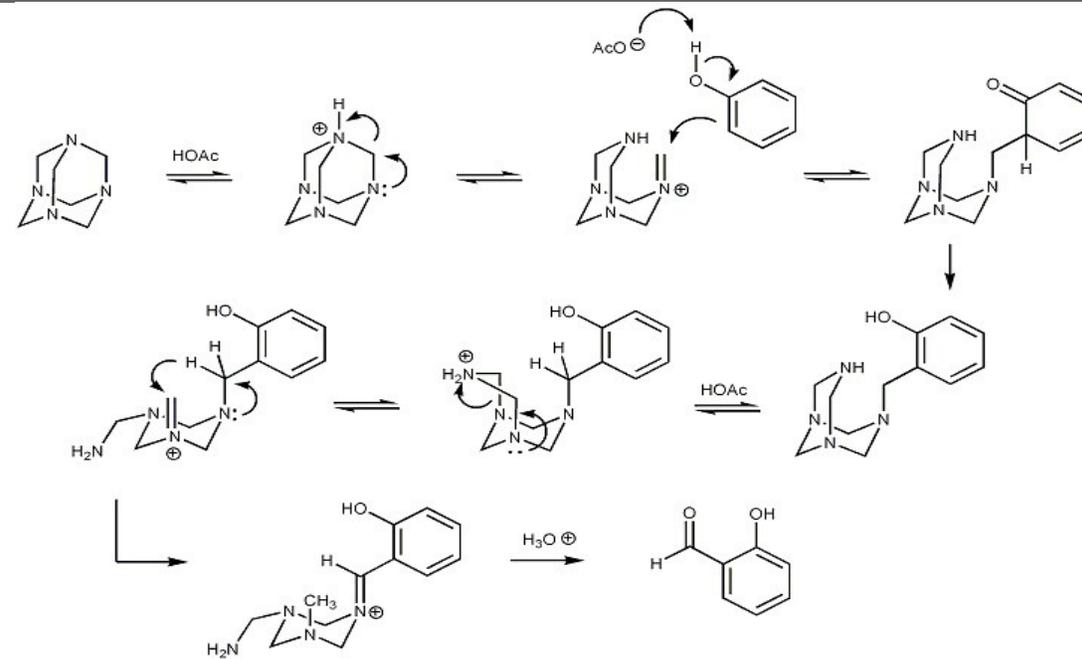


## Partie 3

# LA CHIMIE DU VIVANT ET POUR LE VIVANT

## Chapitre 5

# SYNTHÈSE DE MOLECULES



*Réaction de Duff*

# SOMMAIRE

---

<b>OBJECTIFS</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRO</b> .....	<b>5</b>
<b>COURS</b> .....	<b>6</b>
I. Différentes étapes d'une synthèse organique.....	6
II. Différentes catégories de réactions.....	9
II.1. Réactions de substitution.....	9
II.2. Réactions d'addition.....	10
II.3. Réactions d'élimination.....	11
III. Mécanismes réactionnels.....	12
IV. Sélectivité d'une réaction.....	16
IV.1. Chimiosélectivité.....	16
IV.2. Protection de fonction.....	18
V. Spectroscopie d'absorption.....	20
V.1. Principe.....	20
V.2. Spectroscopie IR.....	22
V.3. Spectroscopie UV-visible.....	25
VI. Spectroscopie RMN.....	30
VII. Spectroscopie de masse.....	34
<b>CE QU'IL FAUT RETENIR</b> .....	<b>36</b>
<b>OBJECTIF BAC</b> .....	<b>37</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>37</b>
<b>ANIMATIONS</b> .....	<b>37</b>

# OBJECTIFS

---

## Restituer et mobiliser ses connaissances :

- Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique.
- Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.

## Rechercher, extraire et organiser l'information utile :

- Extraire et exploiter des informations sur :
  - l'utilisation de réactifs chimiosélectifs,
  - la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique,pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction.

## Réaliser, calculer, appliquer des consignes modéliser :

- Déterminer le sens de polarisation des liaisons en lien avec l'électronégativité (table fournie).
- Identifier un site donneur, un site accepteur d'électron.
- Pour une ou plusieurs étapes d'un mécanisme réactionnel donné, relier par une flèche courbe les sites donneur et accepteur en vue d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons.
- Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.
- Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.

## **Mettre en œuvre une démarche expérimentale :**

- Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole.
- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.

## **Raisonner :**

- Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, les quantités et les paramètres expérimentaux.
- Justifier le choix des techniques de synthèses et d'analyses utilisées.
- Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.
- Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.
- Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Identifier les protons équivalents.
- Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.

# INTRO

---



## Activité documentaire n°5 : La stratégie de synthèse



# COURS

---

## I. Différentes étapes d'une synthèse organique



### Activité expérimentale n°5 : Synthèse d'un principe actif



Pour obtenir une espèce chimique complexe, le chimiste part d'espèces simples ou disponibles dans le commerce. Il choisit la nature et l'ordre des transformations pour réaliser les modifications qu'il envisage tout en intégrant des critères de coûts, de sécurité et d'environnement.

**Le chimiste vise à réaliser une modification de la chaîne carbonée et/ou du(des) groupe(s) caractéristique(s) d'une molécule.**

Une fois la **stratégie de synthèse** élaborée, une synthèse organique se déroule en 3 étapes :



Le plus souvent, il faut **plusieurs réactions chimiques successives** pour obtenir le produit souhaité.

On appelle rendement de la synthèse le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue  $n_p$  et la quantité maximale théorique  $n_{max}$ .



Le rendement est toujours inférieur à 1, on ne récupère jamais la quantité maximale !!!

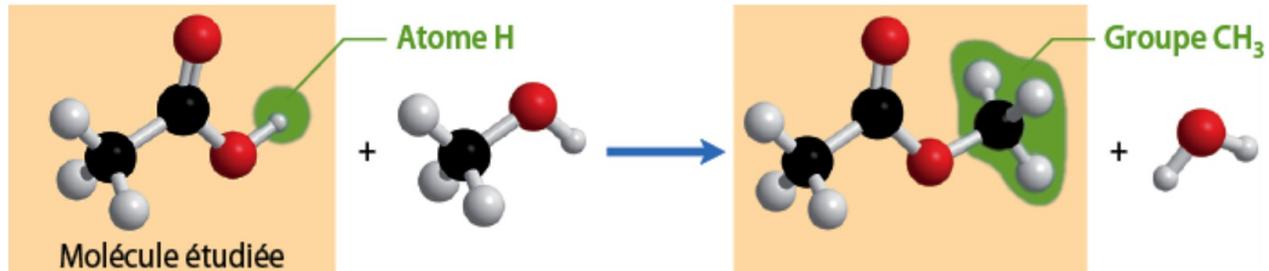


Exercices n°3, 4, 6, 10, 3 et 4 p.256, 257, 258 et 278 (chimie)

## II. Différentes catégories de réactions

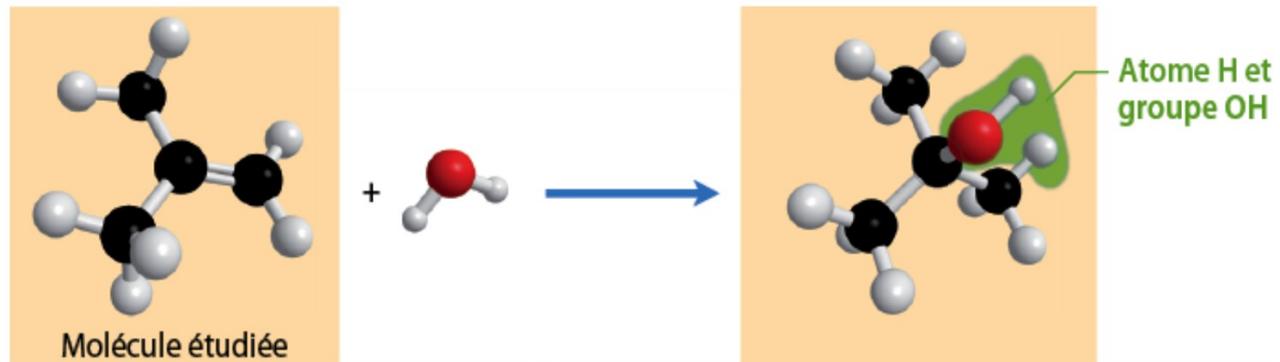
### II.1. Réactions de substitution

Au cours d'une réaction de substitution, un atome ou groupe d'atomes de la molécule étudiée est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes.



## II.2. Réactions d'addition

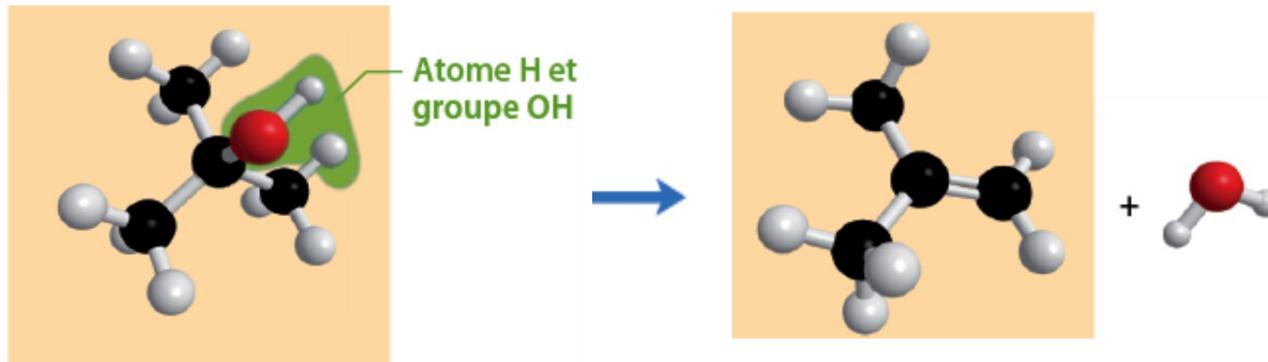
Au cours d'une réaction d'addition, des atomes ou groupes d'atomes se lient à la molécule étudiée sans que celle-ci ne perde d'atomes.



Dans le cas d'une réaction d'addition, la molécule étudiée (**réactif**) possède une **liaison double**.

## II.3. Réactions d'élimination

Au cours d'une réaction d'élimination, des atomes ou groupes d'atomes sont ôtés à la molécule étudiée sans que celle-ci ne gagne d'atomes.



Dans le cas d'une réaction d'élimination, la molécule obtenue (**produit**) possède une **liaison double**.

La réaction d'**élimination** est la **réaction inverse** de la réaction d'**addition**.



Exercices n°11, 12, 13, 15 et 27 p. p.280, 281 et 285 (chimie)

### III. Mécanismes réactionnels



#### Activité documentaire n°6 : Le mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel modélise le déroulement d'une réaction chimique à l'échelle moléculaire. Il décrit les étapes successives de rupture et de formation de liaisons au sein des molécules.



Un mécanisme réactionnels peut se dérouler en **une étape** lorsque les **liaisons se forment et se rompent simultanément** ou en **plusieurs étapes** lorsque les **liaisons se forment ou se rompent successivement**, avec l'apparition puis la disparition d'entités chimiques intermédiaires.

Un mouvement de doublets d'électrons de sites donneurs vers des sites accepteurs permet d'expliquer la formation ou la rupture de liaison.



Chaque étape réactionnelle du mécanisme se produit avec un seul mouvement ou le minimum de mouvements simultanés de doublets d'électrons.

Ces mouvements peuvent être expliqués par l'attraction électrostatique entre charges électriques entières dans les ions ou partielles dans les entités présentant des liaisons polarisées.

**Hydratation du propène en milieu acide :**



**Réaction d'estérification entre l'acide éthanoïque et le méthanol en milieu acide :**



**Exercices n°19, 20, 21, 22, 25 et 28 p.282, 283, 284 et 285 (chimie)**

## IV. Sélectivité d'une réaction



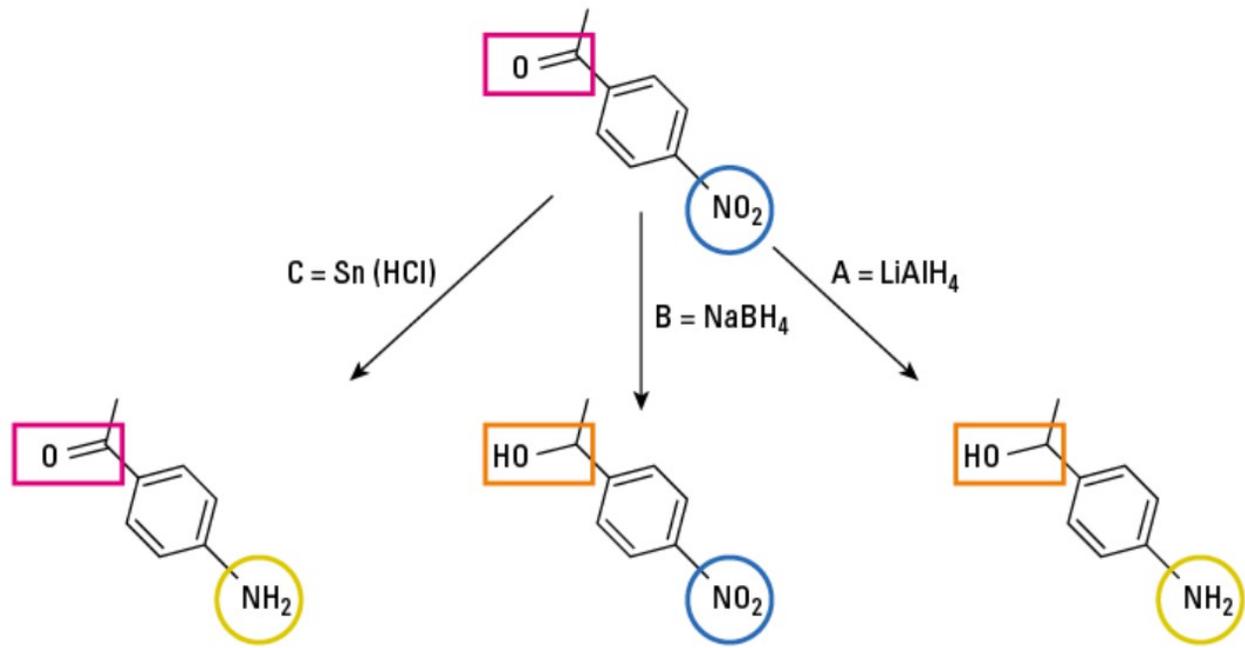
Résolution de problème n°2 :  
Synthèse d'un édulcorant

### IV.1. Chimiosélectivité

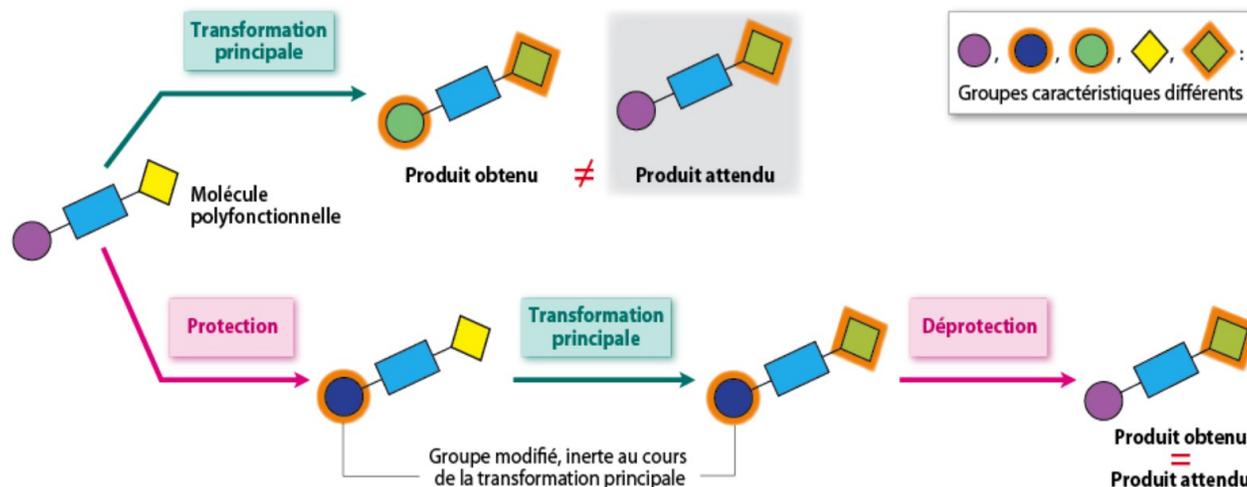
Un réactif chimiosélectif est une espèce chimique qui ne transforme, dans des conditions données, qu'un seul groupe ou type de groupe caractéristique de la molécule polyfonctionnelle avec laquelle il réagit.



Le **caractère chimiosélectif** ou **non** d'un réactif est donc à prendre en compte au cours de l'élaboration d'une **stratégie de synthèse**.

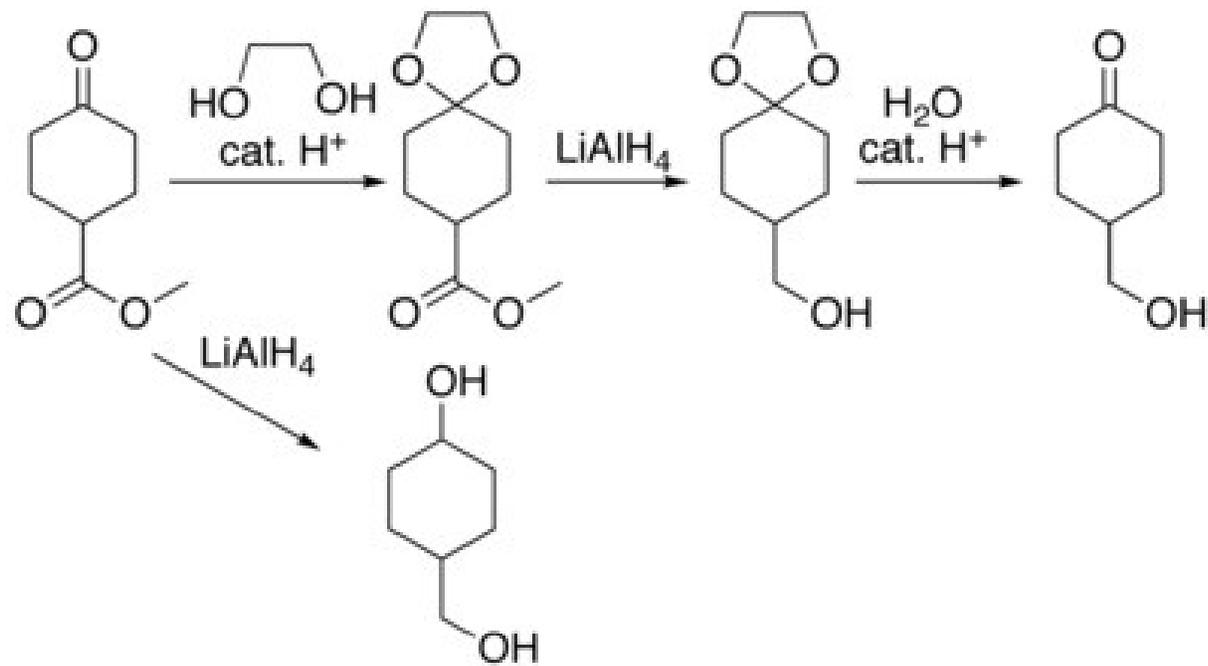


## IV.2. Protection de fonction



La plupart des synthèses organiques en plusieurs étapes nécessitent un nombre important d'étapes de **protection** et **déprotection**.

La multiplication de ces étapes engendre cependant des **difficultés**, des **coûts supplémentaires** et une **diminution du rendement final**.

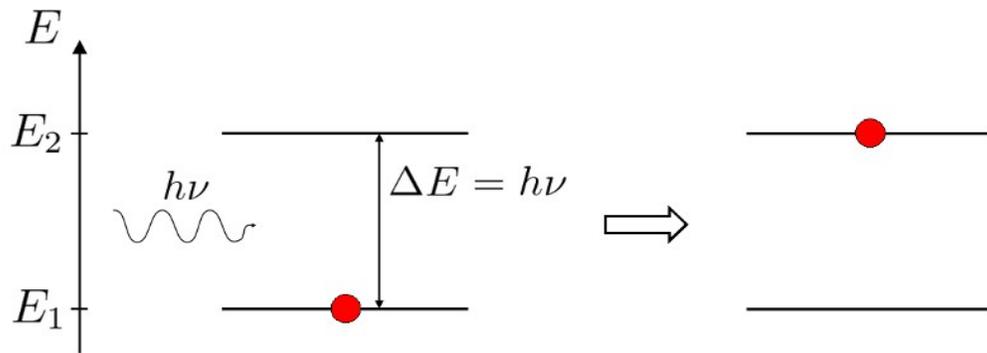


Exercices n°3, 4, 9, 10, 14 et 15 p.298, 299, 300, 301 et 302 (chimie)

## V. Spectroscopie d'absorption

### V.1. Principe

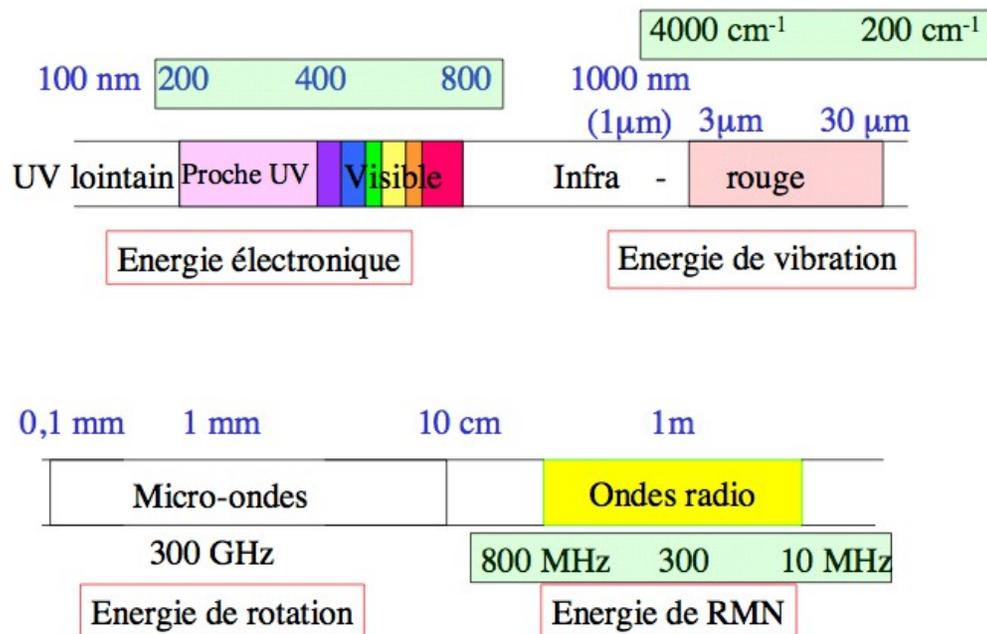
Une **onde électromagnétique** de fréquence  $\nu$  peut être **absorbée** par une molécule qui va ainsi **passer d'un niveau énergétique à un autre**. L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :



$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

La **spectroscopie** est une technique d'**analyse** de la **matière** basée sur l'étude de ses **interactions** avec des **radiations électromagnétiques**.

Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant les électrons formant les liaisons chimiques, les atomes impliqués dans les liaisons voire les noyaux atomiques eux-même.



*Domaines du spectre électromagnétique utilisé en chimie moléculaire*

## V.2. Spectroscopie IR



*Résolution de problème n°3 :  
Analyse de spectres IR et RMN*

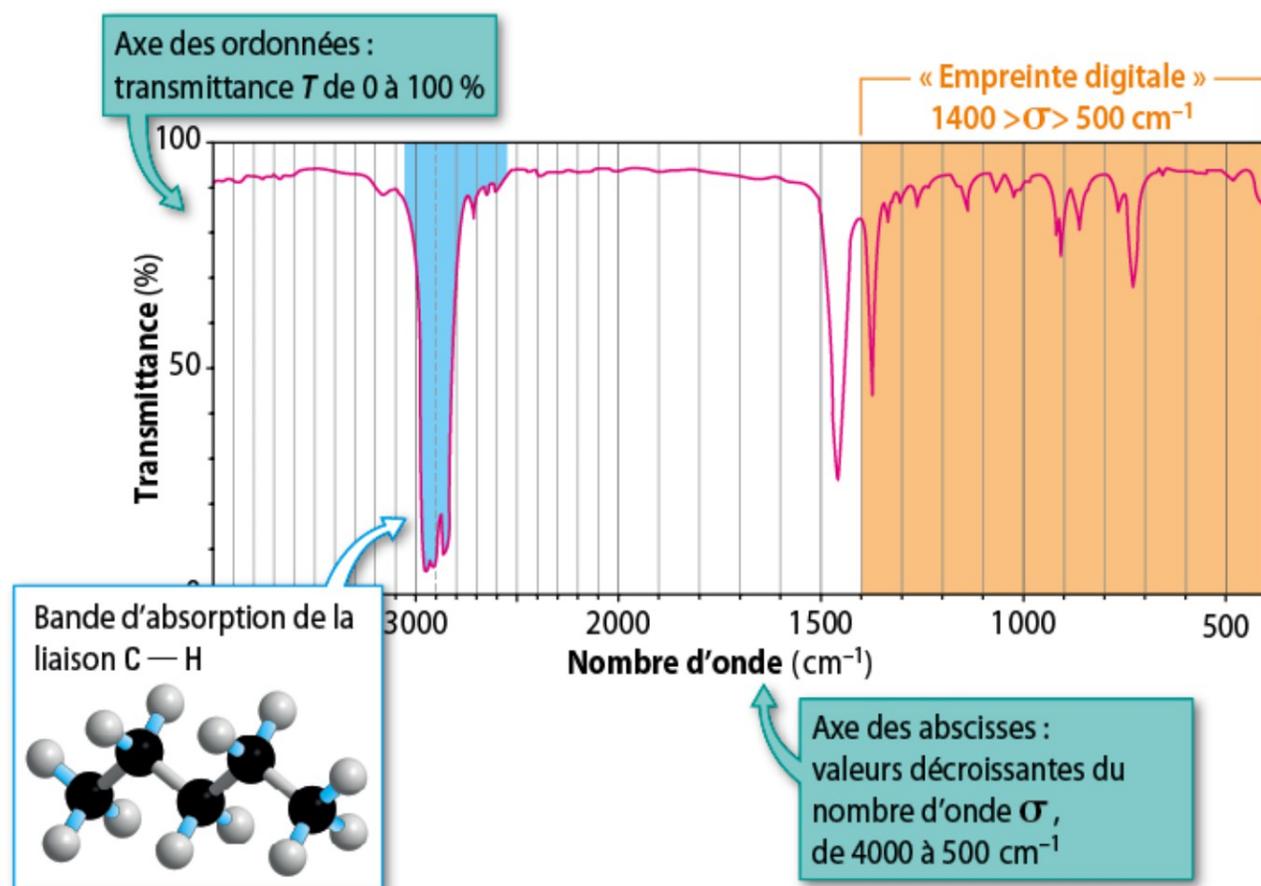
La spectroscopie infrarouge (IR) est l'étude de l'absorption des espèces organiques pour des rayonnements de longueurs d'onde comprises entre 800 et 1000 nm.)



Le **spectre IR** d'une espèce est le tracé de la **transmittance T** (en %) en fonction du **nombre d'onde  $\sigma$**  (en  $\text{cm}^{-1}$ ).



Plages de nombres d'ondes associés aux vibrations de différentes liaisons en IR

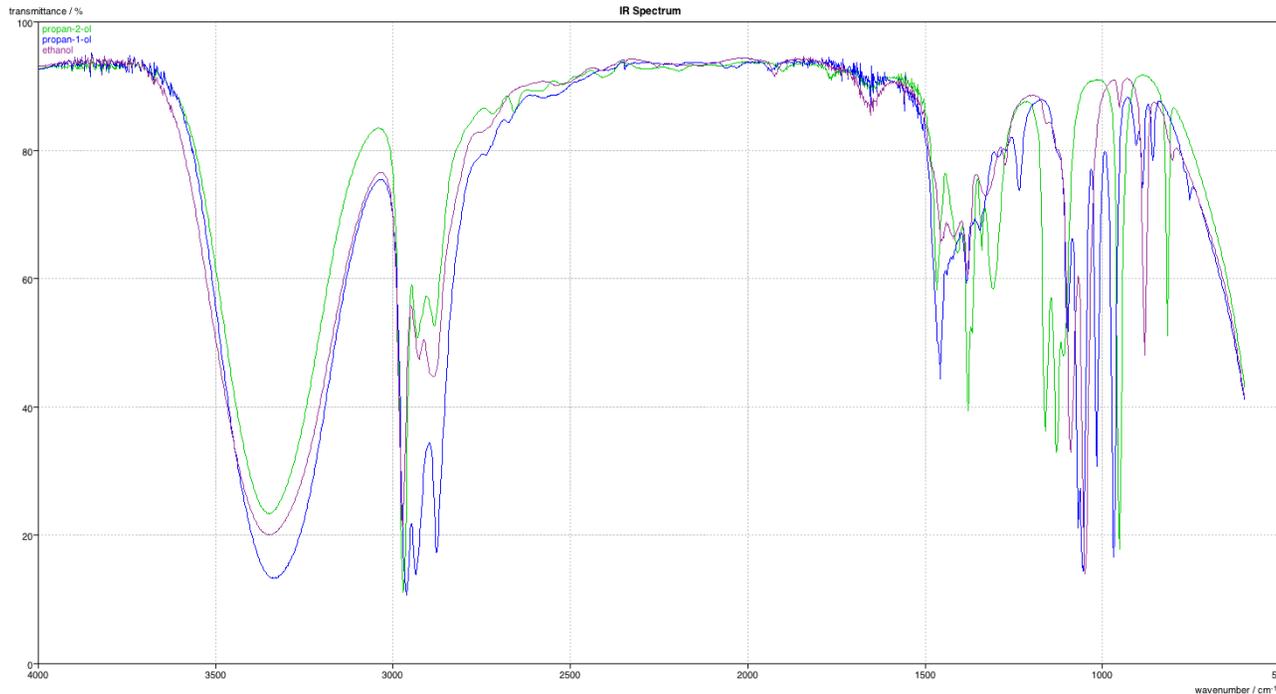


Spectre IR du pentane



L'étude du spectre entre 1300 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  permet d'identifier certaines liaisons et donc certains groupes caractéristiques présents dans la molécule.

La zone d'empreinte digitale permet, dans certain cas, de différencier deux molécules ayant les mêmes groupes caractéristiques.



*Spectre IR de l'éthanol, du propan-1-ol et du propan-2-ol*



**Exercices n°11, 12, 13, 24, 25 et 27 p.208, 209, 212 et 213 (chimie)**

### V.3. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-visible étudie l'absorption des radiations électromagnétiques par les espèces chimiques sur la gamme de longueurs d'onde comprise entre 200 et 1000 nm, qui couvre le proche UV, le domaine visible et le très proche infrarouge.

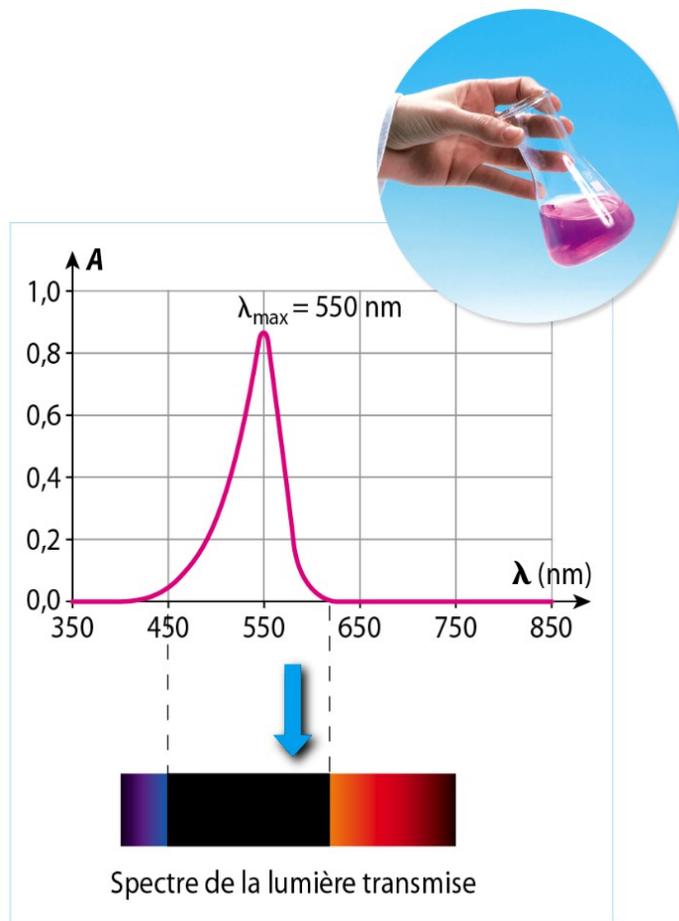


Une **espèce chimique** qui **absorbe** une partie des **radiations** du domaine **visible** (400-750 nm) est **colorée**.  
Le maximum d'absorption peut cependant être situé dans le proche infrarouge ou dans l'ultraviolet.

Une **espèce chimique** qui **n'absorbe aucune radiation** située dans le domaine de longueurs d'onde du **visible** est **incolore**.



Le spectre UV-visible de la solution contenant l'espèce étudiée est le tracé de l'absorbance **A** ou de la transmittance **T** en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm).

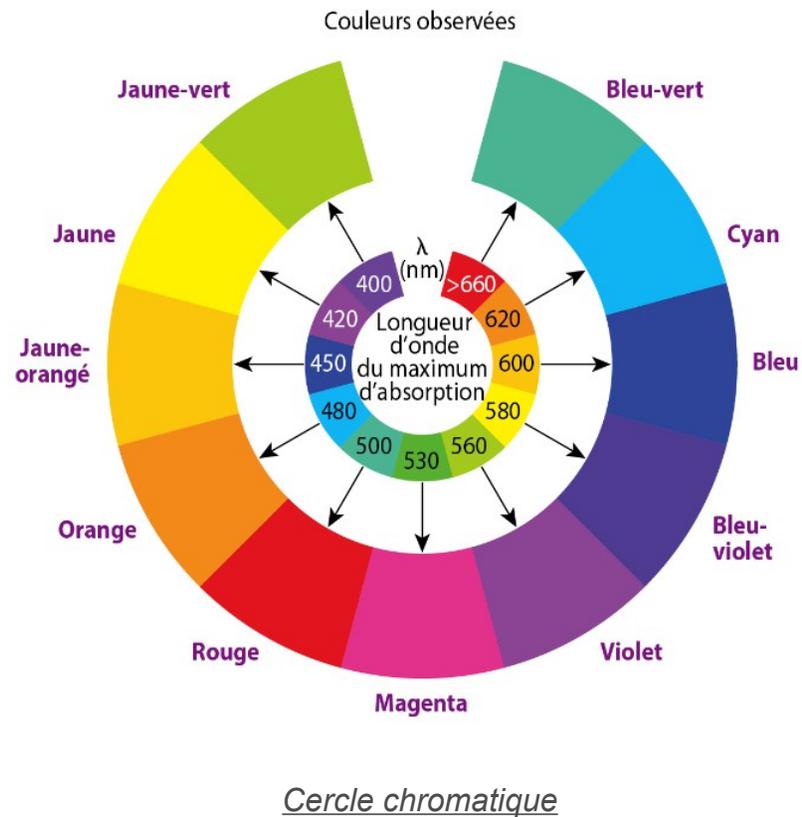


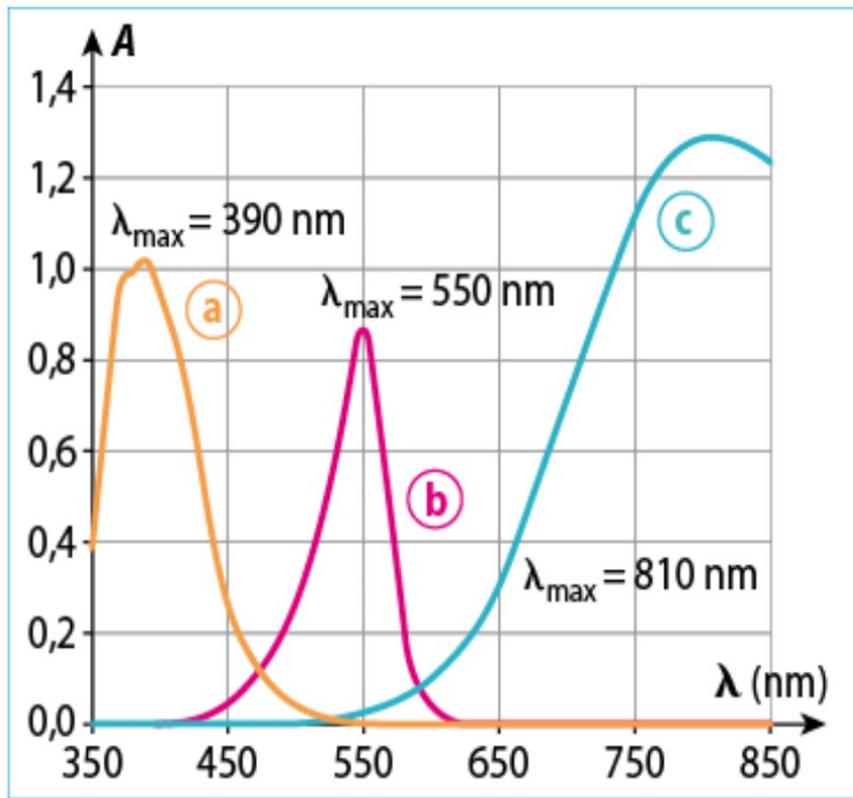
Spectre UV-visible et couleur d'une solution de phénolphtaléine



La **couleur** de la **solution**, ou **couleur perçue**, est la **couleur** dont le spectre est **complémentaire** du spectre des radiations absorbées.

Lorsque le **spectre UV-visible** d'une solution présente une **unique bande d'absorption** dans le visible, il est possible d'avoir une idée de la **couleur** de la **solution** à partir du **cercle chromatique**.





*Spectre UV-visible de 3 espèces chimiques en solution*

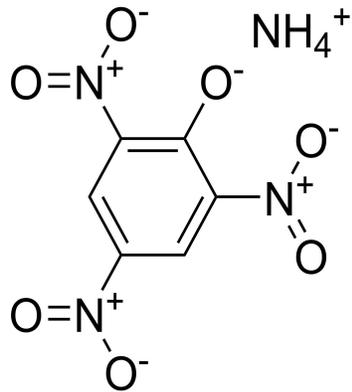
	Solution	Couleur
a	Picrate de sodium	
b	Phénolphtaléine (pH = 12)	
c	Sulfate de cuivre	



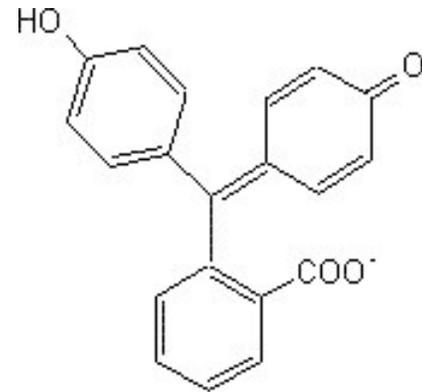
La plupart des **substances organiques colorées** comportent un grand nombre de **liaisons doubles conjuguées (groupes chromophores) successives**.

La présence de certains atomes ou groupes d'atomes (-OH, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>) et certains halogènes (Cl, Br, I) est susceptible de modifier le domaine de radiations absorbées par une espèce organique.

Ces groupes sont appelés **groupes auxochromes**.



*Ion picrate*



*Phénolphtaléine (forme basique)*



**Exercices n°4, 15, 16 et 18 p.181, 184 et 185 (chimie)**

## VI. Spectroscopie RMN



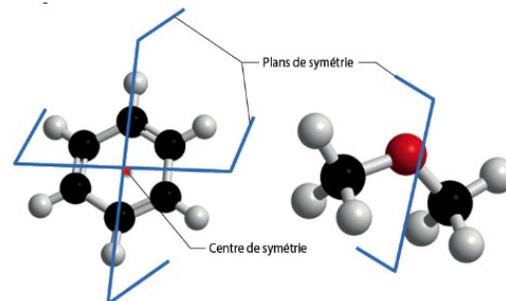
### Résolution de problème n°3 : Analyse de spectres IR et RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire étudie l'absorption des radiations électromagnétiques des noyaux d'hydrogènes d'une espèce chimique soumise à un champ magnétique.

Les fréquences absorbées sont caractéristiques de ces noyaux et dépendent de leurs environnements.

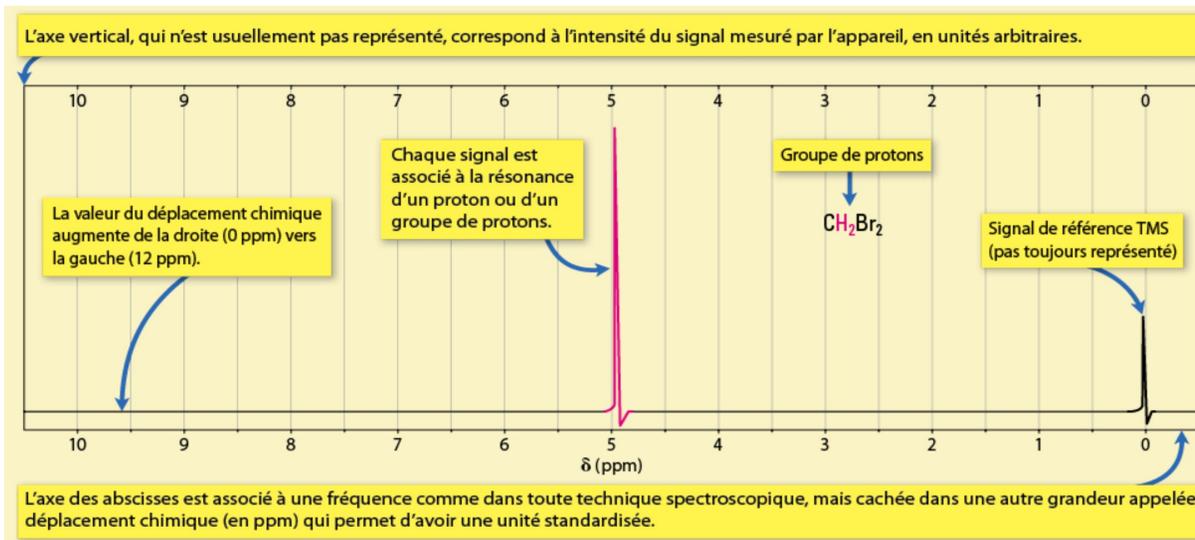


Certains **noyaux d'hydrogènes** sont **équivalents** d'un point de vu chimique (environnement identique) et vont donc **résonner** à la **même fréquence**.

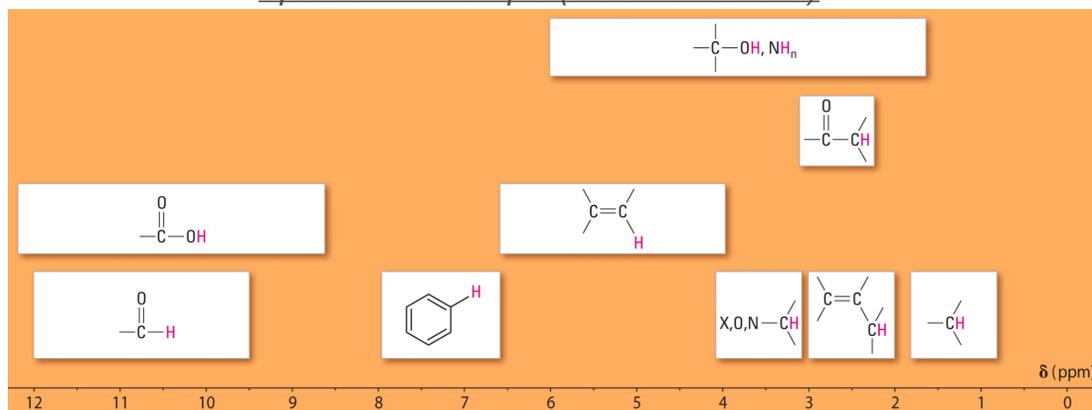




Le spectre RMN de l'espèce étudiée est le tracé de l'intensité du signal (unité arbitraire) en fonction de la fréquence de résonance transformée en déplacement chimique (en ppm).



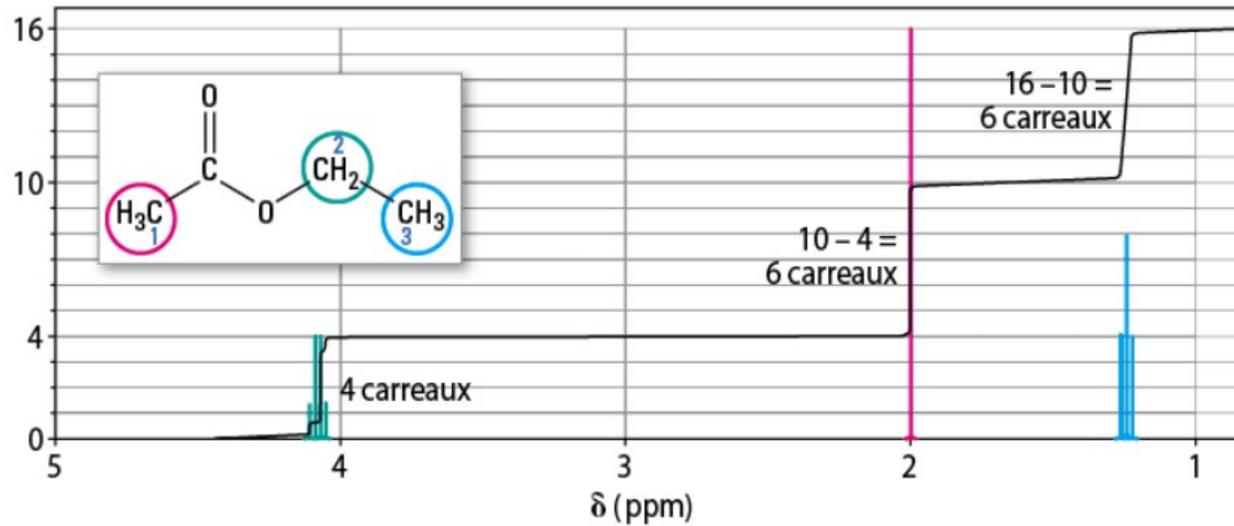
*Spectre RMN simple (dibromométhane)*



*Gamme de déplacements chimiques pour les principaux groupes caractéristiques*



La **proximité d'atomes d'hydrogène** influence l'allure du signal d'un noyau donné en provoquant l'**apparition de plusieurs pics** à l'intérieur d'un même signal (multiplicité).



*Spectre RMN de l'éthanoate d'éthyle*



**Exercices n°3, 4, 5, 6, 11, 12, 18, 23, 24, 27 et 28**  
**p.230, 231, 233, 235, 236 et 237 (chimie)**



L'étude du **spectre RMN** d'une espèce chimique organique permet donc la **détermination** de sa **structure**.

La RMN est aussi utilisée dans le domaine médicale (IRM) et s'étend à d'autres noyaux que celui de l'hydrogène, tel que le phosphore ou le carbone 13.



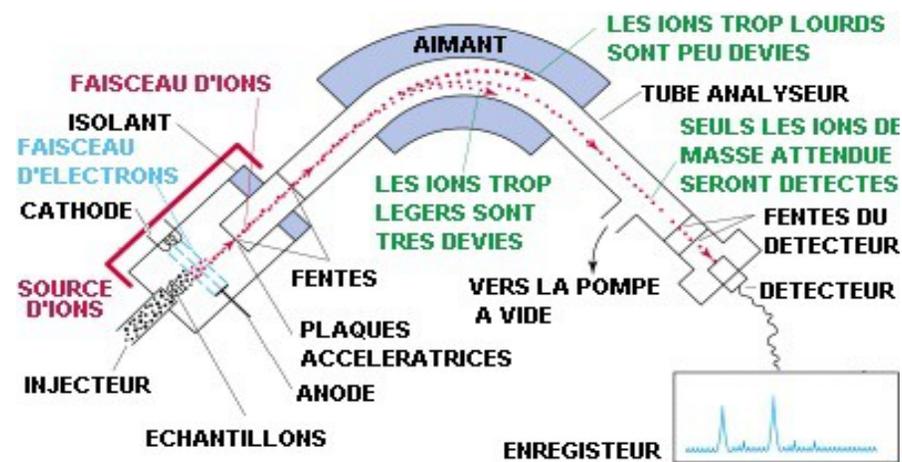
IRM de l'abdomen

## VII. Spectroscopie de masse

Malgré son nom, la **spectrométrie de masse** est une technique d'analyse moléculaire qui n'a rien à voir avec les techniques précédentes et **ne met pas en jeu** une **interaction rayonnement-matière**.

Elle permet de déterminer facilement la **masse molaire moléculaire** d'une espèce chimique et par la suite sa **formule brute**. Elle peut également donner des informations sur sa structure.

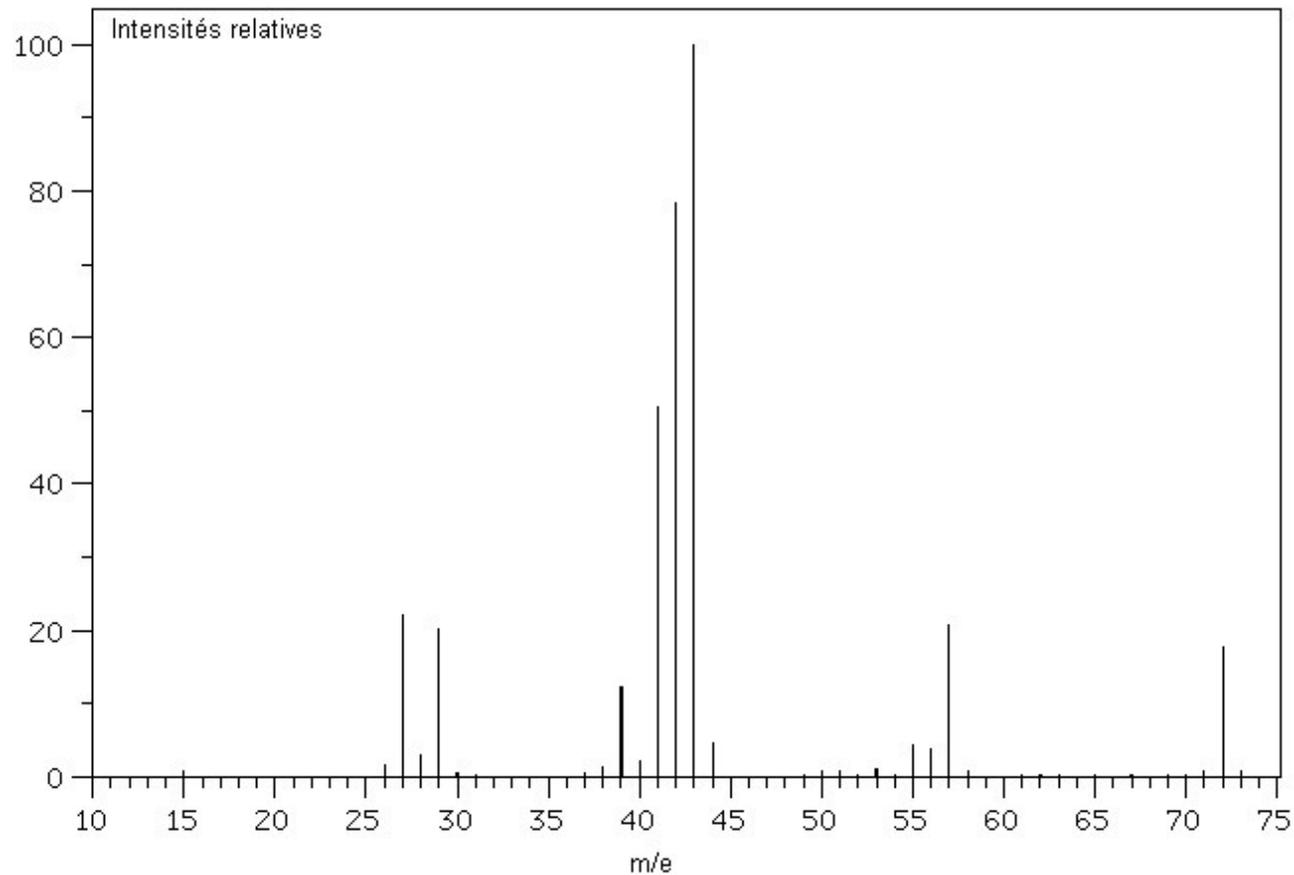
Le principe est de soumettre l'espèce à étudier à un **bombardement d'électrons**. Certaines molécules éjectent un électron et d'autres peuvent se fragmenter par rupture de certaines liaisons.



*Principe d'un spectromètre de masse.*

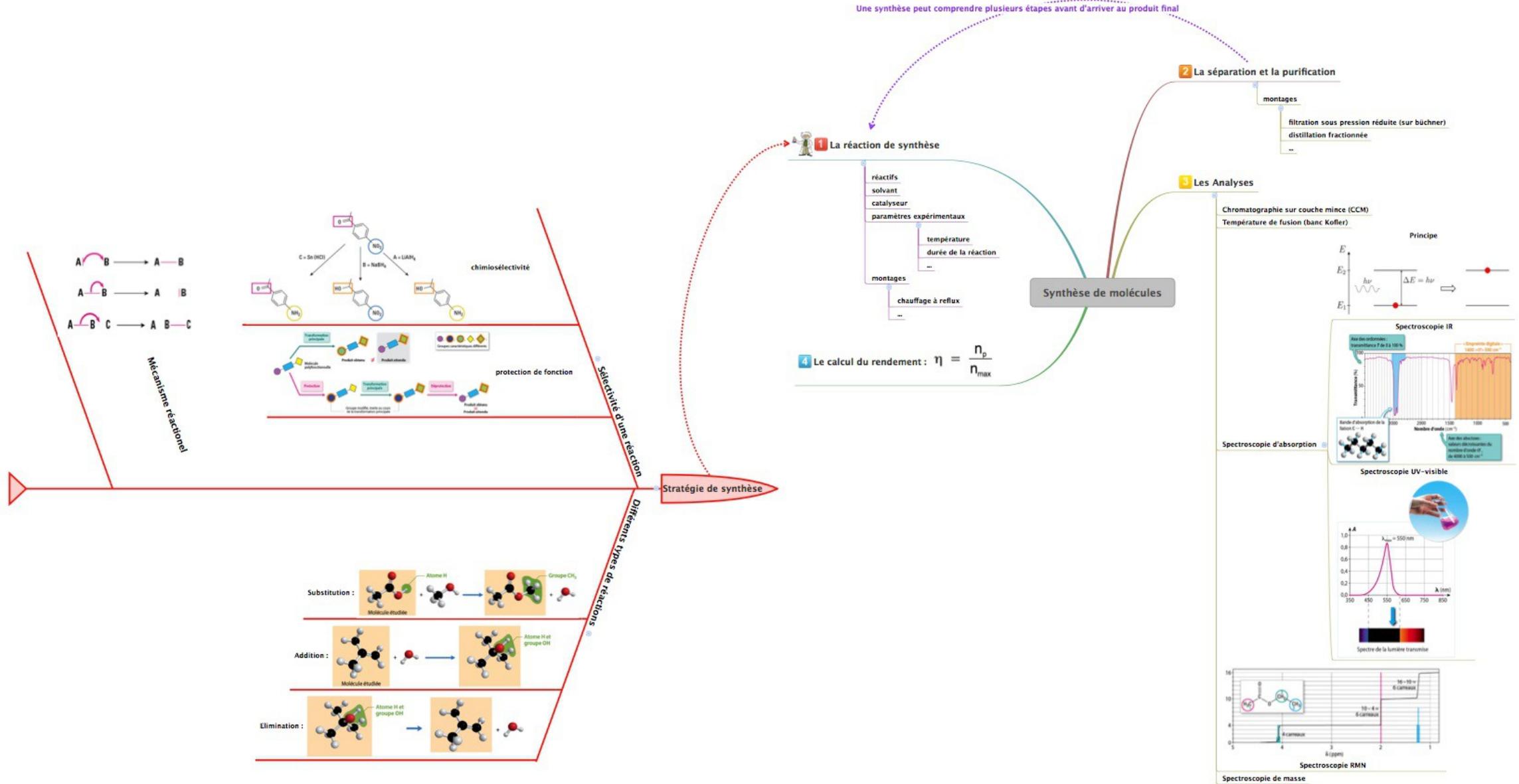


Le **spectre de masse** de l'espèce étudiée est le tracé de l'**intensité relative** (100% pour l'ion moléculaire le plus abondant) **en fonction du rapport m/e** (masse sur charge de l'ion moléculaire).



Spectre de masse du pentane.

# CE QU'IL FAUT RETENIR



# OBJECTIF BAC...

---

## Exercices du livre :

- . Exercice n°28 p.191
- . Exercices n°29, 30, 31 et 32 p.214, 215, 216 et 217
- . Exercices n°29, 30, 31 et 32 p.238, 239, 240 et 241
- . Exercices n°30, 31 et 32 p.286, 287 et 288
- . Exercices n°17, 18 et 19 p.304, 305 et 306

# BIBLIOGRAPHIE

---

- . BELIN, chimie Term S

# ANIMATIONS

---

- . <http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>