

Fiche de cours

Stratégies en synthèse organique

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 REPRÉSENTER UNE MOLÉCULE ORGANIQUE

Définition. Dans une **formule topologique**, la chaîne carbonée est une ligne brisée : chaque *extrémité* et chaque *sommet* est un atome de carbone, et les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits (le carbone est tétravalent). Les hétéroatomes (O, N, halogènes) et leurs H sont écrits. La **formule semi-développée** écrit toutes les liaisons sauf celles des C – H.

Définition. Le **squelette carboné** est **saturé** (liaisons simples seulement), **insaturé** (double ou triple liaison) ou **cyclique**. Deux molécules de même formule brute mais d'enchaînements différents sont des **isomères de constitution** : leurs propriétés diffèrent.

2 FAMILLES ET NOMENCLATURE

Définition. Un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes qui donne à la molécule ses propriétés : il définit sa **famille**.

famille	alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	amine	amide	halogéno-alcane
groupe	– OH	– CHO	– CO –	– COOH	– COO –	– NH ₂	– CO – NH ₂	– X
nom	...-ol	...-al	...-one	acide ...oïque	...oate de ...yle	...amine	...amide	halogéno...

Méthode — nommer une molécule. repérer le groupe caractéristique, puis la chaîne carbonée *la plus longue* qui le porte : *méth-* (1 C), *éth-* (2), *prop-* (3), *but-* (4), *pent-* (5), *hex-* (6). Numéroté la chaîne pour donner l'indice *le plus petit* au groupe, puis ajouter le suffixe avec son indice; ramifications et halogènes en préfixe avec leur indice (*méthyl-*, *chloro-*...). Les carbones –CHO et –COOH portent l'indice 1.

Définition. Un **polymère** est une macromolécule formée par la répétition d'un **motif** issu d'un **monomère**. Son **degré de polymérisation** vaut $n = \frac{M_{\text{polymère}}}{M_{\text{motif}}}$. Exemples naturels : cellulose, amidon, protéines; synthétiques : polyéthylène, PVC, nylon, polyesters.

3 CATÉGORIES DE RÉACTIONS

Propriété. Toute réaction de synthèse organique se range dans l'une des catégories suivantes :

- **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** : deux molécules s'unissent, une insaturation disparaît ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$);
- **élimination** : une petite molécule est libérée, une insaturation apparaît ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$);
- **acide-base** (transfert d'un ion H^+) et **oxydoréduction** (alcool primaire $\rightarrow$ aldéhyde $\rightarrow$ acide carboxylique).

Notation. Une étape de synthèse réalise soit une **modification de groupe caractéristique** (la chaîne est conservée), soit une **modification de chaîne carbonée** (allongement, raccourcissement, cyclisation).

4 OPTIMISER UNE SYNTHÈSE

Définition. Le **rendement** d'une synthèse est $\eta = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{max}}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}} \leq 1$, où n_{max} est la quantité de produit attendue d'après le **réactif limitant** (tableau d'avancement).

Méthode — agir sur la vitesse. augmenter la température, augmenter les concentrations des réactifs, utiliser un **catalyseur** (il accélère sans apparaître dans le bilan et est régénéré).

Méthode — agir sur le rendement. introduire l'un des réactifs *en excès*, ou **éliminer un produit** au fur et à mesure pour déplacer un équilibre (distillation de l'ester formé, élimination de l'eau par un montage de Dean-Stark); purifier ensuite soigneusement pour ne pas perdre de produit.

Définition. Une synthèse **écoresponsable** limite son impact : forte **économie d'atomes** $\text{EA} = \frac{M_{\text{produit}}}{\sum \nu_i M_i}$ (réactifs au dénominateur), solvants moins nocifs, moins d'énergie, matières renouvelables, moins de déchets.

5 SÉQUENCE RÉACTIONNELLE, PROTECTION

Méthode — élaborer une séquence. comparer la molécule cible et celle de départ (chaîne, groupes), puis choisir dans la banque de réactions fournies les étapes qui transforment l'une en l'autre. Le **rendement global** est le *produit* des rendements : $\eta_{\text{global}} = \eta_1 \times \eta_2 \times \dots$

Définition. Protéger un groupe caractéristique, c'est le transformer temporairement en un groupe inerte pour qu'il ne réagisse pas pendant l'étape suivante ; on le régénère ensuite par **déprotection**. Coût : deux étapes de plus, donc un rendement global plus faible.

6 TECHNIQUES DU LABORATOIRE

Propriété. Chauffage à reflux : chauffer longtemps sans perte de matière (les vapeurs sont condensées et retombent) ; ne jamais boucher le sommet du montage. **Extraction liquide-liquide** : faire passer le produit vers le solvant où il est le plus soluble. **Distillation fractionnée** : séparer des liquides de températures d'ébullition différentes. **Recristallisation** : purifier un solide grâce à la variation de sa solubilité avec la température.

Propriété — contrôler le produit. CCM : le **rapport frontal** $R_f = h/H$ (h hauteur de la tache, H hauteur du front, depuis la ligne de dépôt) identifie une espèce par comparaison à un témoin. **Spectroscopie infrarouge** : les bandes d'absorption, lues dans une table, confirment la disparition d'un groupe et l'apparition d'un autre.

7 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

► SAVOIR-FAIRE

- Passer d'une formule topologique à une formule semi-développée ; identifier une famille et nommer la molécule.
- Repérer et dénombrer des isomères de constitution ; identifier le motif d'un polymère.
- Attribuer une catégorie à une réaction et dire si la chaîne ou le groupe caractéristique est modifié.
- Calculer un rendement à partir du réactif limitant, et un rendement global de séquence.
- Identifier les étapes d'un protocole et leur rôle ; justifier une protection ou un excès de réactif.

8 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — rendement d'une estérification

$\text{C}_3\text{H}_7\text{-COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_7\text{-COO-C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ avec 0,200 mol d'acide butanoïque et 0,150 mol d'éthanol : l'éthanol est limitant, donc $n_{\text{max}} = 0,150$ mol et $m_{\text{théo}} = 0,150 \times 116,0 = 17,4$ g. Si l'on recueille 11,6 g d'ester, $\eta = 11,6/17,4 = 67\%$.

★ EXEMPLE — comparer deux voies de synthèse

Éthanoate de butyle ($M = 116,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : voie A, acide éthanoïque (60,0) et butan-1-ol (74,0), $\text{EA} = 116/134 = 87\%$; voie B, anhydride éthanoïque (102,0), $\text{EA} = 116/176 = 66\%$. La voie B est plus rapide et totale, mais moins économe en atomes.

★ EXEMPLE — nommer une molécule

$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-COOH}$: le groupe -COOH impose le suffixe « acide ...oïque » et l'indice 1 à son carbone ; la chaîne compte quatre carbones (*but-*) et porte un groupe -OH sur le carbone 3 : c'est l'*acide 3-hydroxybutanoïque*.

✗ PIÈGES

- Oublier les H implicites d'une formule topologique : chaque carbone porte autant de H qu'il lui manque de liaisons pour en avoir quatre (trois à une extrémité, deux à un sommet sans ramification).
- Numéroter la chaîne dans le sens qui donne le *plus grand* indice au groupe caractéristique.
- Calculer un rendement à partir du réactif en excès : n_{max} se déduit toujours du réactif *limitant*.
- Confondre vitesse et rendement, ou additionner les rendements d'une séquence au lieu de les multiplier.