

I) Nomenclature des composés organiques

Voir fiche

II) stratégie à employer lors d'une synthèse

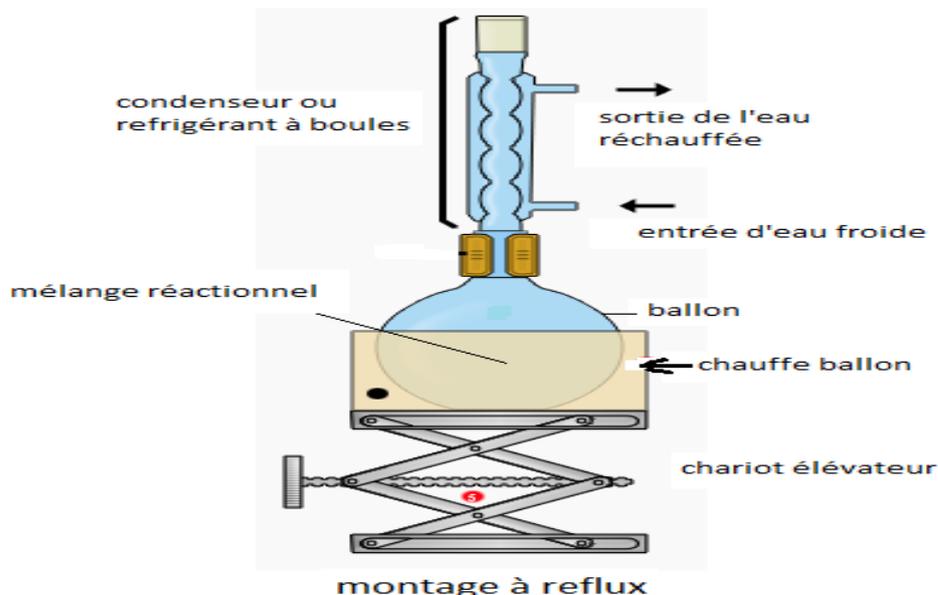
On veut synthétiser l'arôme de banane au laboratoire. Imaginer les différentes étapes permettant d'effectuer cette synthèse.

II-1 avant l'expérience...

Synthétiser une espèce chimique signifie la produire à partir de réactifs. Pour cela il faut :

- choisir les réactifs ainsi que leur quantité de matière
- choisir un **solvant** dans lequel les réactifs ont une bonne **solubilité**.
- choisir un **catalyseur** pour **accélérer** la réaction chimique
- choisir la **température**, la **pression**, l'**éclairage**, le **réacteur**, de manière à obtenir un bon rendement au cours de la synthèse.
- évaluer les risques humains et environnementaux liés à la production

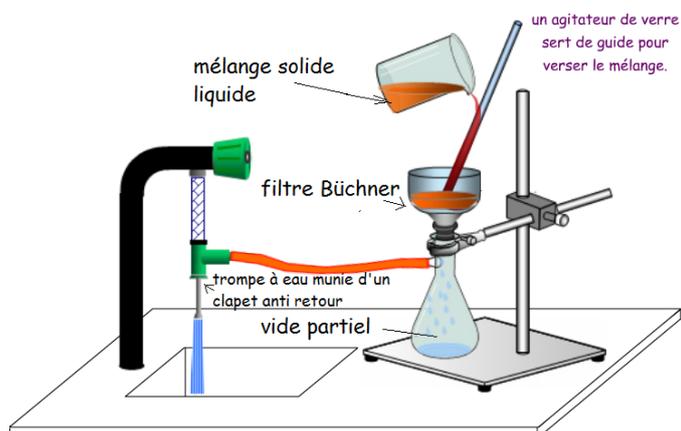
Il faut ensuite évaluer le **coût** de la masse d'espèce produite.



II-2 Les différentes étapes

Etape 1 : choix du montage
Certaines réactions se font à froid, à pression atmosphérique, il suffit de mélanger les réactifs dans le réacteur et d'utiliser le bon catalyseur. Lorsque la réaction nécessite un apport de chaleur (l'élévation de température catalyse la réaction) on peut utiliser un **montage à reflux** (cas de la fabrication de l'arôme de banane). Montage à reflux ([vidéo](#))

Au cours de l'expérience utilisant un montage à reflux, les vapeurs de réactifs et produits montent dans le condenseur et repasse sous forme liquide. Les vapeurs se condensent et refluent dans le ballon. Intérêt ? **Aucune perte de produits ou réactifs**, le **rendement** de la synthèse est **amélioré**. De plus les espèces chimiques qui s'échappent peuvent être **nocives** à l'environnement.



Etape 2 : séparation des réactifs et produits (hors programme)

Lors de la réaction $A + B \rightarrow C$, il peut rester dans le réacteur une certaine quantité de réactifs A et B qu'il faut séparer puis éliminer.

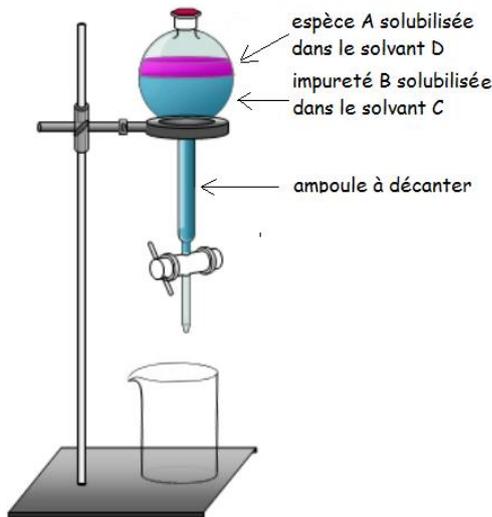
2 méthodes:

a) la filtration sous vide [animation](#)

La filtration d'un **mélange liquide-solide** s'effectue sous vide partielle. Une fiole à vide munie d'un entonnoir Büchner permet d'effectuer la filtration. Le solide (ou le liquide suivant l'espèce chimique produite) est ensuite récupéré.

b) l'extraction liquide-liquide [animation](#)

Considérons un mélange de 2 liquides A et B dans un solvant C. On veut récupérer A et éliminer B. On ajoute au mélange un autre solvant D dans lequel A est plus soluble que B. A va se solubiliser préférentiellement dans D. Il suffira alors d'éliminer après décantation dans l'ampoule à décanter, le solvant C contenant l'impureté B.



Etape 3: la purification (hors programme)

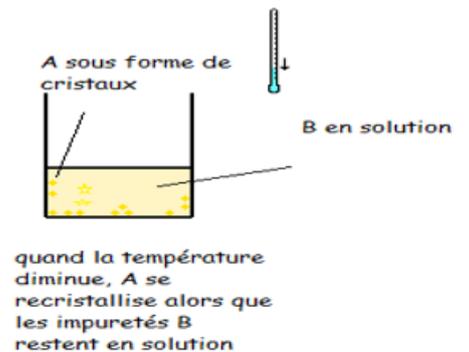
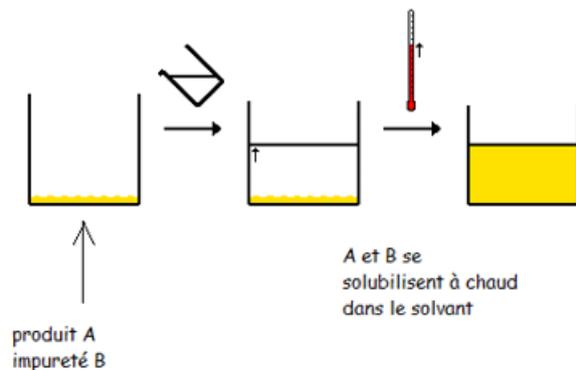
L'opération de **purification** consiste à éliminer les impuretés dans un produit.

Il existe 2 méthodes:

a) la recristallisation

[Vidéo de l'expérience](#)

La technique de purification par recristallisation est utilisée pour les solides. Le produit à obtenir A est mélangé avec une impureté B. On dissout l'ensemble dans un solvant à chaud. Le produit A est moins soluble que les impuretés. Lorsque le mélange refroidit A se recristallise et les impuretés B restent en solution. Il suffit d'éliminer le solvant par filtration et ne garder que les cristaux A.



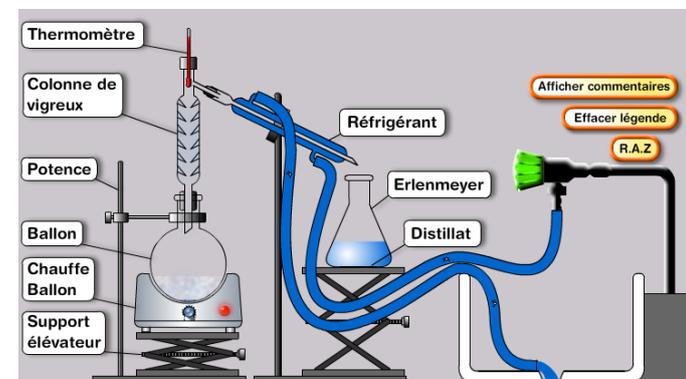
b) la distillation

[Vidéo de l'expérience](#)

La **distillation** est un procédé de **séparation** de mélange de substances liquides dont les **températures d'ébullition** sont **différentes**. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent

successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

Animation: hydrodistillation G Leclerc collègue Jean Macee
Exemple: le produit brut est constitué du produit A et d'impuretés B. La température d'ébullition de A est $T = 60^{\circ}\text{C}$, celle de B est de 80°C . Le produit A se volatilise en premier lorsque la température du mélange est de 60°C . Les vapeurs de A se condensent et sont récupérées dans l'erlenmeyer. Les impuretés restent dans le ballon et sont



ainsi séparées du produit A

Etape 4: les analyses (hors programme)

Une fois le produit A séparé puis purifié, il faut contrôler sa pureté et l'identifier.

Il existe plusieurs méthodes:

- Chaque espèce chimique A pure à une température de fusion précise $T_f(A)$. Pour les solides, on mesure la température de fusion du produit obtenu sur un banc Köfler (vidéo). S'il fond à une température égale à $T_f(A)$, le produit obtenu est pur.
- pour les liquides, on mesure leur indice de réfraction n avec un réfractomètre, leur température d'ébullition, ou on effectue une chromatographie.

Réfractomètre pour aquarium marin, permettant de mesurer la salinité et la densité de l'eau avec précision et efficacité.

Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de l'indice de réfraction de la lumière qui traverse le liquide posé sur son prisme. Cet indice dépend directement de la quantité de sel présente dans la solution.

- pour les solides et les liquides on effectue un spectroscopie IR ou une RMN (voir chapitre 4)

II-3 Rendement d'une synthèse

On appelle **rendement 'r'** d'une synthèse, le **rapport** entre la quantité de matière n_{exp} de produit formé expérimentalement sur la quantité de matière n_{totale} obtenue si la réaction était totale. De plus le rendement est égal à la masse m_{exp} de produit obtenue expérimentalement sur la masse m_{totale} de produit obtenue si la réaction était totale:

$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{\frac{m_{\text{exp}}}{M}}{\frac{m_{\text{totale}}}{M}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{totale}}}$$

Si les produits formés sont sous forme gazeuse, le rendement 'r' est égale au rapport du volume obtenu expérimentalement V_{exp} sur le volume V_{total} obtenu si la réaction était totale :

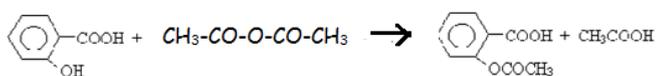
$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{totale}}} = \frac{\frac{V_{\text{exp}}}{Vm}}{\frac{V_{\text{total}}}{Vm}} = \frac{V_{\text{exp}}}{V_{\text{total}}}$$

Bien entendu le rendement doit être le plus **grand possible** !

Pour optimiser le rendement d'une réaction il faut :

- mettre un réactif (le moins cher) en excès
- éliminer un des produits au fur et à mesure de la réaction (à démontrer à l'aide de la constante d'équilibre)

Exemple : Synthèse de l'aspirine : On prépare l'aspirine à partir de l'acide salicylique qui porte un groupement -OH (fixé sur le cycle benzénique) et peut, comme un alcool, subir une estérification. Dans un erlenmeyer, on introduit 5,00 g d'acide salicylique, 7,0 mL d'anhydride éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique. Ce mélange est chauffé à reflux à 60°C pendant 20 minutes avec agitation. On retire l'erlenmeyer du bain-marie et, avec précaution, on ajoute environ 50 mL d'eau distillée froide par le haut du réfrigérant; on place l'erlenmeyer dans de l'eau glacée. L'aspirine formée précipite; elle est ensuite filtrée sur Büchner. Le produit sec est pesé : sa masse est de $m_{\text{exp}} = 4,20$ g. L'équation de la réaction de synthèse de l'aspirine est de la forme :



a) Déterminer le réactif limitant

b) Calculer la masse d'aspirine obtenue si le rendement était de 100 %. Calculer le rendement effectif r de cette réaction.

Masses molaires de : l'acide salicylique : 138 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; l'anhydride $M_A = 102$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; l'aspirine : 180 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Densité de l'anhydride $d = 1,08$

III) Modification de la chaîne ou de la fonction organique d'une molécule

Rappel : 2 molécules sont isomères de constitution lorsqu'elles ont la même formule brute, mais formule développée (ou semi-développée, différente).

Exercice : démontrer que l'acide propanoïque et que l'éthanoate de méthyle sont des isomères de constitution. On dessinera leur formule développée et semi-développée ainsi que leur formule topologique.

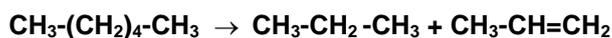
III-1 Modification de la chaîne carbonée

Au cours d'une réaction, la chaîne carbonée peut-elle modifiée

Exemple : le craquage catalytique qui permet de casser à l'aide d'un catalyseur les grosses molécules d'hydrocarbures. On obtient des molécules plus petites, généralement des alcanes et des alcènes. Les produits obtenus sont donc des molécules plus légères telles que :

- des gaz de chauffe ;
- de la matière première, par exemple l'éthylène ;
- des essences. Cependant ces essences distillées ne sont pas utilisables dans les moteurs sans **reformage catalytique** préalable.

Exercice : écrire la réaction de craquage de l'hexane en propane et propène:

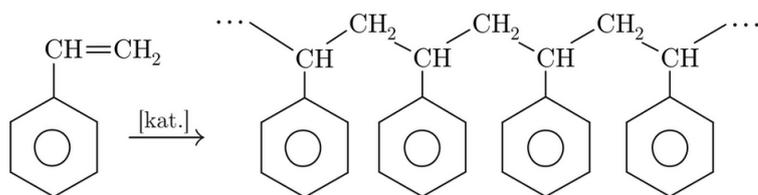


III-2 La polymérisation

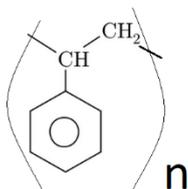
- la **polymérisation** par polyaddition (ajout de plusieurs molécules généralement identiques) permet de rallonger la chaîne carbonée. Elle conduit à une macromolécule appelée **polymère**. Un polymère composé à partir de n molécules appelées **monomères**.

Exemple :

Polymérisation du **styrène**, pour synthétiser du **polystyrène** :



Le polystyrène est noté :



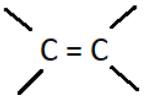
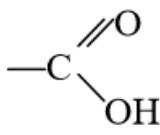
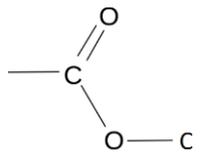
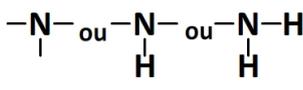
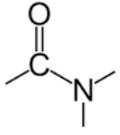
avec n le nombre de monomères constituant la molécule.

Exercice : écrire la réaction de polymérisation de n molécules du monomère 'éthène'.



III-3 modification du groupe caractéristique

Nous avons vu précédemment des modifications possibles de la chaîne carbonée. Une réaction chimique peut également modifier le groupe caractéristique de l'espèce chimique. Noter le nom des groupes caractéristiques :

alcène 	hydroxyle -O-H	Chlorure, Iodure ou bromure C-X avec X = Br, I ou Cl	
carboxyle 	ester 	amino 	amide 

Exercice : écrire la $\frac{1}{2}$ équation d'oxydation du propan-2-ol en propanone.

III-4 Protection de fonction

2) protection de fonction

Lorsqu'on veut privilégier la réaction entre un réactif et une fonction d'un composé polyfonctionnel, il faut protéger ses autres fonctions. La (ou les) fonction à protéger est alors transformée temporairement en une autre fonction.

Exemple :

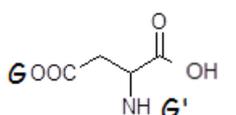
Synthèse de l'aspartame (Bac métropole septembre 2013) :



site donneur
ester méthylique de la
phénylalanine

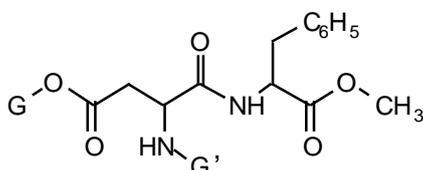
site accepteur
acide aspartique

aspartame



acide aspartique
protégé

Pour synthétiser l'aspartame, la stratégie de synthèse consiste à protéger le groupe NH_2 et l'un des deux groupes COOH de l'acide aspartique à l'aide de groupes protecteurs notés G' ou G . L'acide aspartique protégé réagit alors avec le dérivé de la phénylalanine pour donner la molécule suivante :



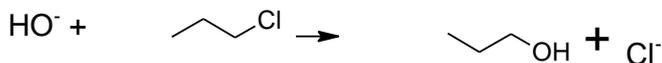
Par la suite, il faudra déprotéger la molécule obtenue en substituant G et G' par 2 atomes

IV) les catégories de réaction en chimie organique

IV-1 réaction de substitution

Une **substitution** est une réaction au cours de laquelle un atome ou groupe d'atomes est **remplacé** par un autre atome ou groupe d'atome.

Exercice: écrire la réaction de substitution qui à partir du chloropropane donne du propan-1-ol et un ion chlorure. Citer le groupe initial et le groupe ou l'atome qui la remplace.



IV-2 réaction d'addition

Dans une **réaction d'addition**, un atome (ou un groupe d'atome) vient se **fixer** sur des atomes initialement liés par une **double** ou une **triple liaison** (dans le cadre du programme de TS).

Exercice: écrire la réaction d'addition du chlorure d'hydrogène HCl sur le but-2-ène avec formation du 2-chlorobutane.



IV-3 réaction d'élimination

Dans le cadre de la TS, une réaction d'**élimination** est définie comme une réaction chimique au cours de laquelle deux atomes ou **groupes d'atomes** voisins sont **retirés** d'une molécule. Entre les 2 atomes porteurs de ces groupes d'atomes se forme une **double** ou une **triple liaison**.

Exercice 1: écrire la réaction d'élimination du 2-méthylbutan-2-ol qui donne du 2-méthylbut-2-ène et de l'eau.

IV-4 Réaction acido-basique

Au cours d'une réaction acido-basique il y a un échange de _____

Une réaction acido-basique a lieu entre deux couples acide/base : $A_{(1)}/B_{(1)}$ et $A_{(2)}/B_{(2)}$.

L'acide du couple 1 fournit un proton à la base du couple 2 pour donner la base du couple 1 et l'acide du couple 2:



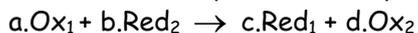
IV-5 Réaction d'oxydoréduction

Au cours d'une réaction d'oxydo-réduction, il y a échange d'_____

Une réaction d'oxydoréduction met en jeu deux couples d'oxydoréduction :

Ox1/Red1 et Ox2/Red2.

La réaction d'oxydoréduction peut s'écrire :



avec a,b,c,d nombres stœchiométriques.

Exercice 2 : à compléter

équation chimique	type de réaction
$(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} (l) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} (aq) + \text{H}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq)$	substitution
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 (l) \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 (l) \\ \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O} (l)$	élimination
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	addition
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	substitution

$\text{CH}_3\text{-CH}=\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	addition
$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{-O-H} \rightarrow \text{CH}_3\text{-}\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{=O} + \text{H}_2$	élimination
$\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$	
$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (à équilibrer)	

Règle de nomenclature (ne pas connaître mais à savoir utiliser)

Acides carboxyliques

Pour établir le nom des acides carboxyliques

1. on recherche la **chaîne la plus longue** comportant l'atome de carbone fonctionnel
2. on **numérote les atomes de carbone** en minimisant l'indice du carbone fonctionnel
3. on repère les **ramifications alkyle** sur la chaîne principale, on écrit le numéro du carbone portant la ramification, puis un tiret et enfin le nom de la ramification avant le nom de la chaîne principale.
4. Le nom du composé est précédé du mot **acide**. On remplace ensuite le 'e' du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'oïque'.

Rappel : dans la formule topologique on ne représente pas les carbones et les atomes d'hydrogène auxquels ils sont liés.

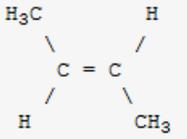
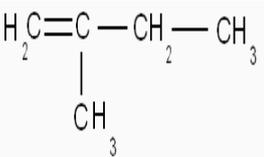
nom	formule développée ou semi-développée	formule topologique
acide méthanoïque (présent dans les venins de certains insectes, fourmi)		
acide 3-méthylbutanoïque (présent dans l'urine de chat, qui sert de marqueur de territoire!)		
acide 2-méthylpropanoïque (présent dans certains arbres comme le caroubier)		
_____acide 3,3-diméthylbutanoïque		

Alcools

Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'ol'. Alcool primaire : le carbone fonctionnel est lié à 0 ou 1 atome de carbone ; alcool secondaire : carbone fonctionnel relié à 2 atomes de carbone ; alcool tertiaire : carbone fonctionnel relié à 3 atomes de carbone.

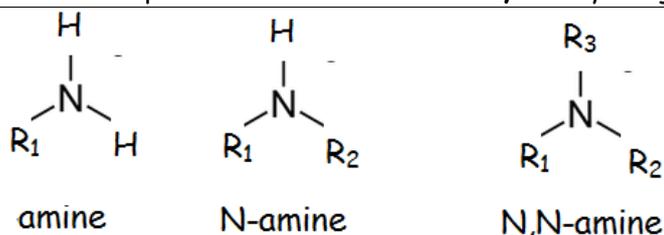
Exemple:

Nom	formule semi-développée	classe d'alcool	formule topologique
éthanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	primaire	
_____		secondaire	

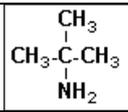
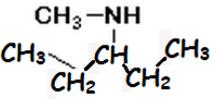
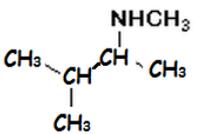
	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	prop-1-ène
	2-méthylbut-1-ène

Amines

Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'amine'. Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amine est précédé de la mention **N-alkyl**. S'il y a 2 groupes alkyles, le nom est précédé de la mention **N,N-alkyl**.

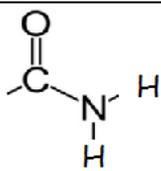


Exemple:

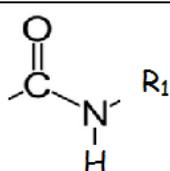
formule semi-développée	nom	formule topologique
	2-méthylpropan-2-amine	
$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	N-méthylmethanamine	
	N-méthylpentan-3-amine	
	N,3-diméthylbutan-2-amine	

Amides

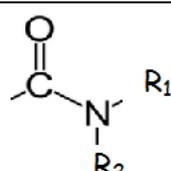
Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison '**amide**'. Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amide est précédé de la mention **N-alkyl**. S'il y a 2 groupes alkyles, le nom est précédé de la mention **N,N-alkyl**.



amide



N-amide



N,N-amide

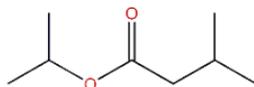
Exemple:

formule semi-développée	nom
	N-méthyléthanamide
	N,2-diméthylpropanamide
	butanamide

Esters

Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. La première partie désigne la chaîne carbonée contenant le carbone fonctionnel : on remplace la terminaison oïque de l'acide carboxylique correspondant par "oate". La seconde partie désigne la chaîne liée à l'atome d'oxygène: elle est nommée comme un radical alkyle. Attention ne pas oublier le 'e' à la fin du nom ; en cas de ramification, le carbone 1 est celui qui est relié à l'atome d'oxygène. [Vidéo de nomenclature d'ester](#)

formule semi-développée	formule topologique	nom
		éthanoate de méthyle
		propanoate de propyle
		butanoate de 2-méthylpropyle (le 2 est facultatif, le carbone 1 est celui lié à l'atome d'oxygène)
		3-méthylbutanoate de méthylethyle



Exercice : cliquer sur l'animation de M. Labatut [nomenclature](#) et effectuer les exercices à rendre sous forme de tableau avec la formule topologique, le nom de la famille, et le nom de l'espèce chimique

Les halogénoalcane

Un halogénoalcane est un composé organique qui possède (au moins) un atome d'halogène noté X : F pour fluor, Cl pour chlore, Br pour brome et I pour iode.

Formule générale (pour un atome d'halogène) : $C_nH_{2n+1}X$.

Nomenclature : elle s'établit comme suit :

position de l'atome d'halogène-nom de l'halogène-« o »-position des ramifications-chaîne principale-« ane ».

Exemples :

-pour un halogénoalcane linéaire :

$CH_3-CH_2-CH(-Cl)-CH_2-CH_3$: le 3-chloropentane,

-pour un halogénoalcane ramifié :

$CH_3-C(-CH_3Br)-CH_2-CH_3$: le 2-bromo-2-méthylbutane,

Exercice : remplir le tableau suivant :

formule semi-développée	formule topologique	nom
$CH_3-CHI-CH_3$		
$CH_3-CH_2-CHF-(CH-CH_3)-CH_3$		
$ \begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_2 - CH_3 \\ \\ Cl \end{array} $		