide			N-méthylbutanamide
Halogénoalcane	Halogénoalcane			1-chloropropane

**Exercice 3 :** Dessiner la formule topologique des molécules suivantes :

- 2,2-diméthylpropane
- butan-2-ol
- 2,5-diméthylhexan-3-ol

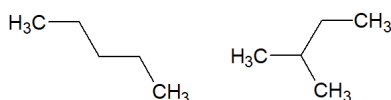
- hexan-2-one
- acide propanoïque
- méthanoate d'éthyle
- propanoate de méthyl
- 2-aminopropane
- N-éthylpropanamide

### I.3. Isoméries

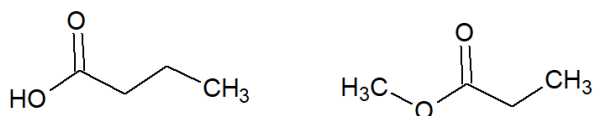
Certaines molécules ont les mêmes formules brutes mais des formules semi-développées différentes, on dit qu'elles sont **isomères de constitution** l'une de l'autre.

On connaît plusieurs sortes d'isomères de constitution :

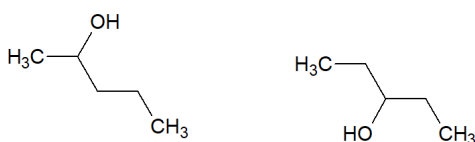
- Les **isomères de chaîne** : le squelette carboné est différent



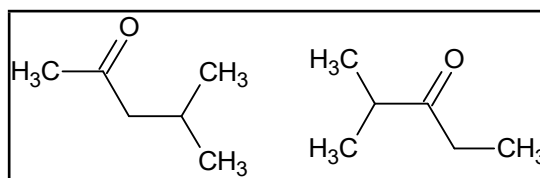
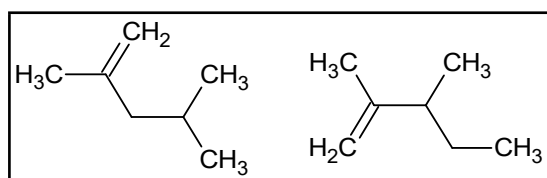
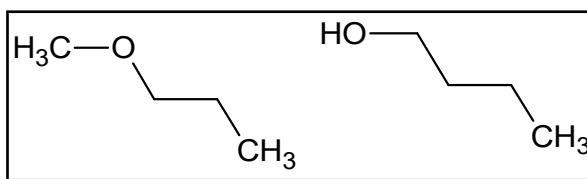
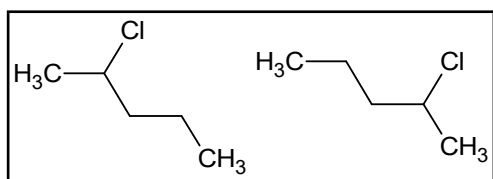
- Les **isomères de fonction** : les isomères n'appartiennent pas à la même famille chimique



- Les **isomères de position** : la fonction chimique n'est pas au même endroit sur le squelette carboné



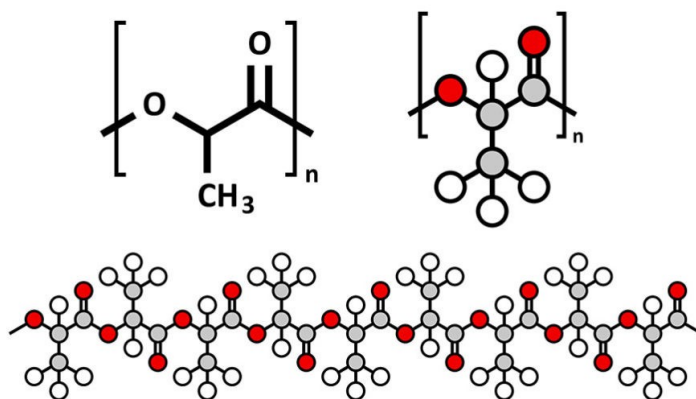
**Exercice 4 :** Pour chaque couple suivant identifier ceux qui présente une isomérie et de quel type il s'agit



## II. Les polymères

### II.1. Définition

Les polymères (du grec *polus*, plusieurs, et *meros*, partie) constituent une classe de matériaux. D'un point de vue chimique, un polymère est une molécule constituée de la répétition de nombreuses sous-unités, appelées monomères, reliés entre eux de manière covalente.



### II.2. Domaine d'utilisation

L'étude des polymères est aussi vaste que leurs domaines d'utilisation est variée :

- Industrie textile avec les polyesters et nylon
- Industrie automobile avec tous les plastiques dérivés du pétrole
- Industrie biochimique avec les polysaccharides comme la cellulose, l'amidon ou encore l'acide hyaluronique
- Industrie agroalimentaire avec les PE, PP, PVC...
- La sécurité avec le Kevlar

Et bien d'autres !

## III. Optimisation d'une étape de synthèse

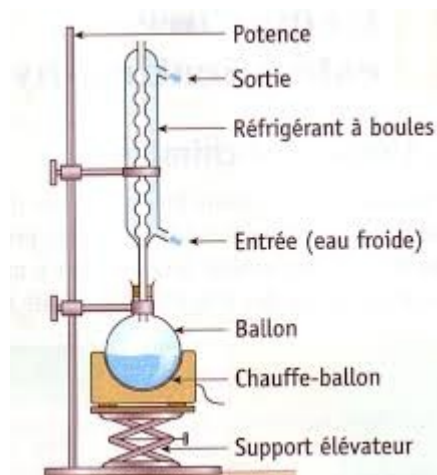
### III.1. Optimiser la vitesse de réaction

On connaît déjà plusieurs paramètres pouvant influencer la vitesse de la réaction, on les appelle facteurs cinétiques et parmi eux on trouve :

- La concentration des réactifs
- La température

Le montage classique (et à connaître) est le montage à reflux :

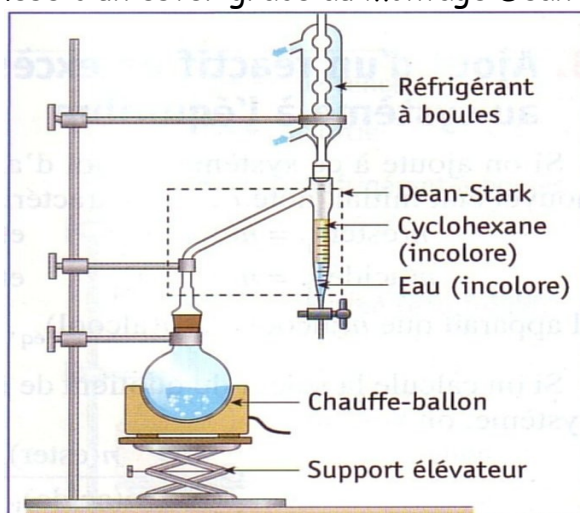
- La potence pour stabiliser l'ensemble des éléments
- Le support élévateur pour stopper rapidement la réaction en cas de besoin
- le chauffe ballon... pour...chauffer le ballon
- le réfrigérant pour recondenser les vapeurs et ne rien perdre sous forme gazeuse



Pour améliorer la vitesse de réaction on peut aussi introduire un catalyseur. Ces paramètres sont détaillés dans le chapitre cinétique

### III.2.Optimiser le rendement de la réaction

Certaines réaction chimiques sont totales, et hormis des précautions à prendre lors de la manipulation et la purification, on pourra difficilement améliorer le rendement de la réaction. En revanche la plupart des réactions sont équilibrées et selon le quotient de réaction, elles peuvent être assez limitées. Une stratégie pour éviter ce problème est d'empêcher la réaction inverse de se produire. C'est ce qu'on l'on fait lors de la synthèse d'un ester grâce au montage Dean Stark :



L'équilibre est ainsi déplacé vers la droite et on peut augmenter le rendement de l'estérification.

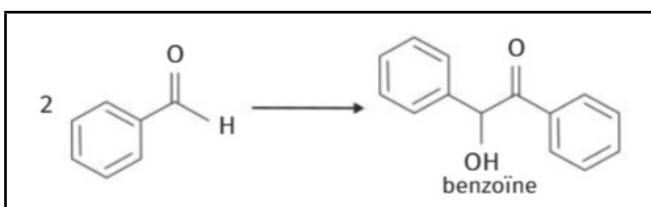
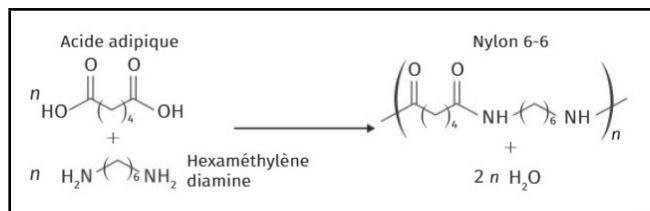
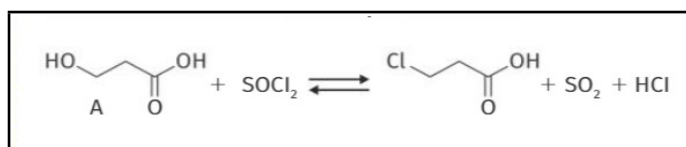
## IV. Stratégies de synthèse multi-étape

### IV. 1. Types de réactions

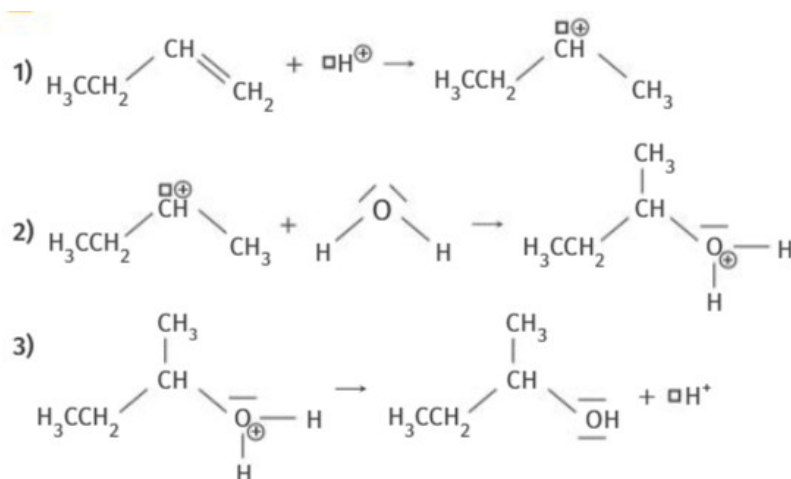
Parmi les types de réactions à connaître en terminale on trouve :

- Les modification de chaîne carbonée (raccourcir, allonger ou réarranger la chaîne carbonée)
- Les modification de groupes caractéristiques
- Les polymérisations (obtention d'un polymère à partir de monomères)
- Et si on parle d'un mécanisme réactionnel :
  - Addition
  - Élimination
  - Substitution

**Exercice 5 :** Pour chacune des équations bilans proposées, dire si la réaction associée est une modification de chaîne, de groupes ou une polymérisation



**Exercice 6 :** Pour chacune des étapes proposer un mécanisme réactionnel et donner un titre. Établir l'équation-bilan de la réaction.

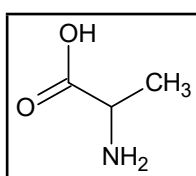


## IV.2. Protection/ Dé-protection de groupes caractéristiques

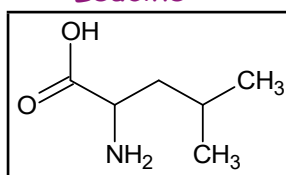
Si une molécule a plusieurs groupes fonctionnels susceptibles de réagir il faut réussir à sélectionner celui que l'on souhaite voir réagir. Une stratégie classique pour cela est de **protéger** le groupe fonctionnel que l'on ne souhaite pas faire réagir. Une fois la réaction effectuée il faudra retirer cette protection: c'est la **déprotection**. Une simple réaction se transforme alors en trois étapes successives mais nous n'avons parfois pas le choix. Ces mécanismes de protection/déprotection sont souvent utilisés lors des synthèses peptidiques, c'est à dire lors de l'assemblage de plusieurs acides aminés entre eux.

Exercice 7 : Considérons deux acides aminés, l'alanine et la leucine.

Alanine :



Leucine :



1. Pour chacun des deux acides aminés proposés, identifier les groupes caractéristiques et nommer les fonctions chimiques associées
2. Lors d'une synthèse peptidique, un acide carboxylique réagit avec une amine pour former un amide. Identifier les deux produits possibles d'une réaction de synthèse peptidique entre l'alanine et la leucine.
3. Quelles étapes faudrait-il ajouter pour former l'un de ces deux produits spécifiquement ?

## IV. 3. Chimie verte

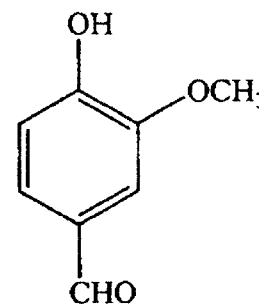
Dans un souci de responsabilité écologique, les chimistes cherchent de plus en plus à mettre en œuvre une chimie qui soit la plus éco-responsable possible. 12 principes ont été définis dans ce but.



## Vu au BAC

### Exercice 1 : Synthèse d'un arôme: la vanilline

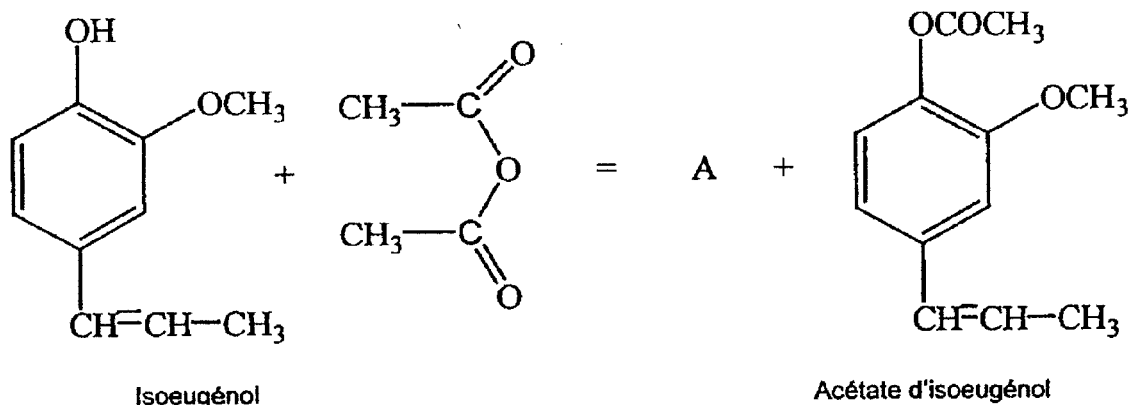
La vanille contient de nombreux composés aromatiques. La note dominante de son parfum est due à la molécule de vanilline (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) représentée ci-contre. Depuis plus d'un siècle, la vanilline est essentiellement produite artificiellement. Elle est très utilisée en parfumerie.



La synthèse de la vanilline se fait en trois étapes.

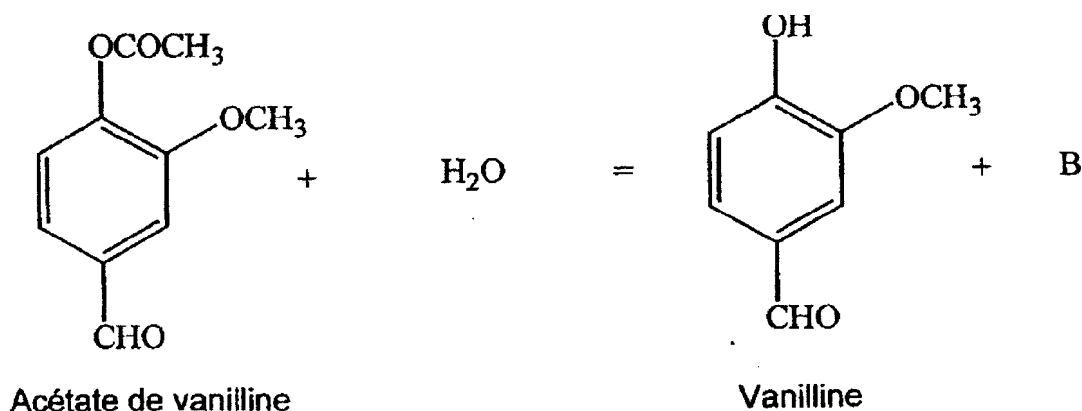
**Première étape** : synthèse de l'acétate d'isoeugénol à partir de l'isoeugénol.

La réaction est représentée par l'équation suivante :



**Deuxième étape** : transformation de l'acétate d'isoeugénol en acétate de vanilline.

**Troisième étape** : obtention de la vanilline par action de l'eau sur l'acétate de vanilline, selon



une réaction schématisée ci-dessous :

On se propose d'étudier la première et la dernière étape de ce procédé chimique conduisant à la synthèse de la vanilline.

Les parties A et B sont indépendantes.

**Données:**

Espèce chimique	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Quelques propriétés
Isoeugénol	164	d = 1,08 Nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.
Acétate d'isoeugénol	205	T <sub>fusion</sub> = 80°C Soluble dans la plupart des solvants organiques et insoluble dans l'eau glacée.
Anhydride éthanoïque	102	d = 1,08 Corrosif, inflammable, provoque des brûlures. Réagit avec l'eau.

**Partie A: Première étape : Synthèse de l'acétate d'isoeugénol**

Mode opératoire:

- Dans un ballon de 250 mL, introduire 10,0 g d'isoeugénol, 20,0 mL d'anhydride acétique (anhydride éthanoïque) et quelques gouttes d'acide orthophosphorique.
- Chauffer en utilisant un montage à reflux et maintenir une ébullition douce pendant 30 minutes.
- Refroidir jusqu'à température ambiante.
- Verser le contenu du ballon dans un becher contenant 30 mL d'eau glacée, tout en agitant.
- Filtrer sur büchner et laver les cristaux formés avec de l'eau glacée.

1. Quel est le rôle du montage à reflux ?
2. Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler l'anhydride éthanoïque ?
3. L'acide orthophosphorique est un catalyseur de la synthèse. Quel est son rôle ?
4. Quelle est la formule semi-développée et le nom de l'espèce A qui se forme au cours de la réaction de synthèse étudiée ?
5. Pourquoi verse-t-on le contenu du ballon dans l'eau glacée ?
6. a) Calculer la quantité de matière initiale de chacun des réactifs.
6. b) L'un des réactifs est introduit en large excès, quels sont les intérêts à faire cela ?
6. c) L'expérimentateur a obtenu 11,3 g de cristaux d'acétate d'isoeugénol. Calculer le rendement de la synthèse.

**Partie B: troisième étape: synthèse de la vanilline**

1. Donner le nom et la formule semi-développée de l'espèce chimique B.
2. Comment peut-on déplacer l'état d'équilibre du système dans le sens favorable à la synthèse de la vanilline ?
3. Quel rôle ont les étapes 2 et 3 ? (hors programme mais pour discussion)

## Exercice 2 : Le nylon

En 1937, W.H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposait aux Etats-Unis le brevet du nylon. Le nylon est un polyamide obtenu par une réaction chimique appelée polycondensation. C'est une réaction de polymérisation entre motifs monomères avec élimination de petites molécules. Une application industrielle est le « bas nylon » ou « soie synthétique ». Cette fibre est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, elle se dissout dans le phénol et fond à 263°C. Elle présente une meilleure élasticité que les fibres naturelles.

Le Nylon-6,6 est produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque. Le polymère a pour formule  $\text{OH} - [-\text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}-]_n - \text{H}$ .

Au laboratoire, on utilise le dichlorure d'hexanedioyle au lieu de l'acide. Dans un bécher, on verse avec précaution 10 mL d'une solution de dichlorure d'hexanedioyle en solution à 5% en masse dans le dichlorométhane. Le long d'un agitateur en verre, on fait couler la solution aqueuse d'hexane-1,6-diamine. Il se forme deux phases. On rajoute quelques gouttes de phénolphtaléine. À l'aide d'un crochet, on tire une fibre que l'on enroule autour d'un agitateur. On obtient un fil nylon rose. On effectue un lavage du fil à l'eau puis on le met à l'étuve.

### Données physico-chimiques

Espèces chimiques	Solubilité dans l'eau	Densité	Sécurité
Dichlorure d'hexanedioyle	Insoluble	1,1	Corrosif
Hexane-1,6-diamine	Soluble	0,9	Corrosif
Dichlorométhane	Insoluble	1,3	Inflammable

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  : C = 12 ; H = 1 ; N = 14 ; O = 16

Zone de virage de la phénolphtaléine pH 8,2-10 : couleur acide incolore ; couleur basique rose.

### 1. Polymère - monomère.

1.1. Recopier la formule du Nylon-6,6 et entourer le groupe amide.

1.2. Donner la formule semi-développée du monomère hexane-1,6-diamine.

1.3. Dans le texte on lit « avec élimination de petites molécules ».

Quelle petite molécule est éliminée lorsque le Nylon-6,6 est synthétisé à partir du diacide (acide hexanedioïque) ?

1.4. Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n très grand). Il est possible de déterminer la masse molaire du polymère par chromatographie.

1.4.1. Rappeler le principe de la chromatographie.

1.4.2. Le motif du polymère étant  $[-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-]$ , calculer sa masse molaire.

1.4.3. On obtient une masse molaire égale à  $1,2 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour le Nylon-6,6, calculer dans ces conditions le degré n de polymérisation.

## 2. Synthèse du nylon.

- 2.1. À l'aide des données physico-chimiques, expliquer pourquoi les deux solutions ne sont pas miscibles.
- 2.2. Justifier l'ordre dans lequel les solutions sont versées.
- 2.3. La solution aqueuse est colorée ainsi que la fibre de nylon. La solution d'hexane-1,6-diamine est-elle acide, neutre ou basique ?
- 2.4. Quel est le rôle du lavage ? Quelle opération effectue-t-on dans l'étuve ?