

# Stratégies de synthèse organique

*Comment les chimistes fabriquent-ils l'arôme de banane, le paracétamol ou le plastique d'une bouteille... en gaspillant le moins possible ?*

## Ce que tu vas savoir faire

- Représenter une molécule par ses formules brute, semi-développée et topologique, et reconnaître des isomères de constitution
- Identifier les groupes caractéristiques (alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide, halogénoalcane) et nommer une molécule simple
- Reconnaître une substitution, une addition, une élimination, une réaction acide-base ou d'oxydoréduction, et repérer les sites donneurs et accepteurs
- Calculer un rendement et justifier les choix qui optimisent la vitesse et le rendement d'une synthèse
- Élaborer une séquence de synthèse multi-étapes et justifier une protection / déprotection
- Identifier le motif d'un polymère et évaluer le caractère écoresponsable d'une synthèse

## À revoir avant de commencer

- Structure de Lewis, électronégativité, polarisation d'une liaison (1re)
- Squelette carboné, alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques (1re)
- Quantité de matière :  $n = m/M$  et  $m = \rho \cdot V$
- Tableau d'avancement, réactif limitant (1re)
- Quotient de réaction et critère d'évolution (fiche 6)

## 1 Le cours

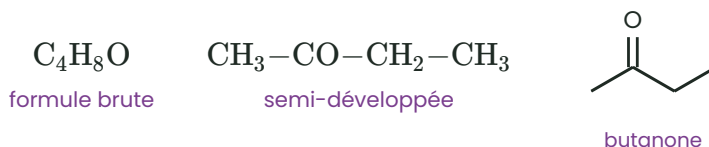
### 1. Représenter une molécule organique

Une molécule organique est construite autour d'un **squelette carboné** (atomes de carbone liés entre eux, porteurs d'atomes d'hydrogène), sur lequel sont greffés des **groupes caractéristiques** contenant d'autres atomes (O, N, halogènes...). Pour la représenter, le chimiste dispose de plusieurs écritures, de la plus compacte à la plus parlante.

#### Définitions – Les différentes formules

- **Formule brute** : nature et nombre des atomes, sans information sur leur enchaînement. Ex. :  $C_4H_8O$ .
- **Formule semi-développée** : on montre toutes les liaisons **sauf** celles avec les atomes d'hydrogène. Ex. :  $CH_3-CO-CH_2-CH_3$ .

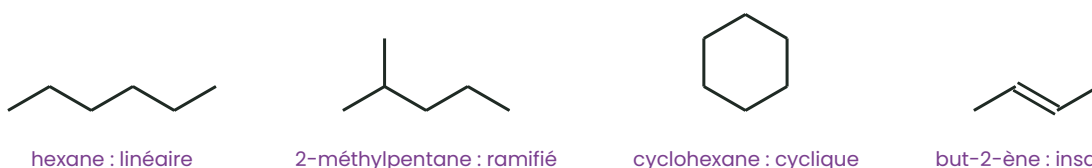
- **Formule topologique** : la chaîne carbonée est une **ligne brisée** en zigzag. Chaque sommet et chaque extrémité représente un atome de carbone ; les atomes d'hydrogène portés par les carbones ne sont pas écrits (chaque carbone en a assez pour faire 4 liaisons) ; les autres atomes (O, N, Cl...) et les H qu'ils portent sont écrits ; une double liaison est représentée par un double trait.



Trois écritures de la même molécule : la butanone (solvant utilisé dans les colles et vernis).

### Définitions – Squelette carboné et isomérisation

- Une chaîne carbonée est **linéaire** si chaque carbone est lié à au plus deux autres carbones, **ramifiée** si au moins un carbone est lié à trois ou quatre carbones, **cyclique** si elle se referme sur elle-même.
- Elle est **saturée** si elle ne comporte que des liaisons simples C-C, **insaturée** si elle comporte au moins une liaison double (ou triple) C=C.
- Des **isomères de constitution** ont la **même formule brute** mais des **enchaînements d'atomes différents** (chaîne différente, position ou nature du groupe caractéristique différente). Ex. : la butanone  $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  et le butanal  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$  sont deux isomères de formule  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

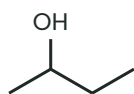


Hexane et 2-méthylpentane sont isomères ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) ; le cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) et le but-2-ène ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ) ont d'autres formules brutes.

## 2. Groupes caractéristiques, familles et nomenclature

| Famille            | Groupe caractéristique                             | Exemple (semi-développée)                                  | Nom : terminaison                |
|--------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Alcool             | hydroxyle $-\text{OH}$ (sur un C tétragonal)       | $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | butan-2- <b>ol</b>               |
| Aldéhyde           | carbonyle en bout de chaîne $-\text{CHO}$          | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$                       | propanal                         |
| Cétone             | carbonyle dans la chaîne $-\text{CO}-$             | $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$            | butan <b>one</b>                 |
| Acide carboxylique | carboxyle $-\text{COOH}$                           | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$                      | <b>acide</b> propano <b>ïque</b> |
| Ester              | ester $-\text{COO}-$                               | $\text{CH}_3-\text{COO}-\text{CH}_3$                       | éthano <b>ate</b> de méthyle     |
| Amine              | amine : atome N lié à C ou H (ex. $-\text{NH}_2$ ) | $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$          | propan-1- <b>amine</b>           |

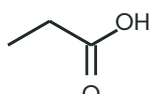
|                |                                                |                                                        |                          |
|----------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------|
| Amide          | amide : C=O lié à N (ex. -CO-NH <sub>2</sub> ) | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>   | propanamide              |
| Halogénoalcane | halogène -X (X = F, Cl, Br, I)                 | CH <sub>3</sub> -CHCl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> | 2-chlorobutane (préfixe) |



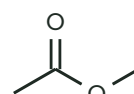
butan-2-ol



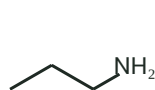
propanal



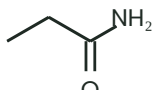
acide propanoïque



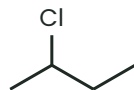
éthanoate de méthyle



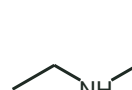
propan-1-amine



propanamide



2-chlorobutane



N-méthyléthylamine

Les mêmes molécules en formule topologique. Dans la N-méthyléthylamine, l'atome d'azote porte un groupe méthyle.

### Méthode – Nommer une molécule à un seul groupe caractéristique

- Repérer le groupe caractéristique : il donne la **terminaison** (suffixe) du nom, ou un **préfixe** pour les halogènes.
- Trouver la **chaîne carbonée la plus longue** contenant le carbone du groupe caractéristique : elle donne le radical (1 C : méth-, 2 : éth-, 3 : prop-, 4 : but-, 5 : pent-, 6 : hex-).
- Numéroter cette chaîne pour que le carbone portant le groupe ait le **plus petit numéro possible** (inutile pour -CHO et -COOH, toujours en position 1).
- Nommer les **ramifications** (méthyl, éthyl...) avec leur numéro, en préfixe.
- Esters** R-COO-R' : la partie R-CO- (qui vient de l'acide) donne « **alcanoate** », la partie R' (qui vient de l'alcool) donne « **d'alkyle** ». **Amines et amides** : un groupe porté par l'azote est précédé de « N- » (N-méthyl...).

### Exemple résolu – Nommer trois molécules

Nommer : (a) CH<sub>3</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH ; (b) CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ; (c) CH<sub>3</sub>-CO-NH-CH<sub>3</sub>.

#### Solution

(a) Groupe hydroxyle : alcool, terminaison « -ol ». Chaîne la plus longue contenant le C lié à OH : 4 C (but-). On numérote à partir du C lié à OH : OH en 1, méthyle en 3. Nom : **3-méthylbutan-1-ol** (c'est l'alcool isoamylique, utilisé plus loin).

(b) Groupe -COO- : ester. Partie acide CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CO- : 3 C, « propanoate » ; partie alcool -CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> : « éthyle ». Nom : **propanoate d'éthyle**.

(c) Groupe -CO-NH- : amide. Chaîne portant le C=O : 2 C, « éthanamide » ; un méthyle sur l'azote. Nom : **N-méthyléthylamide**.

## 3. Les grandes catégories de réactions

Pour passer d'une molécule à une autre, on peut **modifier la chaîne carbonée** (l'allonger, la raccourcir, la ramifier, la cycliser, ou enchaîner des milliers de molécules : polymérisation) ou **modifier un groupe caractéristique** (le transformer en un autre). En regardant simplement les réactifs et les produits, on classe les réactions en quelques grandes catégories.

### Définitions – Substitution, addition, élimination

- **Substitution** : un atome ou un groupe d'atomes est **remplacé** par un autre.  
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} + \text{Br}^-$
- **Addition** : des atomes se fixent sur une liaison multiple, qui devient simple ; **deux** réactifs donnent **un seul** produit.  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$
- **Élimination** : une molécule perd des atomes portés par deux carbones voisins, et une liaison multiple se forme (c'est l'inverse d'une addition).  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

On rencontre aussi des réactions **acide-base** (échange d'un ion  $\text{H}^+$ , ex.

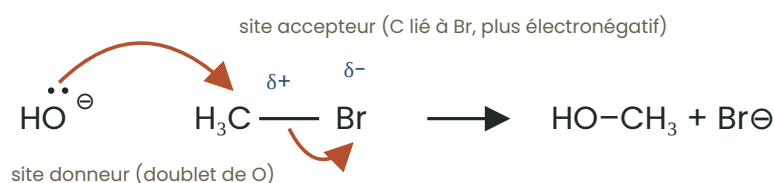
$\text{R—COOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{R—COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ ) et d'**oxydoréduction** (échange d'électrons, ex. oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde puis en acide carboxylique par l'ion permanganate).

### Méthode – Identifier la catégorie d'une réaction

1. Compter les réactifs et les produits (hors espèces minérales comme  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HO}^-$  qui n'entrent pas dans la « logique » de la chaîne) :  $2 \rightarrow 1$  fait penser à une **addition**,  $1 \rightarrow 2$  à une **élimination**,  $2 \rightarrow 2$  à une **substitution**.
2. Regarder les **liaisons multiples** : une liaison  $\text{C}=\text{C}$  (ou  $\text{C}=\text{O}$ ) qui disparaît signe une addition ; une qui apparaît signe une élimination.
3. Chercher un échange de  $\text{H}^+$  (acide-base) ou d'électrons (oxydoréduction : changement de groupe du type alcool  $\rightarrow$  aldéhyde  $\rightarrow$  acide, souvent avec un oxydant comme  $\text{MnO}_4^-$ ).

### Définitions – Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons

- Un **site donneur** de doublet d'électrons est un atome ou une liaison **riche en électrons** : atome porteur d'un **doublet non liant** (O, N, ion  $\text{HO}^-$ ), liaison multiple, ou atome portant une charge partielle  $\delta^-$ .
- Un **site accepteur** est un atome **pauvre en électrons** : atome portant une charge partielle  $\delta^+$  (car lié à un atome plus électronégatif, comme le C d'une liaison  $\text{C—Br}$  ou  $\text{C}=\text{O}$ ), ou ion  $\text{H}^+$ .
- Lors d'un acte élémentaire, une **flèche courbe** part **toujours du site donneur** (doublet) et pointe **vers le site accepteur** : elle représente le mouvement d'un doublet d'électrons, qui forme ou rompt une liaison.



Substitution de l'ion bromure par l'ion hydroxyde : une flèche forme la liaison  $\text{C—O}$ , l'autre rompt la liaison  $\text{C—Br}$ .

## 4. Optimiser une étape de synthèse

Une bonne synthèse doit être **rapide** (on ne veut pas attendre trois semaines) et avoir un bon **rendement** (on ne veut pas gaspiller de réactifs). Ce sont deux problèmes différents : la vitesse relève de la cinétique (fiche 4), le rendement de l'état final (fiche 6).

### Propriété – Augmenter la vitesse de formation d'un produit

- **Élever la température** : on chauffe, en général à **reflux** (le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : aucune perte de matière).
- **Utiliser un catalyseur** : par exemple l'acide sulfurique pour une estérification. Il accélère la réaction mais **ne modifie pas l'état final** (ni  $K$ , ni le rendement).
- **Augmenter la concentration des réactifs** (travailler sans solvant ou avec peu de solvant).

### Définition – Rendement d'une synthèse

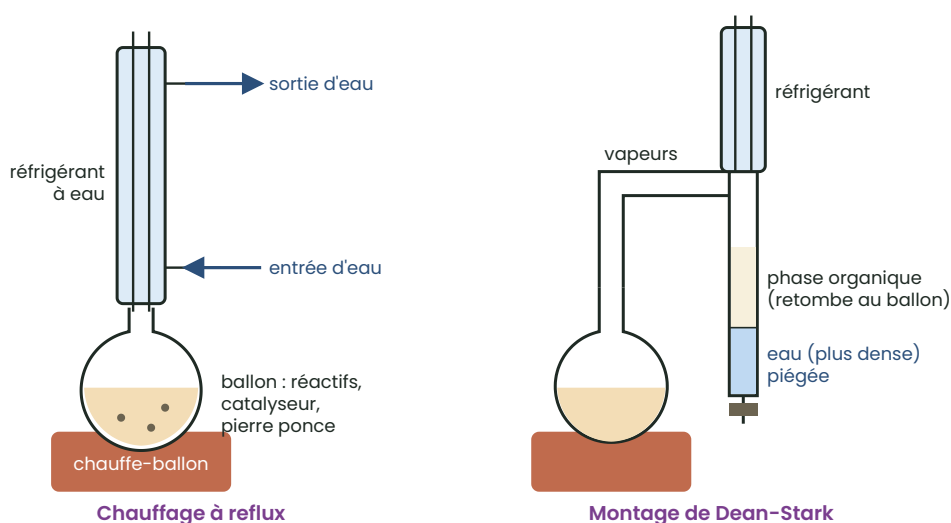
$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}}$$

$n_{\text{exp}}$  (mol) : quantité de produit réellement obtenue ;  $n_{\text{max}}$  (mol) : quantité qu'on obtiendrait si la réaction était totale (calculée avec  $x_{\text{max}}$ , donc avec le réactif limitant).  $\eta$  est sans unité, compris entre 0 et 1 (souvent en %). Pour une synthèse en plusieurs étapes, le rendement global est le **produit** des rendements de chaque étape.

### Propriété – Augmenter le rendement d'une transformation non totale

Pour une transformation qui conduit à un équilibre ( $\tau < 1$ ), comme l'estérification acide + alcool  $\rightleftharpoons$  ester + eau ( $K = 4,0$ ) :

- **Introduire un réactif en excès** (le moins cher) : à l'équilibre, le dénominateur de  $Q_r$  est plus grand ; pour que  $Q_r$  retrouve la valeur  $K$ , le système avance davantage dans le sens direct. Avec 3 moles d'alcool pour 1 mole d'acide, le rendement passe de 67 % à 90 % (voir exercice 4).
- **Éliminer un produit** au fur et à mesure qu'il se forme :  $Q_r$  diminue et devient inférieur à  $K$ , le système évolue à nouveau dans le sens direct, jusqu'à épuisement du réactif limitant. On peut éliminer l'eau avec un **appareil de Dean-Stark**, ou **distiller** le produit le plus volatil (souvent l'ester).



À gauche, le chauffage à reflux accélère la réaction sans perte de matière. À droite, l'eau formée, entraînée par les vapeurs d'un solvant non miscible (cyclohexane), est piégée dans le tube gradué : l'équilibre est constamment déplacé.

### Au labo – Synthèse de l'arôme de banane (éthanoate de 3-méthylbutyle)

**1. Transformation** : dans un ballon, introduire l'alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol), un excès d'acide éthanoïque, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur, gants et lunettes !)

et de la pierre ponce (régularise l'ébullition). Chauffer à reflux 30 min.

**2. Isolement :** refroidir, verser dans de l'eau salée (l'ester y est très peu soluble), décantier en ampoule et garder la phase organique. La laver avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (élimine l'acide restant : dégagement de  $\text{CO}_2$ ), puis la sécher avec du sulfate de magnésium anhydre et filtrer.

**3. Purification et analyse :** distillation éventuelle ; identification par chromatographie sur couche mince (CCM), mesure de l'indice de réfraction, spectre IR (bande  $\text{C}=\text{O}$  de l'ester vers  $1740\text{ cm}^{-1}$ , disparition de la large bande  $\text{O}-\text{H}$  de l'alcool) ; calcul du rendement.

#### Exemple résolu – Rendement de la synthèse de l'arôme de banane

On a utilisé  $V_1 = 15,0\text{ mL}$  d'alcool isoamylique ( $M_1 = 88,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_1 = 0,810\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) et  $V_2 = 20,0\text{ mL}$  d'acide éthanoïque ( $M_2 = 60,1\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho_2 = 1,05\text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ). On obtient  $m_{\text{exp}} = 13,5\text{ g}$  d'ester ( $M_E = 130,2\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Calculer le rendement.

#### Solution

**Quantités initiales :**  $n_1 = \frac{\rho_1 V_1}{M_1} = \frac{0,810 \times 15,0}{88,1} = 0,138\text{ mol}$  ;  $n_2 = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} = \frac{1,05 \times 20,0}{60,1} = 0,349\text{ mol}$ .

**Réactif limitant :** les coefficients sont tous égaux à 1 et  $n_1 < n_2$  : l'alcool est limitant,  $x_{\text{max}} = 0,138\text{ mol}$ , donc  $n_{\text{max}}(\text{ester}) = 0,138\text{ mol}$  et  $m_{\text{max}} = 0,1379 \times 130,2 = 18,0\text{ g}$ .

**Rendement :**  $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \frac{13,5}{17,96} = 0,752$ , soit 75 %. Sans excès d'acide, on n'aurait pas pu dépasser 67 % ; les pertes restantes viennent de l'équilibre et des manipulations (lavages, transvasements).

## 5. Stratégie de synthèse multi-étapes

Une molécule complexe (médicament, parfum) se fabrique rarement en une seule étape. Le chimiste raisonne souvent « à l'envers » : il part de la molécule cible et cherche, dans une **banque de réactions**, quelle réaction permet de l'obtenir à partir d'une molécule plus simple, et ainsi de suite jusqu'à des réactifs disponibles.

#### Définitions – Chimiosélectivité, protection et déprotection

- Un réactif est **chimiosélectif** s'il réagit avec un seul des groupes caractéristiques d'une molécule qui en possède plusieurs.
- Quand aucun réactif n'est sélectif, on **protège** le groupe qui ne doit pas réagir : on le transforme temporairement en un groupe inerte dans les conditions de l'étape suivante. Après cette étape, on le **déprotège** (on régénère le groupe initial).
- La protection ajoute deux étapes : elle diminue le rendement global et produit des déchets. On l'évite quand c'est possible.

#### Exemple résolu – Synthèse d'un dipeptide

On veut former la liaison amide entre le groupe carboxyle de la glycine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (Gly) et le groupe amine de l'alanine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$  (Ala), pour obtenir le dipeptide Gly-Ala :  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ . Pourquoi faut-il des protections ?

### Solution

Chaque acide aminé possède un groupe amine **et** un groupe carboxyle. Si on mélange simplement les deux, n'importe quel  $-\text{COOH}$  peut réagir avec n'importe quel  $-\text{NH}_2$  : on obtiendrait un mélange de **quatre dipeptides** (Gly-Gly, Ala-Ala, Gly-Ala, Ala-Gly), et même des chaînes plus longues.

**Stratégie :** (1) protéger le groupe amine de la glycine (par exemple sous forme d'amide) ; (2) protéger le groupe carboxyle de l'alanine (sous forme d'ester) ; (3) faire réagir le seul  $-\text{COOH}$  libre (glycine) avec le seul  $-\text{NH}_2$  libre (alanine) : un seul dipeptide se forme ; (4) déprotéger les deux groupes. Cinq étapes au lieu d'une, mais un seul produit.

## 6. Les polymères

### Définitions – Polymère, monomère, motif

- Un **polymère** est une macromolécule formée par la répétition d'un très grand nombre de fois d'un même enchaînement d'atomes, le **motif**. Il est obtenu par **polymérisation** de petites molécules, les **monomères** : c'est une modification de chaîne carbonée.
- Polymérisation par addition** : les monomères possèdent une double liaison  $\text{C}=\text{C}$  qui s'ouvre. Ex. : polyéthylène (PE)  $n \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ .
- Le nombre  $n$  de motifs est le **degré de polymérisation** :  $n = \frac{M(\text{polymère})}{M(\text{motif})}$  (masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).
- Polymères **naturels** : cellulose, amidon, protéines (laine, soie), ADN, caoutchouc naturel. Polymères **synthétiques** : polyéthylène (sacs, bouteilles), PVC (tuyaux), polystyrène (emballages), PET (bouteilles, textiles « polaires »), polyamides comme le nylon (fibres).

### Remarque – Retrouver le motif

Pour un polymère d'addition, le motif contient **deux carbones** de la chaîne principale : ce sont les deux carbones de l'ancienne double liaison du monomère, avec leurs substituants. Ex. : chlorure de vinyle  $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow$  PVC de motif  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]$  ; styrène  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow$  polystyrène de motif  $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]$ . D'autres polymères (PET, nylon) sont obtenus par **polycondensation**, avec élimination de petites molécules comme l'eau.

## 7. Vers une chimie écoresponsable (chimie verte)

### Propriété – Critères d'une synthèse écoresponsable

- Limiter les **déchets** et maximiser l'**économie d'atomes** :  $\text{EA} = \frac{M(\text{produit recherché})}{\sum M(\text{réactifs})}$ , en tenant compte des coefficients stœchiométriques (sans unité, en %). Une addition a une EA de 100 % ; une substitution ou une élimination produit forcément un sous-produit.
- Utiliser des **catalyseurs** plutôt que des réactifs en grande quantité ; travailler à température et pression proches de l'ambiante (**économie d'énergie**).
- Choisir des **solvants** peu toxiques (eau, éthanol) ou travailler sans solvant ; utiliser des **agroressources** (matières premières renouvelables issues de la biomasse).
- Réduire le nombre d'étapes** (éviter les protections grâce à des réactifs chimiosélectifs) et concevoir des produits dégradables.

### Exemple résolu – Économie d'atomes de l'estérification

Calculer l'économie d'atomes de la synthèse de l'arôme de banane. Masses molaires : ester 130,2 ; acide éthanoïque 60,1 ; alcool isoamylique 88,1 g · mol<sup>-1</sup>.

#### Solution

$EA = \frac{130,2}{60,1 + 88,1} = \frac{130,2}{148,2} = 0,879$ , soit 88 %. Les 12 % restants correspondent à l'eau formée, un sous-produit inoffensif.

## 2 Les pièges à éviter

### Attention – Les erreurs classiques

- **Confondre aldéhyde et cétone** : dans un aldéhyde, le C=O est en **bout** de chaîne (–CHO) ; dans une cétone, il est **dans** la chaîne, entre deux carbones.
- **Confondre ester et acide carboxylique** (tous deux ont –COO–) : dans l'acide, le second O porte un H ; dans l'ester, il porte un groupe carboné. Et **amine / amide** : l'amide a un C=O lié à l'azote.
- **Inverser les deux parties du nom d'un ester** : CH<sub>3</sub>–COO–CH<sub>2</sub>–CH<sub>3</sub> est l'éthanoate d'éthyle ; c'est la partie liée au C=O qui donne « -oate ».
- **Choisir une chaîne trop courte** ou mal numéroter : la chaîne principale est la plus longue qui contient le carbone du groupe caractéristique, pas forcément celle écrite « en ligne ».
- **Croire qu'un catalyseur ou le chauffage augmente le rendement** : ils augmentent la **vitesse**. Seuls l'excès d'un réactif ou l'élimination d'un produit déplacent l'état final d'une transformation non totale.
- **Calculer le rendement avec le mauvais réactif** :  $n_{\max}$  se calcule à partir du **réactif limitant**, pas du réactif en excès. Et ne pas oublier  $m = \rho \cdot V$  pour les liquides (avec  $\rho$  en g · mL<sup>-1</sup> et  $V$  en mL).

## 3 Ordres de grandeur et unités

| Espèce                              | $M$ (g · mol <sup>-1</sup> ) | $\rho$ (g · mL <sup>-1</sup> ) | $T_{\text{éb}}$ (°C) | Solubilité dans l'eau |
|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------------|
| eau                                 | 18,0                         | 1,00                           | 100                  | —                     |
| éthanol                             | 46,1                         | 0,789                          | 78                   | totale                |
| acide éthanoïque                    | 60,1                         | 1,05                           | 118                  | totale                |
| éthanoate d'éthyle                  | 88,1                         | 0,90                           | 77                   | faible                |
| 3-méthylbutan-1-ol                  | 88,1                         | 0,81                           | 131                  | faible                |
| éthanoate de 3-méthylbutyle         | 130,2                        | 0,87                           | 142                  | très faible           |
| cyclohexane (solvant du Dean-Stark) | 84,2                         | 0,78                           | 81                   | nulle                 |

Relations utiles :  $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M}$  ( $n$  en mol,  $m$  en g,  $M$  en g · mol<sup>-1</sup>,  $\rho$  en g · mL<sup>-1</sup>,  $V$  en mL).

Spectroscopie IR : O–H d'un alcool 3 200–3 400 cm<sup>-1</sup> (bande large) ; O–H d'un acide 2 500–3 200 cm<sup>-1</sup>

(très large) ; N-H 3 100–3 500  $\text{cm}^{-1}$  ; C=O 1 650–1 750  $\text{cm}^{-1}$  (amide vers 1 650, ester vers 1 740) ; C-H 2 800–3 000  $\text{cm}^{-1}$ . Masses molaires atomiques : H 1,0 ; C 12,0 ; N 14,0 ; O 16,0 ; Cl 35,5  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

## 4 Exercices

### Exercice 1 – Familles et noms ★

Pour chaque molécule, entourer le groupe caractéristique, donner la famille puis le nom :

- (a)  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CO--NH}_2$  (b)  $\text{CH}_3\text{--COO--CH}_2\text{--CH}_3$  (c)  $\text{CH}_3\text{--CH(NH}_2\text{)--CH}_3$   
(d)  $\text{CH}_3\text{--CHCl--CH}_2\text{--CH}_3$  (e)  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CHO}$  (f)  $\text{CH}_3\text{--CH(CH}_3\text{)--CH}_2\text{--OH}$

### Exercice 2 – Isomères de constitution ★

- Représenter en formule topologique les quatre alcools de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  et les nommer.
- Lesquels ont une chaîne linéaire ? ramifiée ?
- La molécule  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--CH}_3$  (éthoxyéthane) est-elle un isomère de ces alcools ? Est-ce un alcool ?

### Exercice 3 – Catégories de réactions et sites ★★

Identifier la catégorie de chaque réaction :

- (a)  $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHBr--CH}_3$   
(b)  $(\text{CH}_3)_3\text{C--OH} \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C=CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
(c)  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Br} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--NH}_2 + \text{HBr}$   
(d)  $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH} \xrightarrow{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+} \text{CH}_3\text{--COOH}$

- Pour chaque réaction, dire s'il s'agit d'une modification de chaîne ou de groupe caractéristique.
- Dans la réaction (c), l'atome d'azote de  $\text{NH}_3$  attaque l'atome de carbone lié au brome. Identifier le site donneur et le site accepteur en justifiant (électronégativités : C 2,6 ; N 3,0 ; Br 3,0), et décrire la flèche courbe correspondante.

### Exercice 4 – Optimiser une estérification ★★

On étudie la synthèse de l'éthanoate d'éthyle :

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , de constante  $K = 4,0$ . On chauffe à reflux en présence d'acide sulfurique.

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? du chauffage à reflux ? Ont-ils une influence sur le rendement ?
- Mélange équimolaire : 0,50 mol d'acide et 0,50 mol d'éthanol. Montrer que  $x_{\text{éq}} = 0,33$  mol et en déduire le rendement.
- On utilise maintenant 0,50 mol d'acide et 1,50 mol d'éthanol. Montrer que  $x_{\text{éq}}$  vérifie  $3x^2 - 8,0x + 3,0 = 0$ , puis calculer le rendement. Interpréter avec le quotient de réaction.
- Expliquer comment un montage de Dean-Stark permettrait d'approcher un rendement de 100 %.

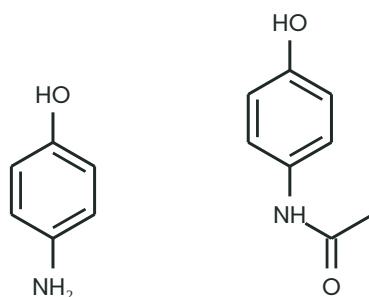
### Exercice 5 – Le PVC ★★

Le PVC (polychlorure de vinyle) est obtenu par polymérisation par addition du chlorure de vinyle  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ .

1. Écrire le motif du PVC et l'équation de la polymérisation.
2. Un échantillon de PVC a une masse molaire moyenne de  $1,25 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Calculer son degré de polymérisation.
3. Quelle est l'économie d'atomes de cette polymérisation ? Est-ce un argument « vert » ?
4. Le PVC est-il un polymère naturel ou synthétique ? Citer deux polymères naturels.

### Exercice 6 – Type bac : synthèse du paracétamol ★★★

**Document 1 – La réaction.** Le paracétamol (antalgique) est synthétisé en faisant réagir le 4-aminophénol avec l'anhydride éthanoïque  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  dans l'eau, à environ  $80^\circ\text{C}$  :



4-aminophénol

paracétamol

**Document 2 – Protocole.** On introduit  $m_1 = 2,73 \text{ g}$  de 4-aminophénol,  $30 \text{ mL}$  d'eau et  $V_2 = 3,5 \text{ mL}$  d'anhydride éthanoïque. On chauffe  $20 \text{ min}$  au bain-marie, on refroidit dans la glace, on filtre sur Büchner, puis on recristallise dans l'eau. On obtient  $m_{\text{exp}} = 2,90 \text{ g}$  de cristaux blancs, dont la température de fusion vaut  $169^\circ\text{C}$  (valeur tabulée pour le paracétamol :  $169\text{--}170^\circ\text{C}$ ).

**Document 3 – Données.**  $M(4\text{-aminophénol}) = 109,1$  ;  $M(\text{anhydride}) = 102,1$  ;  $M(\text{paracétamol}) = 151,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .  $\rho(\text{anhydride}) = 1,08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ . Dans le 4-aminophénol, le doublet non liant de l'atome d'azote est beaucoup plus disponible que ceux de l'atome d'oxygène : le groupe amine réagit bien plus vite que le groupe hydroxyle.

1. Nommer les groupes caractéristiques présents dans le 4-aminophénol et dans le paracétamol. Quelle famille de composés est formée ?
2. À quelle catégorie appartient cette réaction ? S'agit-il d'une modification de chaîne ou de groupe caractéristique ?
3. Dans la première étape du mécanisme, l'atome d'azote attaque un atome de carbone d'un groupe  $\text{C}=\text{O}$  de l'anhydride. Identifier le site donneur et le site accepteur et justifier.
4. Grâce au document 3, expliquer pourquoi il n'est pas nécessaire de protéger le groupe hydroxyle. Dans quel cas une protection serait-elle indispensable ?
5. Déterminer le réactif limitant, puis le rendement de la synthèse.
6. Quel est l'intérêt de la mesure de la température de fusion ? Quel spectre IR permettrait de vérifier la formation de l'amide ?
7. Calculer l'économie d'atomes. Relever deux aspects écoresponsables de ce protocole et une piste d'amélioration.

## 5 Teste-toi (QCM)

- 1 La molécule  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COO—CH}_3$  s'appelle :
- A. méthanoate de propyle  
B. propanoate de méthyle  
C. éthanoate d'éthyle  
D. acide butanoïque
- 2 Le groupe  $\text{—CO—NH—}$  caractérise la famille des :
- A. amines  
B. cétones  
C. amides  
D. esters
- 3 La réaction  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Br—CH}_2\text{Br}$  est :
- A. une addition  
B. une substitution  
C. une élimination  
D. une réaction acide-base
- 4 Pour une estérification, lequel de ces choix augmente le rendement ?
- A. ajouter un catalyseur  
B. chauffer à reflux  
C. mettre un réactif en large excès  
D. augmenter la durée au-delà de l'équilibre
- 5 Un catalyseur :
- A. augmente la vitesse et le rendement  
B. est consommé par la réaction  
C. augmente la constante  $K$   
D. augmente la vitesse sans modifier l'état final
- 6 Un polyéthylène a une masse molaire de  $5,6 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (motif  $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ ). Son degré de polymérisation vaut :
- A. 200  
B. 2 000  
C. 4 000  
D. 20 000

### L'essentiel à retenir

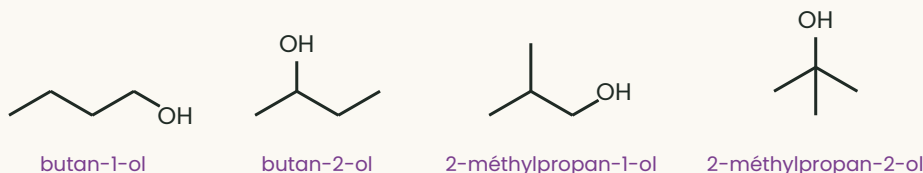
- Formule **topologique** : zigzag, un C à chaque sommet, H des carbones non écrits.
- Isomères de constitution** : même formule brute, enchaînements différents.
- Familles : alcool  $\text{—OH}$  (-ol), aldéhyde  $\text{—CHO}$  (-al), cétone  $\text{—CO—}$  (-one), acide  $\text{—COOH}$  (acide -oïque), ester  $\text{—COO—}$  (-oate de -yle), amine (-amine), amide  $\text{—CO—N—}$  (-amide), halogénoalcane (préfixe chloro-...).
- Substitution (remplacement), addition ( $2 \rightarrow 1$ , liaison multiple consommée), élimination ( $1 \rightarrow 2$ , liaison multiple formée).
- Flèche courbe : du **site donneur** (doublet,  $\delta^-$ ) vers le **site accepteur** ( $\delta^+$ ).
- Vitesse : température (reflux), catalyseur, concentration.
- Rendement :  $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$ ,  $n_{\text{max}}$  calculé avec le réactif limitant.
- Rendement d'un équilibre : excès d'un réactif ou élimination d'un produit (Dean-Stark, distillation).
- Protection / déprotection quand aucun réactif n'est chimiosélectif.
- Polymère :  $n = M(\text{polymère}) / M(\text{motif})$  ; addition sur  $\text{C}=\text{C}$ .
- Chimie verte :  $\text{EA} = \frac{M(\text{produit})}{\sum M(\text{réactifs})}$ , catalyse, solvants sûrs, agroressources, peu d'étapes.

## 6 Corrigés

### Exercice 1

(a)  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  : amide, **propanamide**. (b)  $-\text{COO}-$  : ester, **éthanoate d'éthyle** (partie acide à 2 C, partie alcool éthyle). (c)  $-\text{NH}_2$  : amine, **propan-2-amine** (azote sur le carbone 2). (d)  $-\text{Cl}$  : halogénoalcane, **2-chlorobutane** (numérotation qui donne 2 plutôt que 3). (e)  $-\text{CHO}$  : aldéhyde, **butanal**. (f)  $-\text{OH}$  : alcool ; chaîne la plus longue contenant le C lié à OH : 3 C, OH en 1, méthyle en 2 : **2-méthylpropan-1-ol**.

### Exercice 2



1. Voir ci-dessus. 2. Butan-1-ol et butan-2-ol : chaîne **linéaire** ; 2-méthylpropan-1-ol et 2-méthylpropan-2-ol : chaîne **ramifiée**. 3. L'éthoxyéthane a pour formule brute  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  : c'est bien un isomère de constitution des alcools, mais ce n'est **pas** un alcool (l'oxygène est lié à deux carbones, il n'y a pas de groupe  $-\text{OH}$  ; c'est un éther).

### Exercice 3

(a) **Addition** de HBr sur la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  (2 réactifs  $\rightarrow$  1 produit). (b) **Élimination** d'eau (déshydratation) : une double liaison  $\text{C}=\text{C}$  se forme. (c) **Substitution** :  $-\text{Br}$  est remplacé par  $-\text{NH}_2$ . (d) **Oxydoréduction** : l'alcool est oxydé en acide carboxylique par l'ion permanganate.

1. Dans les quatre cas, la chaîne carbonée est conservée (même nombre de carbones, même enchaînement) : ce sont des **modifications de groupe caractéristique**.

2. **Site donneur** : l'atome d'azote de  $\text{NH}_3$ , qui porte un doublet non liant. **Site accepteur** : l'atome de carbone lié au brome ; le brome étant plus électronégatif que le carbone ( $3,0 > 2,6$ ), la liaison  $\text{C}-\text{Br}$  est polarisée :  $\text{C}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$ . Flèche courbe : du doublet non liant de N vers l'atome de C (formation de  $\text{C}-\text{N}$ ) ; une seconde flèche va de la liaison  $\text{C}-\text{Br}$  vers Br (rupture, départ de  $\text{Br}^-$ ).

### Exercice 4

1. L'acide sulfurique est un **catalyseur** et le chauffage à reflux augmente la température sans perte de matière : tous deux augmentent la **vitesse** (l'équilibre est atteint plus vite) mais **ne modifient pas le rendement** ( $K$  est inchangée par le catalyseur et varie très peu avec  $T$  pour l'estérification).

2. À l'équilibre :  $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 0,50 - x$ ,  $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = x$ . Le volume se simplifie :  $K = \frac{x^2}{(0,50 - x)^2} = 4,0$ , donc  $\frac{x}{0,50 - x} = 2,0$ , soit  $x = 1,00 - 2,0x$  et  $x_{\text{éq}} = \frac{1,00}{3,0} = 0,33$  mol. Comme  $n_{\text{max}} = 0,50$  mol :  $\eta = \frac{0,333}{0,50} = 0,67$ , soit 67 %.

3.  $K = \frac{x^2}{(0,50 - x)(1,50 - x)} = 4,0$ , donc  $x^2 = 4,0(0,75 - 2,0x + x^2)$ , soit  $x^2 = 3,0 - 8,0x + 4,0x^2$ , c'est-à-dire  $3,0x^2 - 8,0x + 3,0 = 0$ .  $\Delta = 64 - 36 = 28$  ;  $x = \frac{8,0 \pm \sqrt{28}}{6,0}$  :  $x_1 = 2,2$  mol (impossible, supérieur à 0,50) ou  $x_2 = \frac{8,0 - 5,29}{6,0} = 0,45$  mol. L'acide est limitant ( $n_{\text{max}} = 0,50$  mol) :  $\eta = \frac{0,451}{0,50} = 0,90$ , soit 90 %.

Interprétation : l'excès d'éthanol augmente le dénominateur de  $Q_r$ , qui reste inférieur à  $K$  plus longtemps : le système progresse davantage dans le sens direct avant d'atteindre  $Q_r = K$ .

4. Le Dean-Stark retire l'eau du milieu au fur et à mesure :  $n(\text{eau})$  reste très faible, donc  $Q_r$  reste inférieur à  $K$  et le système évolue en permanence dans le sens direct, jusqu'à l'épuisement du réactif limitant : le rendement tend vers 100 %.

### Exercice 5

1. Motif :  $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]$ . Équation :  $n \text{ CH}_2=\text{CHCl} \longrightarrow [-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ .

2.  $M(\text{motif}) = 2 \times 12,0 + 3 \times 1,0 + 35,5 = 62,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $n = \frac{1,25 \times 10^5}{62,5} = 2,00 \times 10^3$  motifs.

3. Tous les atomes des monomères se retrouvent dans le polymère :  $\text{EA} = \frac{n \times 62,5}{n \times 62,5} = 100 \%$ . Argument favorable (aucun sous-produit), mais insuffisant : le chlorure de vinyle est toxique et le PVC se recycle mal.

4. Polymère **synthétique**. Polymères naturels : cellulose, amidon, protéines, ADN...

### Exercice 6

1. 4-aminophénol : groupe **amine**  $-\text{NH}_2$  et groupe **hydroxyle**  $-\text{OH}$ . Paracétamol : groupe **hydroxyle** et groupe **amide**  $-\text{NH}-\text{CO}-$ . On forme un **amide**.

2. Le groupe  $-\text{NH}_2$  est remplacé par  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$  : c'est une **substitution**, et une **modification de groupe caractéristique** (le squelette est conservé).

3. **Site donneur** : l'atome d'azote, porteur d'un doublet non liant. **Site accepteur** : l'atome de carbone du groupe  $\text{C}=\text{O}$ , lié à un atome d'oxygène plus électronégatif, donc porteur d'une charge partielle  $\delta^+$ . La flèche courbe va du doublet de N vers ce carbone.

4. L'anhydride réagit beaucoup plus vite avec le groupe amine qu'avec le groupe hydroxyle : la réaction est **chimiosélective**, le groupe OH n'a pas besoin d'être protégé. Pour faire réagir sélectivement le groupe hydroxyle, il faudrait au contraire protéger le groupe amine.

5.  $n_1 = \frac{2,73}{109,1} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ;  $n_2 = \frac{\rho V_2}{M} = \frac{1,08 \times 3,5}{102,1} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$ . Coefficients 1 : 1, donc le **4-aminophénol est limitant** :  $n_{\text{max}} = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ,  $m_{\text{max}} = 2,50 \times 10^{-2} \times 151,2 = 3,78 \text{ g}$ .  $\eta = \frac{2,90}{3,78} = 0,77$ , soit 77 %.

6.  $T_{\text{fus}}$  mesurée = valeur tabulée : le produit est bien du paracétamol, et il est **pur** (une impureté abaisse et élargit la plage de fusion). En IR, on vérifie l'apparition de la bande  $\text{C}=\text{O}$  de l'amide (vers  $1650 \text{ cm}^{-1}$ ), présente dans le spectre du produit mais absente de celui du 4-aminophénol.

7.  $\text{EA} = \frac{151,2}{109,1 + 102,1} = \frac{151,2}{211,2} = 0,716$ , soit 72 % (le sous-produit est l'acide éthanoïque). Aspects écoresponsables : l'eau est le solvant, température modérée ( $80^\circ\text{C}$ ), une seule étape sans protection. Piste d'amélioration : valoriser l'acide éthanoïque formé ou limiter l'excès d'anhydride.

### QCM

1. **B** : partie acide à 3 C (propanoate), partie alcool méthyle. · 2. **C**. · 3. **A** : 2 réactifs → 1 produit, la liaison  $\text{C}=\text{C}$  disparaît. · 4. **C** : A et B n'agissent que sur la vitesse, D ne change rien. · 5. **D** : un catalyseur est régénéré et ne modifie ni  $K$  ni l'état final. · 6. **B** :  $M(\text{motif}) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $n = \frac{5,6 \times 10^4}{28,0} = 2,0 \times 10^3$ .