

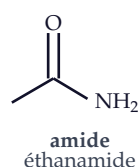
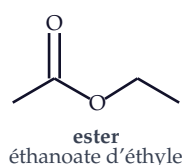
Synthèse organique

TERMINALE

1 Formules topologiques et familles fonctionnelles

Définition

Dans une **formule topologique**, on ne représente ni les atomes de carbone, ni les atomes d'hydrogène qu'ils portent. Chaque **extrémité** et chaque **sommet** de la ligne brisée est un atome de carbone ; les autres atomes (O, N, halogènes) sont écrits explicitement.



Propriété

Famille	Groupe caractéristique	Terminaison du nom
Ester	—CO—O—	...oate de ...yle
Amine	—NH ₂	...amine
Amide	—CO—NH ₂	...amide
Halogénoalcane	—X (F, Cl, Br, I)	halogéno...

Définition

Deux espèces sont **isomères de constitution** si elles ont la même formule brute mais un enchaînement d'atomes différent. La différence peut porter sur la **chaîne** (ramifiée ou non), sur la **position** du groupe caractéristique, ou sur la **fonction** elle-même.

Méthode — Dénombrer des isomères

Rechercher les isomères de constitution de formule brute C₄H₁₀O possédant un groupe hydroxyle.

- On dessine d'abord les **squelettes carbonés** possibles à quatre carbones : la chaîne linéaire (butane) et la chaîne ramifiée (2-méthylpropane).
- On place ensuite le groupe —OH à toutes les positions *non équivalentes* de chaque squelette :

Chaîne linéaire	butan-1-ol, butan-2-ol
Chaîne ramifiée	2-méthylpropan-1-ol, 2-méthylpropan-2-ol

- On obtient **4 isomères**. Attention aux doublons : le « butan-3-ol » est le *même* composé que le butan-2-ol, numéroté par l'autre bout de la chaîne.

2 Les grandes catégories de réactions

Propriété

Réaction	Ce qui change	Exemple
Substitution	un groupe remplace un autre	$R-Cl + HO^- \longrightarrow R-OH + Cl^-$
Addition	deux fragments s'ajoutent sur une liaison multiple	$C=C + H_2 \longrightarrow C-C$
Élimination	un départ crée une liaison multiple	$R-CH_2-CH_2OH \longrightarrow C=C + H_2O$
Acide-base	transfert d'un ion H^+	chapitre 1
Oxydo-réduction	transfert d'électrons	chapitre 4

Reconnaître la catégorie ne demande pas de mécanisme : il suffit de **compter les atomes** de part et d'autre. Le nombre d'atomes de carbone augmente-t-il ? Une liaison multiple apparaît-elle ou disparaît-elle ? Un seul groupe a-t-il été remplacé ?

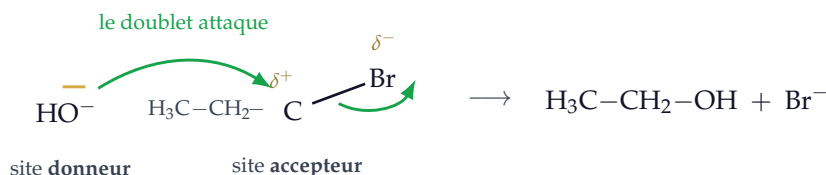
3 Mécanismes réactionnels

Définition

Un **mécanisme réactionnel** décrit, à l'échelle microscopique, la suite des **actes élémentaires** qui transforment les réactifs en produits. Il s'écrit à l'aide de **flèches courbes** représentant le déplacement d'un **doublet d'électrons**.

Propriété

- Un **site donneur** de doublet est riche en électrons : doublet non liant, charge négative, liaison multiple.
- Un **site accepteur** est pauvre en électrons : charge positive, ou atome porteur d'une liaison polarisée du côté δ^+ .
- La flèche courbe part **toujours** du site donneur et pointe **vers** le site accepteur — jamais l'inverse.



Méthode — Lire un mécanisme

Réaction du bromoéthane avec les ions hydroxyde.

1. *Repérer la polarisation* : le brome est bien plus électronégatif que le carbone, donc la liaison $C-Br$ est polarisée. Le carbone porte une charge partielle δ^+ : c'est le **site accepteur**.
2. *Repérer le donneur* : l'ion HO^- est chargé négativement et porte des doublets non liants. C'est le **site donneur**.
3. *Tracer les flèches* : la première part d'un doublet de HO^- vers le carbone ; la seconde part du doublet de la liaison $C-Br$ vers le brome, qui repart avec les deux électrons.

4. *Conclure* : le groupe —Br a été remplacé par —OH , c'est une réaction de substitution.

4 Optimiser une étape de synthèse

Propriété

Deux objectifs distincts, à ne pas confondre :

- optimiser la **vitesse** — agir sur les facteurs cinétiques du chapitre 10 : chauffer à reflux, augmenter les concentrations, ajouter un catalyseur, agiter pour homogénéiser ;
- optimiser le **rendement** — déplacer l'équilibre : introduire un réactif en **excès**, ou **éliminer un produit** du milieu au fur et à mesure (distillation, précipitation, séchage).

Définition

Le **rendement** d'une synthèse compare la quantité de produit réellement obtenue à la quantité maximale théorique :

$$\eta = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{max}}}$$

n_{max} se calcule à partir du **réactif limitant**.

Méthode — Améliorer le rendement d'une estérification

On fait réagir $n_1 = 0,50$ mol d'acide éthanoïque avec $n_2 = 0,50$ mol d'éthanol. On obtient 29,0 g d'éthanoate d'éthyle ($M = 88,0$ g/mol).

1. Quantité obtenue et quantité maximale :

$$n_{\text{obtenue}} = \frac{29,0}{88,0} = 0,330 \text{ mol} \quad n_{\text{max}} = 0,50 \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{0,330}{0,50} = 0,66 = 66 \%$$

2. L'estérification est une transformation **non totale** (chapitre 4) : le rendement plafonne, quelle que soit la durée du chauffage. Chauffer plus longtemps ne changerait rien.

3. On recommence avec $n_2 = 1,5$ mol d'éthanol, l'acide restant limitant. On obtient alors 39,7 g d'ester :

$$n = \frac{39,7}{88,0} = 0,451 \text{ mol} \quad \eta = \frac{0,451}{0,50} = 90 \%$$

4. Interprétation : l'excès d'alcool augmente Q_r au dénominateur, ce qui pousse le système à évoluer davantage dans le sens direct avant d'atteindre $Q_r = K$.

5. Autre levier possible : éliminer l'eau formée au fur et à mesure, ce qui produit le même effet.

Un **catalyseur** — ici l'acide sulfurique — accélère l'estérification sans modifier le rendement final. Vitesse et rendement sont deux questions *indépendantes* : c'est l'erreur de raisonnement la plus fréquente du chapitre.

5 Stratégie de synthèse multi-étapes

Propriété

Une synthèse complexe s'élabore en enchaînant des étapes de trois types : **modification de groupe caractéristique**, **modification de chaîne carbonée**, et **polymérisation**. On choisit chaque étape dans une banque de réactions, en partant du produit visé et en remontant vers les réactifs disponibles.

Définition

Lorsqu'une molécule porte **plusieurs groupes réactifs**, on **protège** temporairement celui qu'on veut préserver en le transformant en un groupe inerte. On réalise la réaction voulue, puis on **déprotège** pour restituer le groupe initial.



Méthode — Synthétiser un dipeptide précis

On veut préparer le dipeptide Ala-Gly, dans lequel le groupe carboxyle de l'alanine est lié au groupe amine de la glycine.

1. *Le problème* : chaque acide α -aminé porte à la fois un groupe $-\text{COOH}$ et un groupe $-\text{NH}_2$. Sans précaution, quatre dipeptides se forment : Ala-Gly, Gly-Ala, Ala-Ala et Gly-Gly. Le rendement en produit voulu tomberait à environ 25 %.
2. *Protection* : on bloque le groupe $-\text{NH}_2$ de l'alanine et le groupe $-\text{COOH}$ de la glycine. Chaque molécule ne possède plus qu'un seul site réactif.
3. *Couplage* : seule la liaison peptidique voulue peut alors se former, entre le $-\text{COOH}$ de l'alanine et le $-\text{NH}_2$ de la glycine.
4. *Déprotection* : on libère les deux groupes bloqués. On obtient Ala-Gly sélectivement.
5. *Le prix à payer* : deux étapes supplémentaires, donc un rendement global plus faible *par étape* — mais bien plus élevé en produit *voulu*, et surtout aucune séparation délicate à réaliser.

6 Polymères et synthèse écoresponsable

Définition

Un **polymère** est une macromolécule formée par la répétition d'un **motif** issu d'un monomère. Le **degré de polymérisation** n est le nombre de motifs :

$$n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$$

Propriété

Polymères synthétiques : polyéthylène (motif $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, emballages), PVC (canalisations), polystyrène (isolation), nylon (textiles).

Polymères naturels : cellulose et amidon (motifs glucose), protéines (motifs acides α -aminés), ADN, caoutchouc naturel.

Méthode — Degré de polymérisation

Un échantillon de polyéthylène a une masse molaire moyenne $M = 2,8 \times 10^5 \text{ g/mol}$. Le motif est $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

1. Masse molaire du motif : $M_{\text{motif}} = 2 \times 12,0 + 4 \times 1,0 = 28,0 \text{ g/mol}$.

2. Degré de polymérisation :

$$n = \frac{2,8 \times 10^5}{28,0} = 1,0 \times 10^4$$

Chaque chaîne compte donc environ dix mille motifs, soit vingt mille atomes de carbone.

Rendre une synthèse plus écoresponsable — les leviers à connaître :

- choisir des **réactifs renouvelables** plutôt qu'issus du pétrole ;
- remplacer les solvants organiques par l'eau ou l'éthanol ;
- utiliser un **catalyseur** pour travailler à plus basse température, donc dépenser moins d'énergie ;
- maximiser l'**économie d'atomes** : privilégier une addition, qui n'engendre aucun sous-produit, plutôt qu'une substitution ;
- **valoriser ou recycler** les sous-produits au lieu de les traiter comme des déchets.

À retenir

- En **formule topologique**, chaque sommet et chaque extrémité est un carbone ; les H portés par les carbones ne sont pas écrits.
- Familles à connaître : **ester, amine, amide, halogénoalcane**.
- Catégories de réactions : **substitution, addition, élimination**, acide-base, oxydo-réduction.
- **Flèche courbe** : elle part du **site donneur** de doublet et pointe vers le **site accepteur**. Jamais l'inverse.
- **Vitesse** : chauffage, concentration, catalyseur. **Rendement** : excès d'un réactif, élimination d'un produit. Ce sont deux questions indépendantes.
- $\eta = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{max}}}$, avec n_{max} calculée sur le **réactif limitant**.
- **Protection / déprotection** : bloquer temporairement un groupe pour rendre la réaction *sélective*.
- **Piège** : un catalyseur augmente la vitesse mais *jamais* le rendement d'une transformation non totale.