

LC 09 : Synthèse chimique : aspect macroscopique et mécanisme réactionnel

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

Niveau : Lycée

Pré-requis :

- Equation bilan
- Représentation de Lewis et topologique
- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydo-réduction
- Mécanismes et profils réactionnels

En TP on a tout un tas d'étapes à suivre à la lettre. Ajd on va essayer de comprendre pq on fait ça.

AU niveau macroscopique le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques : un certain nombre de produits donne un certain nombre de réactifs... Exemple : formation d'un ester fruité (utilisé dans l'alimentaire ou dans la parfumerie). Mais ces équations ne permettent pas de rendre compte de l'interaction à l'échelle microscopique, or, pour contrôler ces réactions et mettre en oeuvre des synthèses il faut pouvoir suivre le déroulement d'une transformation chimique.

1 Aspects macroscopiques

1.1 Equation bilan : modification de groupe fonctionnels

Lors d'une synthèse le chimiste cherche à produire un certain nombre de produits à partir d'un certain nombre de réactifs. Au niveau macroscopique le chimiste utilise les équations de réaction pour modéliser les transformations chimiques. Cependant ces

réactions sont globales. Elles décrivent les réactifs présents initialement et les produits obtenus à la fin de la réaction.

Exemple : équation bilan de la réaction d'esterification au tableau.

A cette équation-bilan on associe un protocole expérimental qui nous décrit les étapes à suivre. *Protocole sur slide*

On peut ajouter sur l'équation bilan les conditions expérimentales : solvant, température, etc.

Estérification

On a fini la synthèse maintenant on aimerait bien pouvoir caractériser notre produit et vérifier qu'on a bien fabriqué ce qu'on voulait fabriquer...

Vérification

Test pour vérifier qu'il y a de l'eau : test au sulfate de cuivre anhydre

Spectre IR du brut réactionnel : on voit qu'il reste un peu des réactifs donc il va falloir purifier... Etape suivante du protocole !

Extraction liquide-liquide pour récupérer l'ester

Transition : Mais qu'est ce qu'il s'est passé pour passer des réactifs aux produits ? L'équation bilan ne nous le dit pas. En pratique le chimiste ne parvient pas toujours à fabriquer une molécule à partir d'une autre en une seule étape : beaucoup de synthèses passent par la formation de produits intermédiaires et se font en plusieurs étapes. Le chimiste puise alors dans sa banque de réactions pour élaborer son protocole. On va voir tout ça maintenant

2 Acte élémentaire

2.1 Définitions : aspect microscopique

Choc efficace : dans une solution les molécules sont agitées et se choquent. C'est lors des chocs qu'elles vont se réarranger. Lors d'un choc efficace, on a eu suffisamment d'énergie pour qu'il y ai création et rupture de liaisons chimiques, donc changement de structure, obtention de nouvelles entités chimiques.

[Animation chocs efficaces](#)

Acte élémentaire : Choc efficace lors duquel il y a création ou rupture d'une ou deux liaisons chimiques (pas plus)

Plus petit processus qu'on peut décrire

Mécanisme réactionnel : Ensemble des actes élémentaires qui permettent de rendre compte de la formation des produits à l'échelle microscopique.

Tout ça c'est théorique mais maintenant quels peuvent être ces actes élémentaires ? Comment prédire la réactivité des différentes molécules, et ce qu'il va se passer ?

2.2 Sites électrophiles et nucléophiles

Rappel sur slide sur l'électronégativité : Grandeur sans dimension qui traduit la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de la liaison dans laquelle il est engagé.

Animation électronégativité

L'atome le plus électronégatif va attirer les charges à lui donc va avoir un surplus d'électron, tandis que le moins électronégatif va avoir un défaut d'électron. C'est ce qu'on appelle les charges partielles. En fait on l'a déjà vu : une liaison covalente impliquant deux atomes d'électronégativité différentes est dite polarisée : le doublet d'électrons mis en commun n'est pas réparti de manière symétrique entre les deux atomes :

- *L'atome le plus électronégatif porte un excès de charge négative noté δ^-*
- *L'atome le moins électronégatif porte un déficit de charge positive noté δ^+*

Notion de charge partielle : exemple sur slide de C-O, O-H ou H-Cl en comparant les électronégativités.

Animation polarité

Animation 2 polarité

Question : quels vont être les sites qui vont avoir "envie" de donner des électrons, et ceux qui vont avoir envie d'en recevoir ?

- Sites nucléophiles ou donneurs de doublet d'électron : site riche en électrons
 - Atome porteur d'une charge négative
 - Atome porteur d'un doublet non liant
 - Atome porteur d'une charge partielle négative
 - Entre deux atomes au niveau d'une liaison multiple
- Site électrophile ou accepteur de doublet d'électron : site pauvre en électrons
 - Atome porteur d'une charge positive

- Atome porteur d'une charge partielle positive au sein d'une liaison polarisée

Exemple : Cas de l'acide éthanoïque : dessiner au tableau et identifier les sites. Cas du H_3O^+ au tableau aussi. Exemple sur slide des réactifs qui donnent l'ester qu'on cherche à fabriquer

Au cours d'une réaction les sites donneurs d'électrons vont vouloir créer des liaisons avec les sites accepteurs. Finalement une réaction chimique est une succession d'étapes au cours desquelles des sites électrophiles échangent ou mettent en commun des électrons avec des sites nucléophiles. Différents mouvements d'électrons pour former ou détruire des liaisons constituent les actes élémentaires (vérifié expérimentalement soit par étude cinétique soit en isolant des IR). Pour représenter cela on utilise le formalisme suivant :

2.3 Formalisme des flèches courbes

Lors d'une réaction élémentaire on symbolise le déplacement d'un doublet électronique par une flèche courbe qui part du site donneur d'électron vers le site accepteur d'électrons. Les flèches permettent d'expliquer la création et la rupture des liaisons au cours d'actes élémentaires.

Finalement un acte élémentaire est simplement l'attaque d'un site donneur sur un site accepteur.

Exemple : toujours sur la réaction acido-basique : dessiner les flèches courbes et en déduire les produits de la réaction.

Transition : la réaction qu'on vient de voir est une réaction acido-basique. C'est l'une des briques élémentaires des transformations possible d'une molécule.

2.4 Transformations d'une molécule/Changements structurels

4 briques élémentaires :

Réactions acido-basiques

Une réaction acido-basique est un transfert de protons H^+ entre un acide et une base.
Exemple : acide éthanoïque

Réaction de substitution

Une molécule subit une réaction de substitution si l'un de ses atomes ou groupe d'atomes lié à un carbone par une liaison simple est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes

Exemple 1 : alcool + HCl

Réaction d'addition

Une molécule possédant une liaison multiple subit une réaction d'addition si un atome ou groupe d'atome se lie à elle en diminuant la multiplicité de la liaison considérée.

Exemple 1 : alcène + Brome₂

Remarque : Il faut qu'il y ai des liaisons multiples pour pouvoir réaliser d'autres liaisons ensuite

Réaction d'élimination

Une molécule subit une réaction d'élimination si des atomes ou groupes d'atomes portés par des atomes adjacents sont éliminés pour former des liaisons multiples ou cycles. Il y a alors élimination d'une petite molécule.

Exemple : déshydratation d'un alcool

Réaction d'oxydo-réduction

Maintenant on va appliquer tout ça à la réaction d'estérification dont on a suivi le protocole et essayer de comprendre pq on a fait les choses comme ça !

3 Application à l'estérification

3.1 Description du mécanisme

Choix des actes élémentaires parmi la banque de réaction qu'on a déjà vue.

Récapitulatif macroscopique avec protocole puis récapitulatif microscopique avec les mouvements des doublets. Bien expliquer chaque étape. Identifier le nom des étapes : A/B, élimination, addition...

3.2 Interprétation microscopique du rôle d'un catalyseur

Ce que ce mécanisme nous permet de comprendre, qu'on avait pas avec l'équation bilan, c'est le rôle du catalyseur !

Un catalyseur accélère une réaction bon ça on le savait déjà. En fait au niveau microscopique il interagit avec un des réactifs et forme un intermédiaire réactionnel. Il peut dans certains cas renforcer le caractère nucléophile ou électrophile d'un des sites de réactivité.

Créé un IR dont l'aspect électrophile ou nucléophile est exalté.

La présence d'un catalyseur augmente généralement le nombre d'étapes d'un mécanisme réactionnel. Un catalyseur a ainsi pour effet de remplacer une étape du mécanisme par une succession d'étapes plus rapide. Le catalyseur disparaît au cours du mécanisme réactionnel, puis il est totalement régénéré : on dit qu'il n'est pas consommé. Il

n'apparaît donc pas dans l'équation-bilan.

Catalyseur transforme des réactifs en produits grâce à un cycle ininterrompu et répété d'étapes.

4 Conclusion

Ouverture sur les stratégies de synthèse : maintenant qu'on sait comment décrire une réaction au niveau microscopique on peut faire les choix nécessaires pour optimiser une synthèse.

Par rapport au protocole qu'on a donné au tout début il y a un seul élément qu'on n'a pas expliqué : le Dean Stark.

5 Commentaire

- Bizarre : on dit que bon site donneur est un site qui veut donner ses électrons. Pourtant le chlore par exemple à coté du carbone, il attire les électrons à lui. Un bon site donneur est un site qui va être instable une fois qu'il aura attiré les électrons à lui... Compétition. Quoi rajouter du coup ? Dire que ça doit être plus stable pour le donneur de céder des électrons
- Sur le programme :
 - En voie générale les types de réactions sont vus au niveau macro. Donc plutôt STL, terminale
 - Spectroscopie IR vue en première générale
- Attention : réaction de formation de l'ester vue comme une substitution d'un point de vue macro, mais micro c'est une addition élimination
- Test au sulfate de cuivre, coloration bleue ? Formation pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ colorée. Interactions orbitales.
- Spectro IR :
 - Expliquer la différence des bandes OH alcools et acide-carbo ? Dimérisation pour les acides carbo donc bande large, pour les alcools, interactions moindres donc bande plus fine.
 - Différence du nombre d'onde pour $\text{C}=\text{O}$ d'un ester et d'un acide carbo ? Loi de Hooke et différents effets attracteurs et inductifs.
 - Intérêt du lavage avec de l'hydrogénocarbonate saturé ? Eliminer les dernières traces d'acide, ions formés très solubles en phase aqueuse donc ils ne restent

pas dans la phase orga. Remarque : faire le mélange phase orga + hydrogéno-carbonate dans un bécher pour réaliser le dégagement gazeux à l'air libre, puis décanter. Ampoule à décanter pas adaptée à un dégagement gazeux.

- Facteurs cinétiques qui influent sur les actes élémentaires ? Température, concentration, catalyseurs
- Différence entre état de transition et intermédiaire réactionnel ? Structure de la molécule dans l'état de transition ? Comment le profil réactionnel est modifié avec un catalyseur ? ATTENTION pour les profils réactionnels avec et sans catalyseurs ce ne sont pas les mêmes coordonnées réactionnelles
- Au programme de STL : stabilité des IR et postulats de Hammond. A réviser.
- Différentes échelles d'électronégativité