

# C6 : CHIMIE ORGANIQUE

## Plan du chapitre

### Protocole de synthèse organique

- Conditions expérimentales
- Le chauffage à reflux
- Après la synthèse
- Sécurité au cours d'une synthèse
- Stratégie de synthèse

### Transformations en chimie organique


- Modifications de molécules
- Catégories de réaction
- Mécanisme réactionnel

### Synthèse peptidique

- Molécules polyfonctionnelles
- Chimiosélectivité
- Protection d'une fonction
- Synthèse peptidique

### Chimie & environnement

## Protocole de synthèse organique

 Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux.

 Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées.

### Déterminer une quantité de matière

- À partir d'une masse d'un corps pur :

$$n = m / M$$

- Pour un liquide pur : La densité  $d$  est une grandeur sans unité. Elle est égale à la masse volumique  $\rho$  en  $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

$$m = \rho \cdot V$$

- Pour une solution :

$$n(\text{soluté}) = C \cdot V$$

## Définitions

### Synthèse

En chimie, une synthèse est la fabrication d'une espèce chimique à partir de **réactifs**, le plus souvent dans un **solvant** (un des réactifs peut parfois jouer ce rôle) en présence, parfois, d'un **catalyseur**.

La **synthèse organique** est une branche de la synthèse chimique qui est concernée par la création de composés organiques à l'aide de réactions organiques. Les molécules organiques ont souvent un degré de complexité plus élevé que celles dites inorganiques.

### Protocole

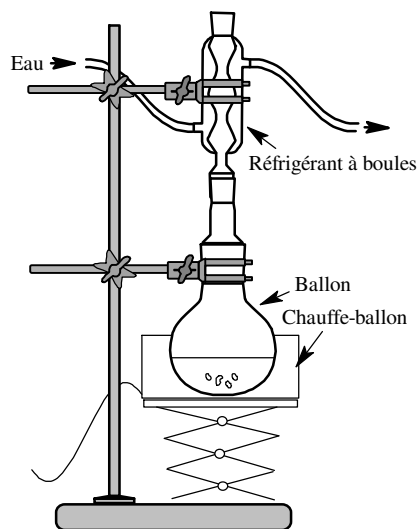
Un protocole de synthèse est le mode opératoire à suivre pour synthétiser le produit voulu, en précisant, notamment, la nature et la quantité des réactifs, le solvant approprié, le montage à utiliser, les conditions expérimentales et les différentes étapes de la synthèse et les consignes de sécurité.

### ■ Conditions expérimentales

Une réaction chimique ne peut se faire que dans certaines conditions expérimentales : catalyseur, température, pression, solvant, durée, pH. Si ces conditions expérimentales ne sont pas respectées, la réaction voulue peut ne pas se faire, ou alors de manière très lente. Il se peut également qu'une autre réaction, non désirée, se produise.

### ■ Le chauffage à reflux

Il est souvent nécessaire de chauffer le mélange réactionnel pour que la réaction chimique se produise. Pour pouvoir le faire sans problème de surpression et sans diffusion de vapeur dans le laboratoire, on utilise un montage de **chauffage à reflux**.



### TP C11 : Synthèse de l'acétate de benzyle

 Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.

TP à venir

### ■ Après la synthèse

**Purification du produit principal :** après la synthèse, il faut généralement extraire et purifier le produit synthétisé. En effet, il reste en générale des réactifs qui n'ont pas réagi ainsi que des sous-produits de la réaction.

Exemples de techniques de purification : distillation, recristallisation, extraction liquide-liquide, précipitation, évaporation du solvant, relargage...

**Identifier une espèce chimique :** mesure d'une grandeur physique ( $T_f$ , indice réfraction), chromatographie, spectres.

### ■ Sécurité au cours d'une synthèse

#### Pictogrammes




#### Tenue vestimentaire et de protection

Lorsqu'on manipule des espèces chimiques dangereuses (nocives, corrosives) c'est-à-dire la plupart du temps, on porte un minimum des lunettes et une blouse, avec les cheveux attachées. Les gants sont parfois nécessaires.

#### Dispositif de sécurité dans le laboratoire

- La douche
- La hotte

### ■ Stratégie de synthèse

 Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.

Il est souvent possible de réaliser une synthèse par des méthodes différentes. Le choix d'un protocole plutôt que d'un autre se fait selon les critères suivants :

**Critères de comparaison de protocoles :** Coût (réactifs, énergie), rendement, complexité (matériel nécessaire, nombre d'étapes), risques et danger (équipement, personne, environnement).

**Rendement :**

$$\text{rendement} = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse maximale théorique}}$$

**Exercice 1** Synthèse de l'aspirine**Exercice 2** Synthèse d'un ester

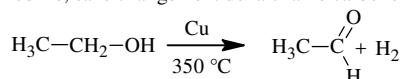
## Transformations en chimie organique

### ■ Modifications de molécules

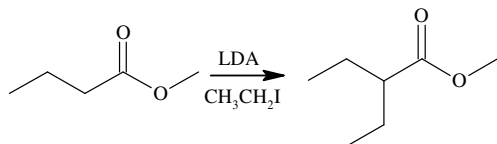
**Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.**

Les modifications possibles d'une molécule organique sont de deux sortes :

• **Modification de groupe caractéristique :** le groupe fonctionnel de la molécule est modifié, sans changement de la chaîne carbonée.



• **Modification de chaîne :** la chaîne carbonée de la molécule est modifiée



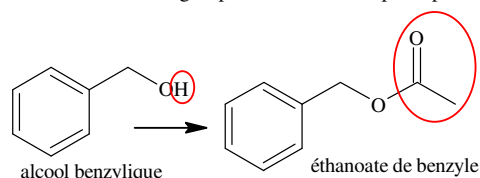
Parfois, pour modifier la chaîne carbonée, ce qui est plus difficile à faire qu'un changement de groupe, il est nécessaire de passer par une modification du groupe fonctionnel.

**Exercice 3** Analyse d'une transformation**Exercice 4** Analyse d'une synthèse

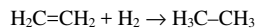
### ■ Catégories de réaction

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

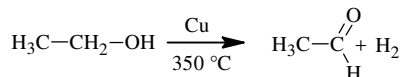
• **Substitution :** un atome ou groupe d'atomes et remplacé par un autre.



• **Addition :** Un atome ou groupe d'atomes se lie à la molécule de départ, sans que celle-ci perde des atomes.



• **Élimination :** Un atome ou un groupe d'atomes est éliminé de la molécule

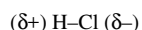
**Exercice 5** Modification du groupe carbonyle**Exercice 6** Synthèse d'un amide

### ■ Mécanisme réactionnel

#### Polarisation de liaisons (1<sup>ère</sup> S)

**Déterminer la polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).**

Une liaison entre deux éléments d'électronégativité différente est polarisée.



Éléments de forte électronégativité : Cl, I, O, N

#### Étapes d'un mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel modélise le déroulement d'une réaction (toutes les étapes) en étudiant le **mouvement de doublets d'électrons** expliquant les **ruptures et formation de liaisons**. S'il se fait en plusieurs étapes, il y a formation d'**intermédiaires réactionnels**.

#### Site donneur, site accepteur

**Identifier un site donneur, un site accepteur de doublet d'électrons.**

Un site donneur est la partie de l'entité qui fournit un doublet d'électrons, un site accepteur est la partie qui le capte.

Une flèche courbe représente le mouvement des électrons (du site donneur au site accepteur).

#### Formation de liaison

**Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.**

Une liaison peut se former entre un site donneur portant une charge négative et un site accepteur portant une charge positive, qui s'attire par attraction électrostatique.



#### Identifier et représenter les mouvements d'électrons

• Repérer, pour une étape d'un mécanisme réactionnel, les changements intervenus entre les réactifs et les produits (qui peuvent être une espèce intermédiaire).

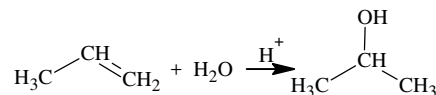
• Repérer le ou les sites donneurs (doublets non-liants ou liaison double / triple).

• Repérer le ou les sites accepteurs (possédant une charge partielle  $\delta^+$  ou une charge positive ou un élément possédant une liaison double ou triple et des doublets non liants)

• Symboliser par une flèche courbe le mouvement des  $e^-$ , du site donneur vers le site accepteur.

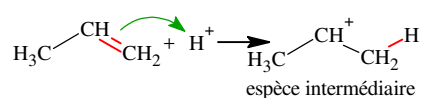
**Exemple : synthèse du propan-2-ol**

**Équation-bilan :**

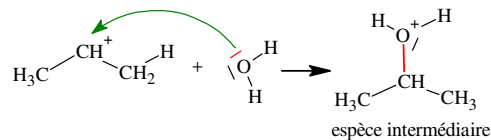


L'équation-bilan ne montre que les réactifs et les produits obtenus. Elle ne montre pas le mécanisme réactionnel, qui permet, entre autre, d'expliquer le rôle de l'ion  $\text{H}^+$  comme catalyseur.

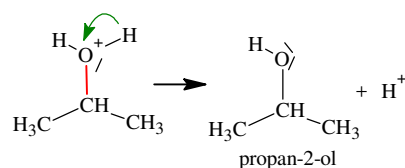
**Étape n°1**



**Étape n°2**



**Étape n°3**



## TP C12 : Synthèse de l'aspirine

**Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole**

**Objectif :** Synthétiser de l'aspirine à partir de l'acide salicylique.

**Techniques :** chauffage à reflux ; précipitation ; filtration

**Démarche :**

**Résultats :**

**Exercice 7** Synthèse d'un ester (bis)

**Exercice 8** Synthèse d'un ester (ter)

## Synthèse peptidique

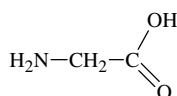
### Molécules polyfonctionnelles

Une molécule polyfonctionnelle possède plusieurs groupes caractéristiques différents.

#### Les acides aminés

Ils possèdent à la fois un groupe carboxyle et un groupe amino.

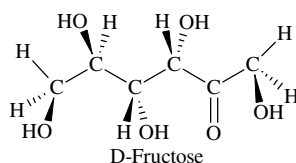
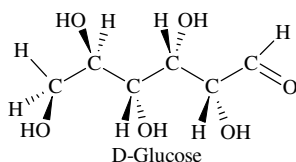
La glycine :



#### Les oses (sucres)

Ils possèdent plusieurs groupes hydroxyles et un groupe carbonyle.

Le glucose et le fructose :



**Exercice 9** Molécules polyfonctionnelles

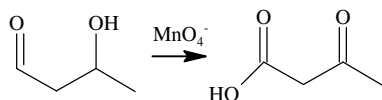
### Chimiosélectivité

Extraire et exploiter des informations sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs.

Un réactif chimiosélectif ne transforme, dans des conditions données, qu'un seul groupe ou type de groupe caractéristique de la molécule polyfonctionnelle avec laquelle il réagit.

#### Exemple de réactif non chimiosélectif

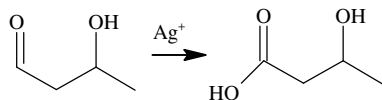
Oxydation du 3-hydroxybutanal par l'ion  $\text{MnO}_4^-$



Les deux groupes (hydroxyde et carbonyle) sont oxydés. L'ion  $\text{MnO}_4^-$  n'est pas fait de différence entre les deux.

#### Exemple de réactif chimiosélectif

Oxydation du 3-hydroxybutanal par l'ion  $\text{Ag}^+$



Seul le groupe carbonyle a été oxydé. Le groupe hydroxyle n'a pas été modifié. L'ion  $\text{Ag}^+$  n'a donc oxydé qu'un seul groupe.

**Exercice 10** Chimiosélectivité

### Protection d'une fonction

Lorsque aucun réactif chimiosélectif n'est disponible, plusieurs groupes peuvent réagir pour donner des produits non désirés.

Pour éviter ce problème, on peut, dans certains cas, adopter la stratégie de « protection d'une fonction » : on modifie le groupe que l'on souhaite protéger (**protection**) pour qu'il ne réagisse pas avec le réactif non chimiosélectif, puis, en fin de réaction, on le régénère (**déprotection**).

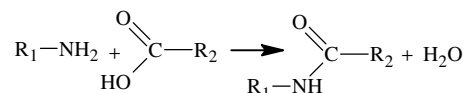
**Exercice 11** Protection d'une fonction

### Synthèse peptidique

Extraire et exploiter des informations sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique, pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.

#### Réaction d'un groupe amino avec un groupe carboxyle

De manière générale, une amine peut réagir avec un acide carboxylique selon la réaction :



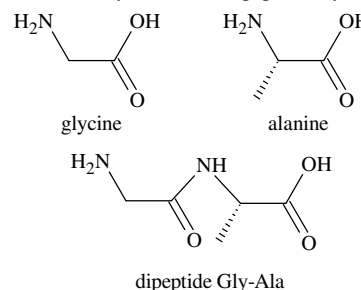
#### Peptide

Un peptide est polymère d'acides aminés, obtenu par la réaction entre les groupes amino et les groupes carboxyles de plusieurs acides aminés.

Un dipeptide est une molécule obtenue à partir de deux acides aminés.

#### Synthèse du dipeptide Gly-Ala

Supposons que l'on veuille synthétiser le dipeptide Gly-Ala :

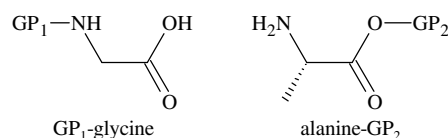


Si l'on se contente de placer la glycine et l'alanine dans les conditions expérimentales nécessaires pour qu'elles réagissent, on obtiendra pas seulement le dipeptide Gly-Ala, mais aussi Ala-Gly, Gly-Gly et Ala-Ala dans les mêmes proportions.

#### Protections

Pour obtenir uniquement Gly-Ala, il faut protéger la fonction amine de la glycine et la fonction acide carboxylique de l'alanine.

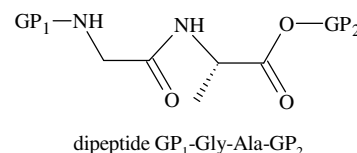
Ces protections sont obtenus en ajoutant sur chaque fonction un groupe relativement complexe que l'on notera  $\text{GP}_1$  et  $\text{GP}_2$  grâce à un réactif qui doit être forcément chimiosélectif.



La fonction amine de la glycine ne pourra plus réagir, de même que la fonction acide carboxylique de l'alanine.

#### Réaction

Les deux composés ainsi protégés ne pourront donner que le peptide ci-dessous.




#### Déprotection

Les groupes protégeant les deux fonctions doivent pouvoir être facilement enlevés. On obtient alors le dipeptide voulu : Gly-Ala, et uniquement lui.

**Exercice 12** Synthèse peptidique

**Exercice 13** Synthèse de l'aspartame

## Chimie & environnement

 *Extraire et exploiter des informations en lien avec la chimie durable et la valorisation du CO<sub>2</sub> pour comparer les avantages et les inconvénients de procédés de synthèse du point de vue du respect de l'environnement.*

L'industrie chimique se préoccupe de manière croissante des conséquences environnementales de ses activités (enfin, en théorie...). Pour cela, le chimiste veille à :

- Limiter la consommation de matière première (meilleur rendement possible) ;
- Économie d'énergie (catalyse) ;
- Utiliser les agroressources (matière première tirée des plantes plutôt que du pétrole) ;
- Limiter les rejets (notamment CO<sub>2</sub>) ;
- Valoriser le CO<sub>2</sub> ;
- Recycler les sous-produits de la réaction.

**Exercice 14**  *Synthèse verte de l'ibuprofène*

**Exercice 15**  *Voie de valorisation possible pour le CO<sub>2</sub>*